



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DERIVADOS  
DO ÁCIDO 2-HIDROXIFENILACÉTICO E DO ÁCIDO 2-  
HIDROXIBENZÓICO**

**HEDEN DA COSTA E SILVA ALVES**

Uberlândia – MG

2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DERIVADOS  
DO ÁCIDO 2 – HIDROXIFENILACÉTICO E DO ÁCIDO 2 –  
HIDROXIBENZÓICO**

**HEDEN DA COSTA E SILVA ALVES**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química  
do Instituto de Química da Universidade  
Federal de Uberlândia, como requisito  
para a obtenção do título de MESTRE EM  
QUÍMICA.

***Orientação: Prof. Dr. João Marcos Madurro***

***Co-Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Graci Brito-Madurro***

Uberlândia – MG

2014



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em  
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 186/PPQUI.

DATA: 28/02/2014

DISCENTE: Heden da Costa e Silva Alves

MATRÍCULA: 11022QMI005

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese e caracterização de polímeros derivados do ácido 2-hidroxifenilacético e do ácido 2-hidroxibenzoico.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Novos materiais para imobilização de biomoléculas: preparação, caracterização e aplicações em biosensores e biocélulas a combustível.

Às treze horas e trinta minutos do dia vinte e oito de fevereiro do ano dois mil e quatorze, no Auditório 50-C, Bloco 50, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Arnaldo César Pereira, da Universidade Federal de São João Del Rei, Rosana Maria Nascimento de Assunção e João Marcos Madurro, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será O MELO.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 10 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Arnaldo César Pereira  
UFSJ

Profª Dra. Rosana Mª N. de Assunção  
IQUFU

  
Orientador(a): Prof. Dr. João Marcos Madurro – IQUFU

## **Dedico**

*A Jesus Cristo, Senhor e Salvador da minha vida e  
minha alma.*

*...e a todos aqueles que apoiaram de alguma forma esse trabalho.*

## **Agradecimentos**

*Agradeço a Deus não somente pelo milagre da vida que me foi concedido, mas por me guiar, guardar e suprir todas minhas necessidades durante essa longa e árdua caminhada, também por me considerar seu filho através do sacrifício de Jesus Cristo, e pela oportunidade de viver para glorificar e exaltar Seu nome.*

*Agradeço a minha família, minha mãe Celma, meu pai José Dorival e ao meu irmão Hermes, que sempre me apoiaram e estiveram do meu lado em todos os momentos da minha vida.*

*Agradeço a minha segunda família que se encontra na igreja Metodista Wesleyana de Uberlândia sede, aos amigos e irmãos que lá se encontram, onde servimos ao Deus altíssimo em comunhão.*

*Aos meus orientadores João Marcos e Ana Graci, pelo companheirismo, incentivos e auxílios, por tornarem este período um momento de tranquilidade, condição primordial para o desenvolvimento de um trabalho de qualidade e pela compreensão durante momentos que estive ausente.*

*Ao meu amigo e companheiro de trabalho Lucas Ferreira de Paula, que me auxiliou no aprendizado e no meu crescimento como pesquisador e como químico.*

*A família LAFIP e agregados, Diego, Sabrina, Lara, Miquéias, Pâmela, Lucas F, Ronald, Deusmaque, Luciano, Ana Cristina, Leandro, Alberth, Erick, José Flauzino, Vinícius, Renata, Richard, Marina, Drielly, Bruno, Heliane, Lívia, Lídia, Jusara, Rodrigo, Rafael Wilson e Hudson. Pelo excelente ambiente de trabalho e momentos de descontração.*

*À amiga Mayta Peixoto, secretária do Programa de Pós-Graduação em Química, pela paciência, colaboração e grande demonstração de amizade;*

*Aos membros da Banca pelo aceite na participação e as valiosas contribuições no aprimoramento deste trabalho;*

*Ao CNPq e FAPEMIG pelo fomento à pesquisa e a CAPES pela bolsa.*

*As pessoas podem fazer seus planos porem, é o Senhor Deus  
quem dá a ultima palavra*  
***Provérbios 16:1***

# Índice

AGRADECIMENTOS.....	V
ÍNDICE.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABELAS .....	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. POLÍMEROS.....	1
1.2. TIPOS DE POLIMERIZAÇÃO DE REAÇÃO EM CADEIA.....	6
1.2.1. <i>Polimerização radicalar</i> .....	7
1.2.2. <i>Polimerização iônica</i> .....	8
1.2.3. <i>Polimerização com catalisador de Ziegler-Natta</i> .....	9
1.3. POLÍMEROS CONDUTORES.....	11
1.4. ELETROPOLIMERIZAÇÃO.....	13
1.5. MONÔMEROS UTILIZADOS.....	14
2. OBJETIVOS.....	15
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	15
3.1. SOLUÇÕES UTILIZADAS:.....	15
3.2. POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÁCIDO 2-HIDROXIBENZÓICO.....	16
3.3. POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÁCIDO 2-HIDROXIFENILACÉTICO.....	17
3.4. MATERIAIS PARA OS ESTUDOS ELETROQUÍMICOS.....	18
3.4.1. <i>Eletrodos utilizados</i> .....	18
3.4.1.1. <i>Preparação do eletrodo de trabalho de disco de grafite</i> .....	18
3.4.1.2. <i>Preparação do eletrodo de referência</i> .....	19
3.4.1.3. <i>Eletrodos auxiliares utilizados</i> .....	20
3.5. ENSAIOS DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO.....	20
3.5.1. <i>Eletropolimerização do ácido 2-hidroxibenzóico ou ácido 2-hidroxifenilacético</i> .....	21
3.6. PROCEDIMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	22
3.6.1. <i>Procedimento Para análise espectroscópica na região do infravermelho</i> .....	22
3.6.2. <i>Procedimento Para análise espectroscópica na região do Uv e do visível</i> .....	22

3.6.3.	<i>Procedimento para análise de difração de raios-X.....</i>	22
3.6.4.	<i>Procedimento para análises térmicas. ....</i>	23
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES. ....</b>	23
4.1.	<b>CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2- HIDROXIFENILACÉTICO. ....</b>	23
4.1.1.	<i>Eletrodeposição do ácido 2-hidroxifenilacético.....</i>	23
4.1.2.	<i>Estudo de troca iônica do poli(ácido 2-hidroxifenilacético).....</i>	25
4.1.3.	<i>Análise espectroscópica de infravermelho do poli (ácido 2-hidroxifenilacético) formado eletroquimicamente. ....</i>	28
4.1.4.	<i>Estudo da reação química de polimerização do ácido 2-hidroxifenilacético.....</i>	30
4.1.4.1.	<i>Análise espectroscópica na região do infravermelho com transformada de Fourier do poli ácido 2- hidroxifenilacético produzido quimicamente. ....</i>	30
4.1.4.2.	<i>Proposta de mecanismo de polimerização química para o ácido 2–hidroxifenilacético. ....</i>	31
4.1.4.3.	<i>Análises por difração de raios x.....</i>	34
4.1.4.4.	<i>Análise espectroscópica na região do Uv-visível do ácido 2-hidroxifenilacético e do polímero sintetizado quimicamente. ....</i>	36
4.1.4.5.	<i>Análise termogravimétrica do ácido 2-hidroxifenilacético e o produto de sua polimerização química. ....</i>	37
4.2.	<b>CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2- HIDROXIBENZÓICO. ....</b>	39
4.2.1.	<i>Eletro deposição do ácido 2- hidroxibenzóico. ....</i>	39
4.2.1.1.	<i>Estudo de troca iônica do poli(ácido 2-hidroxibenzóico) produzido eletroquimicamente.....</i>	41
4.2.2.	<i>Análise espectroscópica de infravermelho do poli (ácido 2-hidroxibenzóico) formado eletroquimicamente.....</i>	43
4.2.3.	<i>Estudo da reação química de polimerização do ácido 2-hidroxibenzóico. ....</i>	45
4.2.3.1.	<i>Análise na região do infravermelho do ácido 2 –hidroxibenzóico e o produto de sua polimerização química. ....</i>	46
4.2.3.2.	<i>Proposta de mecanismo de polimerização do ácido 2 - hidroxibenzóico.....</i>	47
4.2.3.3.	<i>Análises por difração de raios X. ....</i>	50
4.2.3.4.	<i>Análise espectroscópica na região do Uv-visível do ácido 2-hidroxibenzóico e do polímero sintetizado quimicamente. ....</i>	51
4.2.3.5.	<i>Análise termogravimétrica do ácido 2-hidroxibenzóico e o polímero derivado de sua reação química. ....</i>	52
4.2.3.6.	<i>Avaliação do perfil eletroquímico dos polímeros derivados do ácido 2 hidroxibenzóico. ....</i>	54



5.	CONCLUSÕES. ....	55
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

## Índice de figuras

FIGURA 1 – EXEMPLOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS E SUAS APLICAÇÕES ( <i>ELABORADA PELO AUTOR</i> ). .....	2
FIGURA 2 – EXEMPLOS DE POLÍMEROS INORGÂNICOS E SUAS APLICAÇÕES ( <i>ELABORADA PELO AUTOR</i> ). .....	2
FIGURA 3 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO NYLON ( <i>ELABORADA PELO AUTOR</i> ). .....	3
FIGURA 4 – TIPOS DE MOLÉCULAS POLIMÉRICAS: A) LINEAR; B) RAMIFICADO; C) COM RAMIFICAÇÕES EM ESTRELA; D) ESCALAR; E) GRAFTIZADO OU ENXERTADO; F) SEMI ESCALAR; G) COM LIGAÇÕES CRUZADAS OU RETICULADO (MANO, 1999). .....	4
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DE FORMAÇÃO DE COPOLÍMEROS E HOMOPOLÍMEROS ( <i>ELABORADA PELO AUTOR</i> ). .....	5
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DA CLASSIFICAÇÃO DE DISPOSIÇÃO DE COPOLÍMEROS ( <i>ELABORADA PELO AUTOR</i> ). .....	6
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO ( <i>ELABORADA PELO AUTOR</i> ). .....	6
FIGURA 8 – MECANISMO DE UMA POLIMERIZAÇÃO CATIONICA .....	8
FIGURA 9 – PRIMEIRA ETAPA DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA DO ESTIRENO .....	8
FIGURA 10 – SEGUNDA ETAPA DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA DO ESTIRENO .....	9
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO FORMADO PELA SOBREPOSIÇÃO DOS ELÉTRONS $\pi$ DO PROPILENO NO ORBITAL LIVRE DO TITÂNIO (ZIEGLER-NATTA VINYL POLYMERIZATION, 2005). .....	9
FIGURA 12 – MECANISMO DE REARRANJO ESTRUTURAL DO COMPLEXO ORGANOMETÁLICO (ZIEGLER-NATTA VINYL POLYMERIZATION, 2005). .....	10
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO DA ETAPA DE PROPAGAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO DO PROPILENO (ZIEGLER-NATTA VINYL POLYMERIZATION, 2005). .....	10
FIGURA 14 – ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES (FAEZ R. <i>ET AL.</i> , 2000). .....	12
FIGURA 15 – ESTRUTURA DOS MONÔMEROS, (I) ÁCIDO 2-HIDROXIFENILACÉTICO E (II) ÁCIDO 2-HIDROXIBENZÓICO. ....	14
FIGURA 16 – ELETRODOS DE TRABALHO UTILIZADOS: (A) ELETRODO DE DISCO DE GRAFITE, (B) ELETRODO DE BARRA DE GRAFITE. ....	19
FIGURA 17 – ELETRODO DE REFERÊNCIA AG/AGCL UTILIZADOS .....	20
FIGURA 18 – ELETRODO AUXILIARES UTILIZADOS (DA ESQUERDA PARA A DIREITA): ELETRODO DE PLACA DE PLATINA E TELA DE AÇO INOXIDÁVEL. ....	20
FIGURA 19 – CÉLULAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS: (A) CÉLULA ELETROQUÍMICA DE TRÊS COMPARTIMENTOS E (B) CÉLULA ELETROQUÍMICA UTILIZADA PARA PRODUÇÃO DE MAIORES QUANTIDADES DO POLÍMERO ELETROGERADO. ....	21
FIGURA 20 – 100 VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE ELETRODO DE GRAFITE CONTENDO ÁCIDO 2-HIDROXIFENILACÉTICO $2,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO PERCLÓRICO $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 0,30; $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....	24

FIGURA 21 – VOLTAMETRIA CÍCLICA DE ELETRODO DE GRAFITE, EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO PERCLÓRICO pH 0,30 , (-) ANTES E (--) DEPOIS DA MODIFICAÇÃO COM POLI(ÁCIDO 2-HIDROXIFENILACÉTICO). .....	25
FIGURA 22 – VOLTAMETRIA CÍCLICA DE ELETRODO DE GRAFITE, EM SOLUÇÃO DE FERRICIANETO DE POTÁSSIO/FERROCIANETO DE POTÁSSIO COM CLORETO DE POTÁSSIO pH 7,0 , (-) ANTES E (--) DEPOIS DA MODIFICAÇÃO COM POLI(ÁCIDO 2-HIDROXIFENILACÉTICO). .....	26
FIGURA 23 – VOLTAMETRIA CÍCLICA DE ELETRODO DE GRAFITE, EM SOLUÇÃO DE CLORETO DE HEXAAMINRUTÊNIO (II) COM CLORETO DE POTÁSSIO pH 7,0 , A $100\text{mV s}^{-1}$ , (-) ANTES E (--) DEPOIS DA MODIFICAÇÃO COM POLI(ÁCIDO 2-HIDROXIFENILACÉTICO). .....	27
FIGURA 24 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDOS EM PASTILHA DE KBr PARA O (A) ÁCIDO 2 HIDROXIFENILACÉTICO E (B) O PRODUTO DA ELETOOXIDAÇÃO DO ÁCIDO 2 HIDROXIFENILACÉTICO. ....	28
FIGURA 25 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDOS EM PASTILHA DE KBr PARA O (A) ÁCIDO 2 HIDROXIFENILACÉTICO E (B) O PRODUTO DA POLIMERIZAÇÃO POR VIA QUÍMICA. ....	31
FIGURA 26 – ETAPA 1 DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2–HIDROXIFENILACÉTICO. ....	32
FIGURA 27 – ETAPA 2 DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2 – HIDROXIFENILACÉTICO. ....	32
FIGURA 28 – ETAPA 3 DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2 – HIDROXIFENILACÉTICO. ....	33
FIGURA 29– ETAPA 4 DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2 – HIDROXIFENILACÉTICO. ....	33
FIGURA 30– ETAPA 5 DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2 – HIDROXIFENILACÉTICO. ....	34
FIGURA 31 – DIFRATOGRAMAS DO (A) MONÔMERO (ÁCIDO 2- HIDROXIFENILACÉTICO) E DO (B) POLÍMERO OBTIDO PELA REAÇÃO QUÍMICA. ....	35
FIGURA 32 – ESPECTROS NO ULTRAVIOLETA AO VISÍVEL DO ÁCIDO 2-HIDROXIFENILACÉTICO E DE SEU POLÍMERO DERIVADO DISSOLVIDOS EM ETILENOGLICOL. ....	36
FIGURA 33 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS COMPARATIVAS DO MONÔMERO (ÁCIDO 2- HIDROXIFENILACÉTICO) E DO POLÍMERO RESULTANTE DA REAÇÃO QUÍMICA DE POLIMERIZAÇÃO. ....	37
FIGURA 34 – CURVAS DA ANÁLISE DIFERENCIAL TÉRMICA COMPARATIVA DO MONÔMERO (ÁCIDO 2- HIDROXIFENILACÉTICO) E DO POLÍMERO RESULTANTE DA REAÇÃO QUÍMICA DE POLIMERIZAÇÃO. ....	38
FIGURA 35 – 100 VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE ELETRODO DE GRAFITE CONTENDO ÁCIDO 2- HIDROXIBENZÓICO $2,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO PERCLÓRICO $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 0,30; $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....	39
FIGURA 36– VOLTAMETRIA CÍCLICA DE ELETRODO DE GRAFITE, EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO PERCLÓRICO, (-) ANTES E (--) DEPOIS DA MODIFICAÇÃO COM POLI(ÁCIDO 2-HIDROXIBENZÓICO). ....	40
FIGURA 37– VOLTAMETRIA CÍCLICA DE UM ELETRODO DE GRAFITE, EM SOLUÇÃO DE FERRICIANETO DE POTÁSSIO/FERROCIANETO DE POTÁSSIO, (-) ANTES E (--) DEPOIS DA MODIFICAÇÃO COM POLI (ÁCIDO 2- HIDROXIBENZÓICO). ....	41
FIGURA 38– VOLTAMETRIA CÍCLICA DE ELETRODO DE GRAFITE, EM SOLUÇÃO DE CLORETO DE HEXAAMINRUTÊNIO (II) A $100\text{mV s}^{-1}$ , (-) ANTES E (--) DEPOIS DA MODIFICAÇÃO COM POLI(ÁCIDO 2- HIDROXIBENZÓICO). ....	42
FIGURA 39 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDOS EM PASTILHA DE KBr PARA O (A) ÁCIDO 2- HIDROXIBENZÓICO E (B) O PRODUTO DA ELETOOXIDAÇÃO DO ÁCIDO 2-HIDROXIBENZÓICO. ....	44

FIGURA 40 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDOS A PARTIR DE PASTILHAS DE KBr (A) DO ÁCIDO 2-HIDROXIBENZÓICO E (B) DO PRODUTO DA POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÁCIDO 2-HIDROXIBENZÓICO.....	46
FIGURA 41 – ETAPA 1 DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2 – HIDROXIBENZÓICO. ....	47
FIGURA 42– ETAPA 2 DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2 – HIDROXIBENZÓICO. ....	48
FIGURA 43– ETAPA 3 DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2 – HIDROXIBENZÓICO. ....	48
FIGURA 44– ETAPA 4 DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2 – HIDROXIBENZÓICO .....	48
FIGURA 45 – ETAPA 5 DO MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 2 – HIDROXIBENZÓICO. ....	49
FIGURA 46– DIFRATOGRAMAS DO(A) MONÔMERO (ÁCIDO 2- HIDROXIBENZÓICO) E DO(B) POLÍMERO OBTIDO PELA REAÇÃO QUÍMICA.....	50
FIGURA 47 – ESPECTROS NO ULTRAVIOLETA AO VISÍVEL DO ÁCIDO 2-HIDROXIBENZÓICO E DE SEU POLÍMERO DERIVADO DISSOLVIDOS EM ETILENOGLICOL. ....	51
FIGURA 48 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO MONÔMERO (ÁCIDO 2- HIDROXIBENZÓICO) E DO POLÍMERO RESULTANTE DA REAÇÃO QUÍMICA DE POLIMERIZAÇÃO. ....	52
FIGURA 49 – CURVAS DA ANÁLISE DIFERENCIAL TÉRMICA DO MONÔMERO (ÁCIDO 2- HIDROXIBENZÓICO) E DO POLÍMERO RESULTANTE DA REAÇÃO QUÍMICA DE POLIMERIZAÇÃO. ....	53
FIGURA 50 – PERFIL ELETROQUÍMICO DO POLI ÁCIDO 2 HIDROXIBENZÓICO EM $\text{HClO}_4$ 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	54

## Índice de tabelas

TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS. ....	6
TABELA 2 – MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA CONSTRUÇÃO E PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE GRAFITE.....	18
TABELA 3 – MATERIAIS UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO DO ELETRODO DE REFERÊNCIA.....	19
TABELA 4 – PICOS E BANDAS ENCONTRADOS NO ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, PARA O ÁCIDO 2 – HIDROXIFENILACÉTICO E O POLÍMERO ELETROGERADO. ....	29
TABELA 5 – PICOS E BANDAS ENCONTRADOS NO ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, PARA O ÁCIDO 2 – HIDROXIFENILACÉTICO E O POLÍMERO SINTETIZADO VIA OXIDAÇÃO QUÍMICA.....	31
TABELA 6 – PICOS E BANDAS ENCONTRADOS NO ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, PARA O ÁCIDO 2 – HIDROXIBENZÓICO E O POLÍMERO ELETROGERADO.....	45
TABELA 7 – PICOS E BANDAS ENCONTRADOS NO ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, PARA O ÁCIDO 2 – HIDROXIBENZÓICO E O POLÍMERO SINTETIZADO VIA OXIDAÇÃO QUÍMICA. ....	47

## Resumo

Polímeros condutores apresentam dupla ligação conjugada em sua estrutura, tendo uma grande variedade de aplicações como, biossensores, sensores, dispositivos eletrocromicos e baterias. Neste trabalho foram sintetizados polímeros derivados do ácido 2-hidroxibenzóico (2-HBA) e do ácido 2-hidroxifenilacético (2-HFA) por via química e eletroquímica. Através da polimerização química foi obtida uma quantidade significativa do material, se comparado à via eletroquímica, que produz filmes sobre a superfície de um eletrodo e esse filme é de difícil remoção. Este material foi caracterizado via análises espectroscópicas na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e na região do ultravioleta ao visível (UV-Vis), difração de raios X (DRX), por análises térmicas análise termogravimétrica (TGA) e análise diferencial térmica (DTA) e análises eletroquímicas, esses resultados indicaram a estrutura dos polímeros formados, os quais apontam o aparecimento de grupos característicos de grupamentos éter e carboxílico na cadeia polimérica. Com base no procedimento experimental e nos resultados de caracterização dos polímeros formados foi proposto um mecanismo para a polimerização por via química.

**Palavras Chave:** polimerização química; eletropolimerização; ácido 2-hidroxibenzóico; persulfato de amônio.

## Abstract

Conductive polymers have conjugated double bond in its structure, having a wide variety of applications as biosensors, sensors, electrochromic devices, batteries, etc.. In this work polymers derived from 2-hydroxybenzoic acid (2-HBA) acid and 2-hydroxyphenylacetic acid (2-HPA) by electrochemical and chemical means have been synthesized. By chemical polymerization a significant amount of material was obtained, compared to the electrochemical route, that produces films on the surface of an electrode and this film is difficult to remove. This material was characterized by spectroscopic analysis as fourier transform infrared (FT-IR) and the ultraviolet to visible (UV-Vis), X-ray diffraction (XRD) region by thermal analysis [thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) and electrochemical analyzes These results indicate the structure of the polymers formed, which indicate the appearance of characteristic ether groups and carboxylic acid groups in the polymer chain. Based on the experimental procedure and the results of Polymer characterization was proposed mechanism for polymerization by chemical means.

**Keywords:** chemical polymerization, electropolymerization 2-hydroxybenzoic acid, ammonium persulfate.

## 1. Introdução.

Eletrodos quimicamente modificados estão sendo amplamente utilizados na construção de biossensores (D'orazio, 2011), sensores biomiméticos (Shahinpoor, 2003) e células a bicomcombustível (Davis e Higson, 2007). Este termo, eletrodos quimicamente modificados, foi introduzido por Murray e colaboradores em 1975, indicando modificação na superfície do eletrodo a qual é utilizada para estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo solução, como forma de alterar sua reatividade e seletividade (Pereira *et al.*, 2002). A modificação pode ser feita por meio de técnicas como:

- **Ligação covalente**, onde o modificador é ligado covalentemente ao substrato;
- **Adsorção**, onde o eletrodo é exposto a uma solução contendo o agente modificador;
- **Imobilização por oclusão**, imobilizando o agente modificador através da oclusão em gel;
- **Materiais compósitos**, que são formados pela combinação de duas ou mais fases de diferentes naturezas;
- **Filmes poliméricos**, os quais são eletrogerados na superfície do eletrodo, e apresentando diferentes características (Alegret, 1996; Garcia *et al.*, 1998; Skotheim *et al.*, 1998; Albareda-Sirvent *et al.*, 2000; Downard, 2000). Podem ser produzidos quimicamente e incorporados por alguma das técnicas acima citadas.

### 1.1. Polímeros.

Polímeros são materiais que apresentam em sua estrutura molecular unidades relativamente simples que se repetem, ligadas entre si por ligações covalentes formando longas cadeias e, portanto, resultando em compostos de elevada massa molecular. A palavra polímero ("poly"+"mer", muitas partes), vem do Grego e foi criada por Berzelius, em 1830 (Berzelius, 1830), para designar compostos de massas moleculares variáveis (Mano, 1999).

Existem polímeros orgânicos os mais habituais derivados do petróleo (exemplo: poli estireno, cloreto de polivinila, baquelite e o politereftalato de etileno) e inorgânicos (exemplo: polifosfatos, polisilanos, sílica e silicatos, alumina e aluminossilicatos; argilas e zeólitas). A Figura 1 mostra algumas utilizações de polímeros orgânicos.





Figura 1 – Exemplos de polímeros orgânicos e suas aplicações (*Elaborada pelo autor*).

A Figura 2 mostra polímeros inorgânicos. O polifosfato é usado na descalcificação de águas e a argila usada principalmente por sua modelagem.



Figura 2 – Exemplos de polímeros inorgânicos e suas aplicações (*Elaborada pelo autor*).

Entre os polímeros orgânicos incluem-se materiais como filmes que embalam alimentos, fibras têxteis e borrachas, etc (Akcelrud, 2007).

As substâncias que dão origem aos polímeros por reação química são chamadas unidades monoméricas. As unidades que se repetem ao longo do polímero são chamadas de unidades repetitivas ou meros. Em muitos casos a unidade repetitiva é quase equivalente ao monômero que originou o polímero como nos polímeros vinílicos. Em outros a diferença é maior como o poli(hexametileno adipamida) (Nylon 66), no qual a unidade repetitiva difere da unidade monomérica por duas moléculas de água(Akcelrud, 2007). A Figura 3 mostra a reação de formação do nylon66.

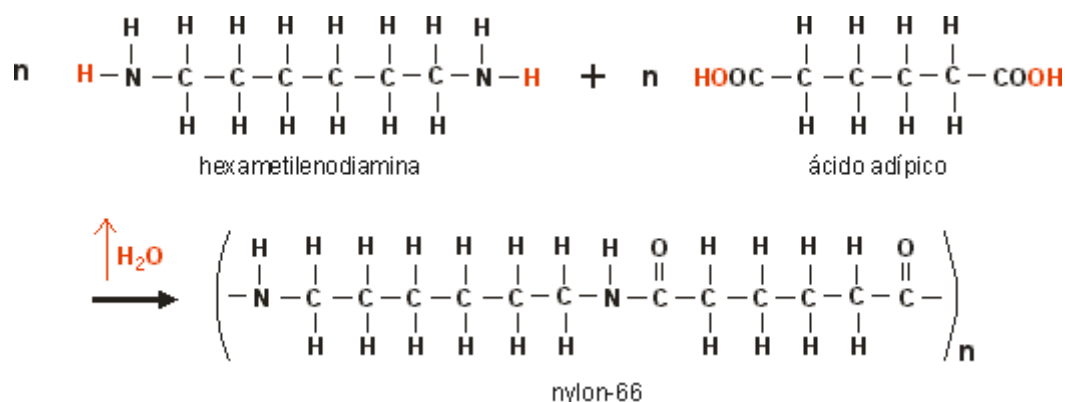


Figura 3 – esquema representativo da reação de formação do nylon (*Elaborada pelo autor*).

As cadeias poliméricas podem apresentar variações quanto à forma como os meros se repetem ao longo da cadeia. Quando os meros são ligados entre si como um fio, a cadeia é linear, quando as unidades são conectadas de forma tridimensional formando uma rede (ou mais redes unidas), o polímero é reticulado ou contem ramificações laterais, o polímero é chamado de ramificado ou não linear. A Figura 4 ilustra os principais tipos de arranjos dos meros (Akcelrud, 2007).

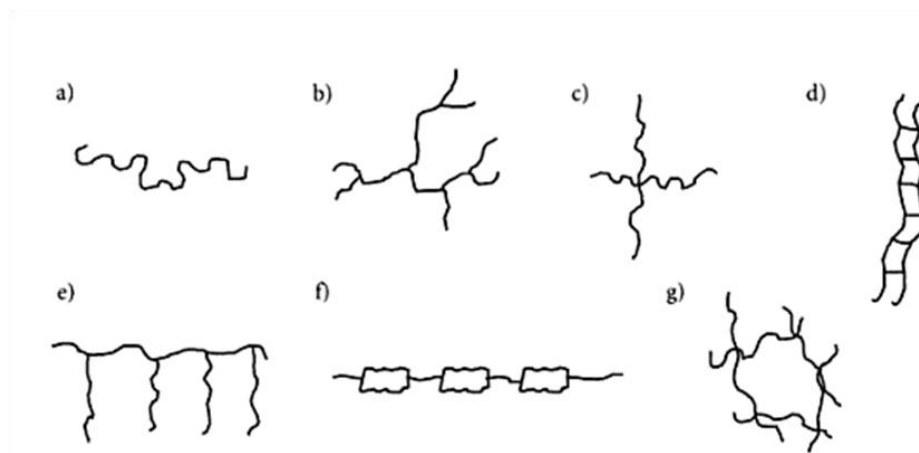


Figura 4 – Tipos de moléculas poliméricas: a) linear; b) ramificado; c) com ramificações em estrela; d) escalar; e) graftizado ou enxertado; f) semi escalar; g) com ligações cruzadas ou reticulado (Mano, 1999).

A reação química que conduz à formação de polímeros é a polimerização. Carothers (Carothers, 1931) acrescentava que a polimerização é uma reação funcional, capaz de continuar indefinidamente. Ziegler, já em 1928, havia observado que, na polimerização de estireno e de  $\alpha$ -metilestireno iniciadas por sódio metálico, o grupo terminal ativo exibia um tempo de vida indefinido. Realmente, há casos em que a reação prossegue indefinidamente, desde que sejam mantidas certas condições, que preservem o centro ativo terminal, evitando sua extinção. A espécie química em crescimento vai incorporando novas moléculas de monômero ao seu centro ativo terminal, à medida que mais monômero é adicionado ao sistema. Tais espécies ativas foram denominadas *polímeros vivos* por Szwarc em 1956 (Mark, 1969), ao estudar polimerizações aniônicas de olefinas (Mano, 1999).

Quando o polímero tem apenas um tipo de mero, usa-se a expressão homopolímero. Quando há mais de um tipo de mero, é designado copolímero e os monômeros que lhe dão origem comonômeros. Por exemplo, elastômero SBR (styrene butadiene rubber) é um copolímero de butadieno e estireno. O termo copolímero é geral; quando há três ou mais monômeros na reação, pode-se particularizar este número, usando a expressão terpolímero, tetrapolímero, etc. (Mano, 1999). A Figura 5 é um esquema utilizado para demonstrar a diferença entre homopolímeros e copolímero.

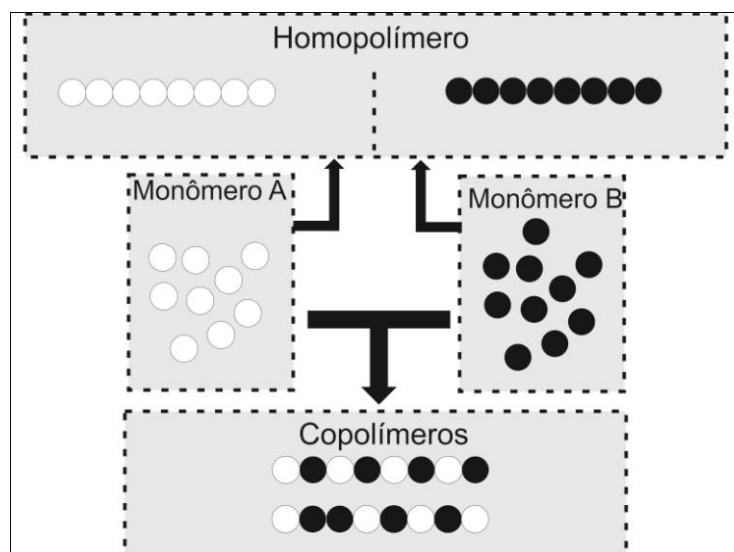


Figura 5 – Representação de formação de copolímeros e homopolímeros (*Elaborada pelo autor*).

Os copolímeros cujas unidades químicas não seguem qualquer sequência, dispondo-se ao acaso, são chamados copolímeros aleatórios ou randômicos. No outro extremo, quando há perfeita regularidade de sequenciação, dispondo-se as unidades químicas diferentes de modo alternado, são chamados de copolímeros alternados. Quando, ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se sequências de unidades químicas iguais, o produto é denominado copolímero em bloco. No caso particular de esses blocos existirem como ramificações poliméricas, partindo do esqueleto principal da macromolécula, o copolímero é dito grafitizado ou enxertado. A Figura 6 mostra uma representação para disposição de copolímeros.

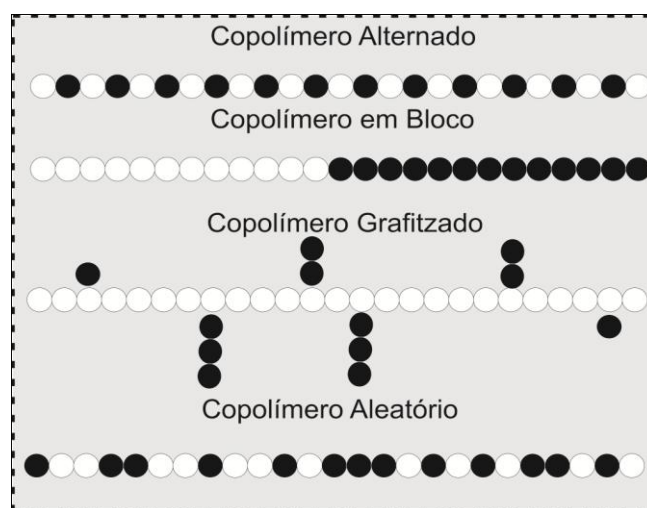


Figura 6 – Representação da classificação de disposição de copolímeros (*Elaborada pelo autor*).

As principais classificações de polímeros se baseiam nos aspectos descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação de polímeros.

Critério	Classe do polímero
Origem do polímero	Natural ou sintético
Tipo de monômeros	Homopolímero ou copolímero
Método de preparação	Adição, condensação e modificação de outro polímero
Estrutura química	Poli-hidrocarboneto, poliamida, poliéster e etc.
Encadeamento da cadeia polimérica	Sequência cabeça-calda, cabeça-cabeça, cauda-cauda.
Taticidade da cadeia	Isotático, sindotático e atático
Comportamento térmico	Termoplásticos e termorrígidos
Comportamento mecânico	Borracha ou elastômero, plástico e fibras
Condutibilidade elétrica	Condutores e não-condutores

## 1.2. Tipos de polimerização de reação em cadeia

Existem dois tipos conhecidos de polimerização de reação em cadeia, um que pode ser por via radical ou iônica, e outro é que se utiliza catalisadores organometálicos em sua reação, também chamada de reação de coordenação.

Na polimerização de reação em cadeia há uma serie de reações cada uma das quais consome uma partícula reativa e produz outra semelhante. Cada reação individual depende da reação anterior As partículas podem ser radicais livres, cátions ou anions. Um exemplo típico é a polimerização de coordenação do etileno Figura 7.

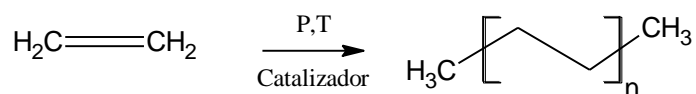


Figura 7 – Representação da polimerização do etileno (*Elaborada pelo autor*).

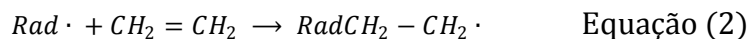
### 1.2.1. Polimerização radicalar.

Na reação de polimerização radicalar as partículas reativas, são radicais livres, cada um dos quais ataca uma molécula do monômero para formar um novo radical maior. No caso de compostos vinílicos a polimerização envolve a adição de radicais livres à ligação dupla do monômero: adição do radical livre gerado a partir do iniciador (peróxido), e depois, do radical polimérico em crescimento. Isto é, evidentemente um exemplo de reação em cadeia(Hutchinson, 2013).

O iniciador, no caso o peróxido, dissocia formando radicais livres. Equação (1).

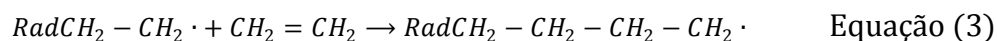


Em seguida o radical une-se ao monômero formando o radical polimérico. Equação (2).



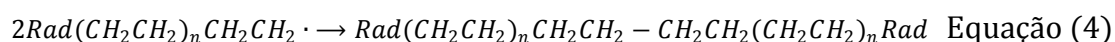
Estas duas etapas (Equações (1 e 2)) acima são chamadas de etapas iniciadoras de cadeia.

E a próxima etapa ocorre quando esse radical polimérico encontra outro monômero. Equação (3).

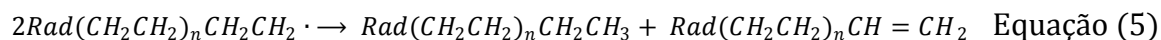


Esta etapa é chamada de propagadora de cadeia, porque é na repetição dela que a macromolécula é formada.

Em cada etapa o consumo de um radical é acompanhado pela formação de outro radical maior. Eventualmente a reação de cadeia é terminada por passos que consomem porem, não formam radicais livres: combinação Equação (4), onde dois radicais livres são unidos.



Ou dismutação ou desproporcionamento (Equação 5). Onde um polímero radical ataca o hidrogênio de um segundo radical formando uma ligação dupla final.



A polimerização de reação de cadeia pode processar-se com íons em vez de radicais, como entidades transportadoras da cadeia: tanto cátions (Tatarinova *et al.*, 2012), como ânions (Ito *et al.*, 2013).

### 1.2.2. Polimerização iônica

A polimerização catiônica é iniciada por ácidos. O isobutileno, por exemplo, transforma-se por polimerização catiônica num material pegajoso, usado na preparação de adesivos. A copolimerização dele com um pouco de isopropeno resulta na borracha butílica, usada na fabricação de câmeras de ar e forros de pneus. Podem usar-se diversos ácidos: ácido sulfúrico:  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{BF}_3$  com uma pouquíssima quantidade de água (Morrison e Boyd, 1995). Um exemplo de polimerização catiônica pode ser visto na Figura 8.

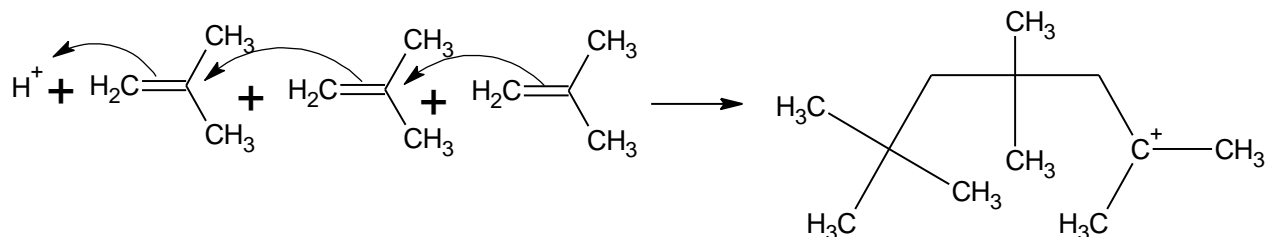


Figura 8 – Mecanismo de uma polimerização catiônica

A polimerização aniônica é iniciada por uma base (Quirk, 2012). A Figura 9 mostra o ataque do nucleófilo à dupla ligação do estireno

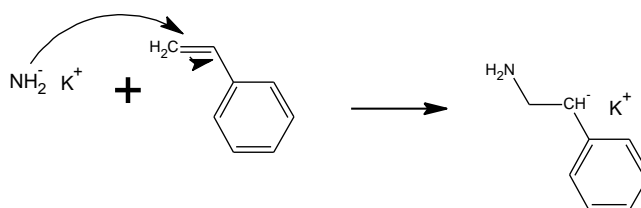


Figura 9 – Primeira etapa do mecanismo de polimerização aniônica do estireno

A segunda etapa ocorre quando o carbânion formado na primeira etapa ataca a dupla ligação do estireno Figura 10.

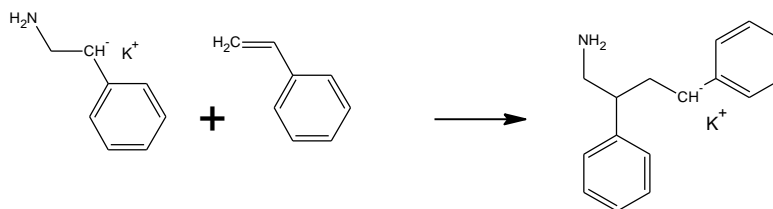


Figura 10 – Segunda etapa do mecanismo de polimerização aniônica do estireno

E o polímero é propagado pela repetição sucessiva da segunda etapa.

### 1.2.3. Polimerização com catalisador de Ziegler-Natta.

A polimerização de coordenação também chamada de polimerização de Ziegler-Natta é importante porque permite que se façam polímeros de estereoquímica específica (Poli, 2011). Foi descoberta pelos dois cientistas que lhe emprestam o nome. Karl Ziegler (Ziegler, 1936) e Giulio Natta é especialmente útil porque pode produzir polímeros que não podem ser feitos de nenhuma outra forma, tal como polietileno linear não-ramificado e polipropileno isotático. A polimerização vinílica de radical livre resulta em polietileno ramificado.

Sabe-se que a polimerização Ziegler-Natta envolve um catalisador de metal de transição, como o tricloreto de titânio  $\text{TiCl}_3$ . Sabe-se também que estão envolvidos co-catalisadores, e estes geralmente são metais do grupo III ligados a grupos alquila, como cloreto de dietilalumínio  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$  (Figura 11) (Donski *et al.*, 2007).

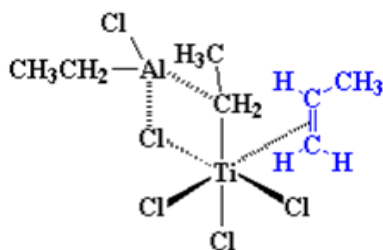


Figura 11 – Representação do complexo formado pela sobreposição dos elétrons  $\pi$  do propileno no orbital livre do titânio (Ziegler-Natta Vinyl Polymerization, 2005).



Em seguida a este processo é iniciada a polimerização que com rearranjo estrutural do propileno libera um orbital do titânio mostrado na Figura 12

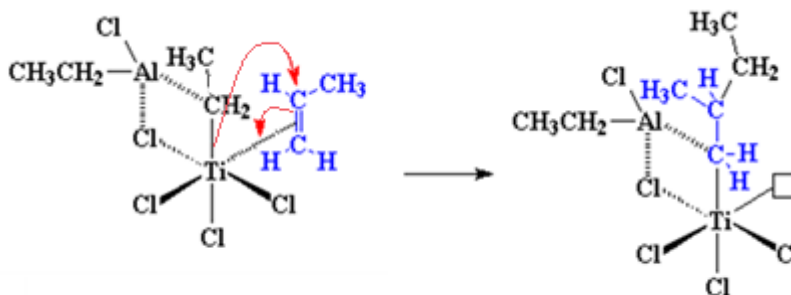


Figura 12 – Mecanismo de rearranjo estrutural do complexo organometálico (Ziegler-Natta Vinyl Polymerization, 2005).

O alumínio está complexado com um dos carbonos do monômero. O titânio está com um orbital vazio, possibilitando a entrada de elétrons para preenchê-lo.

Então outra molécula de propileno interage, o processo completo começa novamente, e o resultado final é algo como mostra a Figura 13.

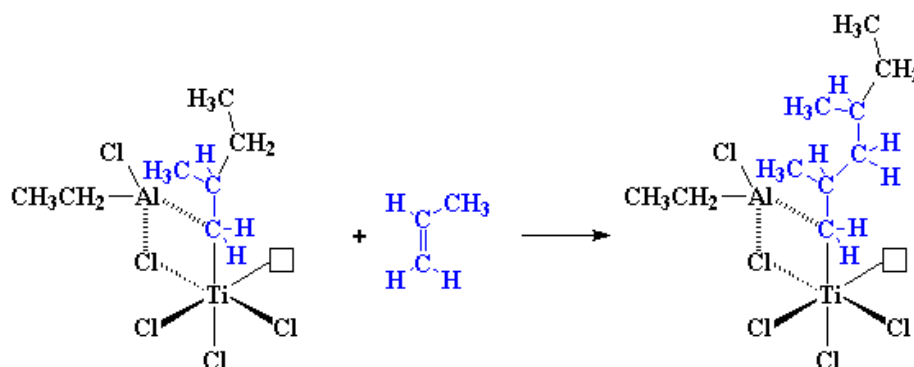


Figura 13 – Representação da etapa de propagação da polimerização do propileno (Ziegler-Natta Vinyl Polymerization, 2005).

Com o rearranjo e a liberação do orbital do titânio ao final de cada etapa o polímero cresce linearmente (Sinn *et al.*, 1980).

A polimerização com catalisadores de Ziegler-Natta apresenta duas vantagens importantes relativamente quando comparada a polimerização via radical: produz moléculas poliméricas lineares e permite o controle estereoquímico das moléculas formadas. Por exemplo, o polietileno formado a partir da polimerização radicalar tem

cadeia altamente ramificada. Às temperaturas elevadas necessárias para esta polimerização, faz com que os radicais formados reagem por adição a dupla ligação do monômero, e também arranquem hidrogênio de uma cadeia já formada. Estas moléculas altamente ramificadas empilham-se mal umas sobre as outras e tendem a se dispor ao acaso; diz-se que o polímero tem baixa cristalinidade, apresentando um ponto de fusão baixo e sendo mecanicamente fraco. Por contraste, o polietileno preparado pelo processo de coordenação é praticamente não ramificado. Estas moléculas não ramificadas empilham-se bem umas sobre as outras e o polímero que tem um elevado grau de cristalinidade; possuindo densidade e ponto de fusão mais altos (polietileno de alta densidade) do que o polietileno formado pelo processo radicalar (polietileno de baixa densidade) (Morrison e Boyd, 1995).

### **1.3. Polímeros condutores.**

Historicamente, os polímeros condutores foram inicialmente produzidos acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976 (Ito *et al.*, 1974). Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó preto), um estudante de Shirakawa (Takeo Ito) produziu um filme lustroso, parecido com uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, o estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária. Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada (Shirakawa *et al.*, 1977). Na década de 80, os pesquisadores Naarmann e Theophilou da BASF AG, em Ludwingshafen, Alemanha, conseguiram incrementar ainda mais a condutividade do poliacetileno (Naarmann e Theophilou, 1987). Usando um novo catalisador e orientando o filme por estiramento, conseguiram, após dopagem, condutividade semelhante à do cobre metálico à temperatura ambiente ( $10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ ) (Shirakawa, 2001). A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que polímero orgânico pôde ser um bom condutor de eletricidade. Desta forma, outros polímeros condutores foram preparados. Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores. Esses

materiais são mais apropriadamente denominados de “polímeros conjugados” porque são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas (Figura 14).

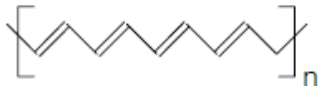
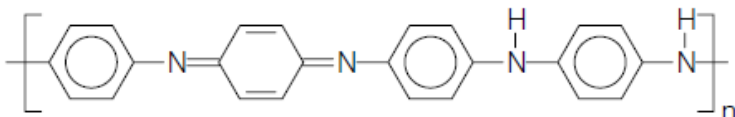
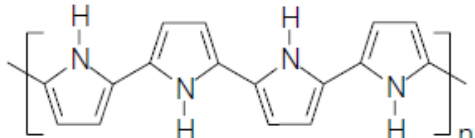
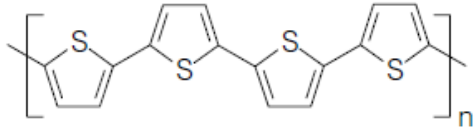
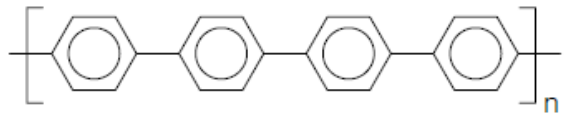
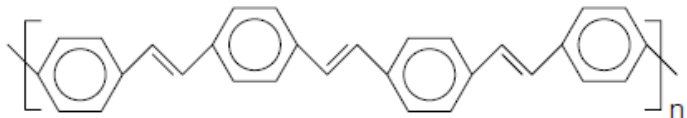
Polímero condutor	Condutividade / S cm <sup>-1</sup>
 Poliacetileno	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup>
 Polianilina	10 a 10 <sup>3</sup>
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Figura 14 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores (Faez R. *et al.*, 2000).

Polímeros intrinsecamente condutores são materiais que mostram várias propriedades úteis para aplicações tecnológicas. Entre outras, as alterações de volume quando são submetidos a reações redox (Hou *et al.*, 2012), a capacidade de armazenar a carga (Noël e Randriamahazaka, 2012), mudanças de cor associadas ao seu estado de oxidação (Kabeel *et*

*al.*, 1991), as mudanças de porosidade (Wiśniewska *et al.*, 2007), a condutividade iônica e eletrônica (Riess, 2000), etc. Estas propriedades podem ser úteis na fabricação de dispositivos atuadores (Pabst *et al.*, 2013), baterias de polímeros (Pratap *et al.*, 2006), janelas inteligentes (Cupelli *et al.*, 2009), membranas (Bakker, 2014), revestimentos anticorrosão (Tiitu *et al.*, 2005), sensores (Adhikari e Majumdar, 2004) e etc.

Cada uma dessas aplicações é baseada em alguma propriedade de polímeros condutores. Por exemplo, os polímeros disponíveis para janelas inteligentes mostram mudanças de cor, os revestimentos anticorrosão, necessitam de uma boa condutividade e capacidade de dispersão de pós, os dispositivos atuadores (Terasawa e Yamato, 2013) (Atuador é um elemento que produz movimento, atendendo a comandos que podem ser manuais, elétricos ou mecânicos) necessitam de alterações de volume, etc. As propriedades finais de um polímero intrinsecamente condutor dependem muito das condições de síntese, portanto, um polímero pode ter propriedades muito diferentes, de acordo com estas condições (Cortés e Sierra, 2006).

A síntese eletroquímica e a oxidação química são duas principais rotas para a preparação de polímeros intrinsecamente condutores. Estes métodos produzem materiais com diferentes formas. A oxidação química geralmente produz pós, enquanto a síntese eletroquímica conduz a filmes. A eletropolimerização é um processo em que o material do eletrodo, o solvente, o contra-íon, o monômero e as condições eletroquímicas são os parâmetros mais importantes que influenciam a natureza dos processos que ocorrem. O número de variáveis experimentais disponíveis com a polimerização química é muito reduzido, pois é utilizado somente o monômero o agente oxidante, o modificador de pH (ácido ou base) e variação de temperatura. Além disso, a polimerização química tem a vantagem de ser um processo simples, capaz de produzir grandes quantidades destes polímeros numa base de lote (Plieth, 2008).

#### **1.4.Eletropolimerização.**

A síntese eletroquímica é um método bastante utilizado para a preparação de polímeros condutores (Kabeel *et al.*, 1991), especialmente porque este é um método direto, a dopagem e a síntese do polímero ocorrem de forma simultânea e é possível através desta

técnica eletropolimerizar filmes finos na superfície dos eletrodos. As principais desvantagens deste método são a dificuldade de remover o filme da superfície do eletrodo e a dificuldade de sintetizar grandes quantidades de polímero (Hou *et al.*, 2012).

A técnica eletroquímica mais relatada na preparação de polímeros condutores é a voltametria cíclica (Guimard *et al.*, 2007). Esta técnica consiste em estabelecer uma faixa de potencial e monitorar a corrente obtida em uma determinada velocidade de varredura. Esta faixa de potencial deve conter o potencial de oxidação do monômero para que, com a geração de intermediários a partir deste, ocorra uma reação química de acoplamento e possível formação de oligômeros e deposição de polímeros sobre a superfície do eletrodo (Schaming *et al.*, 2011). Apesar de mais utilizada, a voltametria cíclica não é a única técnica para eletrogeração de um polímero. O filme polimérico pode ser produzido por aplicação de potencial constante por um tempo determinado, via eletrogeração de intermediários reativos. Esta técnica recebe o nome de cronoamperometria (Zeng *et al.*, 2007). O polímero também pode ser formado com o uso de uma corrente elétrica constante aplicada durante um tempo determinado, sendo denominada de cronopotenciometria (Arias-Pardilla *et al.*, 2010).

### 1.5.Monômeros utilizados.

Para os estudos realizados neste trabalho foram utilizados como monômeros o ácido 2-hidroxifenilacético e o ácido 2-hidroxibenzóico (ácido salicílico) representados na Figura 15.

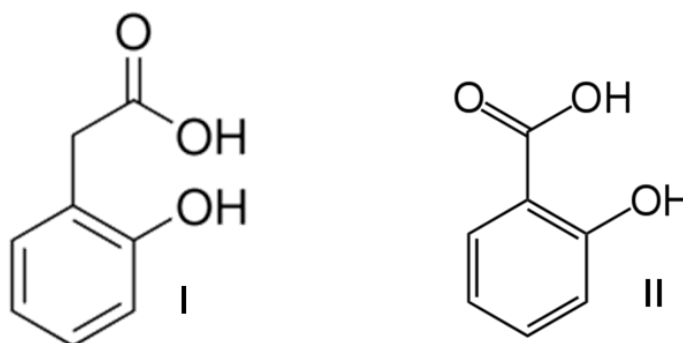


Figura 15 – Estrutura dos monômeros, (I) ácido 2-hidroxifenilacético e (II) ácido 2-hidroxibenzóico.

Alguns estudos relacionados à eletropolimerização e utilização em eletrodos quimicamente modificados foram efetuados com isômeros destes monômeros como o ácido 3-hidroxifenilacético (Oliveira *et al.*, 2010) e o ácido 4-hidroxibenzóico (Ferreira *et al.*, 2011). Como visto por estes estudos, espera-se que os polímeros derivados dos monômeros utilizados neste trabalho tenham características semelhantes como a produção de filmes funcionalizados com grupos carboxila livre e filmes que apresentem caráter aniônico. Desta forma, o presente trabalho visa sintetizar química e eletroquimicamente e caracterizar os polímeros derivados do ácido 2-hidroxifenilacético e do ácido 2-hidroxibenzóico, para futuras aplicações na produção de eletrodos impressos com tintas funcionalizadas.

## **2. Objetivos.**

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar os polímeros derivados dos ácidos 2-hidroxifenilacético e 2 – hidroxibenzóico, tanto por via química quanto eletroquímica.

Os objetivos específicos incluem a comparação das duas metodologias (química e eletroquímica) para preparação de polímeros derivados dos ácidos 2-hidroxifenilacético e 2-hidroxibenzóico, bem como realizar a caracterização desses polímeros através de técnicas eletroquímicas, ópticas e térmicas.

- Eletroquímicas: testes iônicos com pares redox e avaliação do perfil eletroquímico, ambos utilizando voltametria cíclica.;
- Ópticas: espectroscopia no infravermelho, ultravioleta visível e difração de raios-X;
- Térmicas: análise termogravimétrica e análise diferencial térmica.

## **3. Procedimento experimental.**

### **3.1.Soluções utilizadas:**

Todas as soluções estoque foram preparadas com água deionizada ( $18,2\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ ). As soluções de monômeros e eletrólitos utilizadas para estudos eletroquímicos foram mantidas sob borbulhamento com gás nitrogênio ultrapuro de vinte a quarenta minutos.

- **Solução de ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio  $5\text{ mmol.L}^{-1}$ :** a solução foi preparada a partir de 0,823 g de ferricianeto de potássio, 1,056 g de

ferrocianeto de potássio e 3,727 g de cloreto de potássio. Os reagentes foram transferidos quantitativamente para um balão volumétrico de 500,0 mL e completado o volume com água deionizada.

- **Solução de cloreto de hexaminrutênio (II) 5 mmol L<sup>-1</sup>:** 0,0343 g de cloreto de hexaminrutênio(II) (Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>) e 0,1864 g de cloreto de potássio (KCl). Os foram transferidos quantitativamente para um balão volumétrico de 25,0 mL e completado o volume com água deionizada.
- **Solução de ácido perclórico 0,5 mol L<sup>-1</sup>:** 15,1 mL de ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) em um balão volumétrico de 500,0 mL e completado o volume com água deionizada.
- **Solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>:** 2,06g de hidróxido de sódio em 500 mL de água deionizada.
- **Solução monomérica do ácido 2-hidroxifenilacético para experimento eletroquímico (2,5 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>):** 0,0114 g de 2-hidroxifenilacético em 50,0 mL de solução de ácido perclórico 0,5 mol. L<sup>-1</sup>.
- **Solução monomérica do ácido 2-hidroxibenzóico para experimento eletroquímico (2,5 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>):** 0,0102 g de 2-hidroxifenilacético em 50,0 mL de solução de ácido perclórico 0,5 mol. L<sup>-1</sup>.
- **Solução monomérica do ácido 2-hidroxifenilacético para oxidação por via química :** 1,130 g de ácido 2-hidroxifenilacético em 70 mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>..
- **Solução monomérica do ácido 2-hidroxibenzóico para oxidação por via química :** 3,0735 g do ácido 2-hidroxibenzóico em 220 mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>.
- **Solução oxidante de persulfato de amônio:** 50 g de persulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. em 250 mL de água deionizada.

### **3.2.Polimerização química do ácido 2-hidroxibenzóico.**

A reação de polimerização do ácido 2-hidroxibenzóico (ácido salicílico) foi realizada pela oxidação do monômero com oxidante persulfato de amônio que ocorre em meio básico. Foram feitas duas soluções separadas, a solução oxidante e a solução monomérica. A solução monomérica foi preparada com 3,07 g de ácido 2-hidroxibenzóico em 220 mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, e a solução oxidante. A solução oxidante foi

preparada com concentração 20 vezes superior a concentração do monômero, para total consumo do monômero, onde 50 g de persulfato de amônio foram dissolvidas em 250 mL de água deionizada. A solução monomérica foi colocada em um erlenmeyer de 500 mL e submetida a agitação e aquecimento (70 °C) constantes. A solução oxidante foi transferida para um funil de adição de 250 mL e gotejada durante 2 horas sobre a solução monomérica. Após a adição a reação foi mantida sob agitação e aquecimento durante 72 horas, o meio reacional foi basificado com hidróxido de sódio até mudança de coloração de alaranjado para uma cor semelhante ao café e posteriormente acidificado até precipitação. O produto final da reação foi filtrado em um funil de buchner de porcelana com papel filtro a vácuo, posteriormente lavado com acetato de etila P.A. e seco em estufa a 40 °C durante 24 horas para total retirada do acetato. Procedimento adaptado de (Cortés e Sierra, 2006).

### **3.3.Polimerização química do ácido 2-hidroxifenilacético**

A reação de polimerização do ácido 2-hidroxifenilacético foi realizada pela oxidação do monômero com oxidante persulfato de amônio que ocorre em meio básico. Foram feitas duas soluções separadas, a solução oxidante e a solução monomérica. A solução monomérica foi preparada com 1,13 g de ácido 2-hidroxifenilacético em 70mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>. , que foi preparada com 50 g de persulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em 250 mL de água deionizada. A solução oxidante foi preparada com concentração 20 vezes superior a concentração do monômero, para que houvesse total consumo do monômero, onde 16,6 g de persulfato de amônio foram dissolvidas em 83 mL de água deionizada. A solução monomérica foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL e submetida a agitação e aquecimento (70 °C) constantes. A solução oxidante foi transferida para um funil de adição de 100 mL e gotejada durante 2 horas sobre a solução monomérica. Após a adição a reação foi mantida sob agitação e aquecimento durante 72 horas, o meio reacional foi basificado com hidróxido de sódio até mudança de coloração de alaranjado para uma cor semelhante ao café e posteriormente acidificado até precipitação. O produto final da reação foi filtrado em um funil de buchner de porcelana com papel filtro a vácuo, posteriormente lavado com acetato de etila P.A. e seco em estufa a 40 °C durante 24 horas para total retirada do acetato. Procedimento adaptado de (Cortés e Sierra, 2006).



### 3.4. Materiais para os estudos eletroquímicos

#### 3.4.1. Eletrodos utilizados

Para os estudos eletroquímicos foram utilizados como eletrodo de:

Trabalho: grafite e barra de grafite;

Referência: de prata cloreto de prata (Ag/AgCl);

Auxiliar: de platina e rede de aço inoxidável.

##### 3.4.1.1. Preparação do eletrodo de trabalho de disco de grafite

Tabela 2 – Materiais e equipamentos utilizados para construção e preparação dos eletrodos de grafite

Material	Especificações
Disco de grafite	Ultrapuro, $\cong$ 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura
Base condutora	Base de latão recoberta com teflon
Cola epóxi	Araldite 24h
Lixa d'água fina	3M, TS4, 401Q, imperial wetordry ,1500
Lixa d'água grossa	3M, CHL1 , 211Q, wetordry, 400
Alumina	Buehler micropolish 0,3 $\mu$ m
Banho ultrassônico	Maxclean 1600 unique
Politriz	Arotec, Aropol, 2V

O disco de grafite foi colado a uma base de latão com cola de prata, após 24 horas, é aplicada uma cola epóxi a fim de recobrir o latão, não permitindo o contato do latão com a solução, pois isso interferiria no resultado final. O eletrodo é levado à estufa a temperatura de 100°C por 1 minuto, com finalidade de evitar bolhas entre a cola epóxi e a base de latão. Feito isto, o eletrodo é deixado à temperatura ambiente durante 24 horas para a secagem da cola epóxi. Após este procedimento, o eletrodo é polido com lixa grossa para uniformizar a superfície, (foi visto que a forma mais eficaz para se polir é fazendo vários oitos atritando o grafite sobre a lixa d'água), o polimento é refinado pelo uso de uma lixa fina e finalmente polido com feltro banhado por uma emulsão de alumina com água, visando conferir polimento similar ao procedimento de materiais ópticos. Os materiais são limpos por imersão em água deionizada e levados ao banho ultrassônico por aproximadamente 10

minutos, para remoção de resíduos de polimento adsorvidos à superfície do eletrodo, e finalmente os eletrodos são secos com gás nitrogênio ultra puro. A Figura 16 mostra os eletrodos de trabalho utilizados.

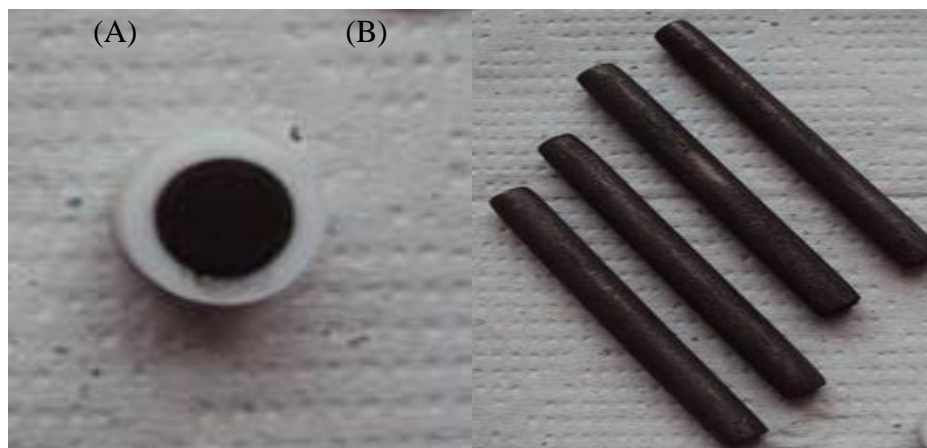


Figura 16 – Eletrodos de trabalho utilizados: (A) eletrodo de disco de grafite, (B) eletrodo de barra de grafite.

#### 3.4.1.2.Preparação do eletrodo de referência.

Tabela 3 – Materiais utilizados na construção do eletrodo de referência.

Material	Especificações
Placa de prata	0,2mm x 2 cm x 2mm
Esponja de aço	
Ácido Clorídrico	P.A.
Eletrodo de platina	
Galvanostato potenciostato	Autolab

A placa de prata foi previamente limpa com esponja de aço e água deionizada, em abundância. O eletrodo de prata foi transferido a um recipiente contendo solução de ácido clorídrico 0,1 mol dL<sup>-1</sup>. Um eletrodo de fita de prata foi utilizado como eletrodo de trabalho, e uma placa de platina como eletrodo auxiliar. O eletrodo de prata com cloreto de prata foi preparado por processo galvanostático sob uma corrente de 0,5mA por 1 hora e trinta minutos, sob agitação.



Figura 17 – Eletrodo de referência Ag/AgCl utilizados

#### **3.4.1.3.Eletrodos auxiliares utilizados**

Foram utilizados como eletrodos auxiliares, o eletrodo de tela de aço inoxidável para experimentos de extração do filme e o eletrodo de placa de platina para os demais ensaios eletroquímicos.

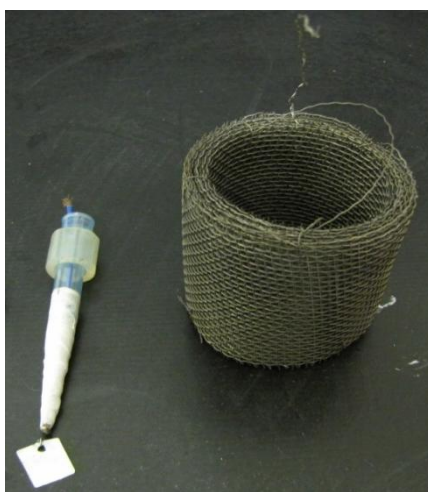


Figura 18 – Eletrodo auxiliares utilizados (da esquerda para a direita): eletrodo de placa de platina e tela de aço inoxidável.

#### **3.5.Ensaio de eletropolimerização.**

Para o uso de técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica e de pulso diferencial, foi utilizado um potenciostato da CH Instrument, modelo 420 A.

### 3.5.1. Eletropolimerização do ácido 2-hidroxibenzóico ou ácido 2-hidroxifenilacético.

A solução monomérica previamente preparada foi colocada no sistema de célula de três compartimentos (Figura 19 A) e deixada sob borbulhamento de gás nitrogênio por aproximadamente 40 minutos, feito isto os eletrodos foram conectados a um potenciostato, e, utilizando a técnica eletroquímica de voltametria cíclica, foram realizados 100 ciclos de varredura a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , com janelas de potencial de -0,7 a 1,2 V para o ácido 2-hidroxifenilacético e de 0 a 1,4 V para o ácido 2-hidroxibenzóico.

Ensaio para produção de maiores quantidades do polímero foram feitos com eletrodo de trabalho sendo um conjunto de quatro barras de grafite de 5 cm de comprimento de aproximadamente  $94,5 \text{ cm}^2$  de área superficial, referência de prata cloreto de prata e uma rede de aço inoxidável como contra eletrodo (Figura 19 B).

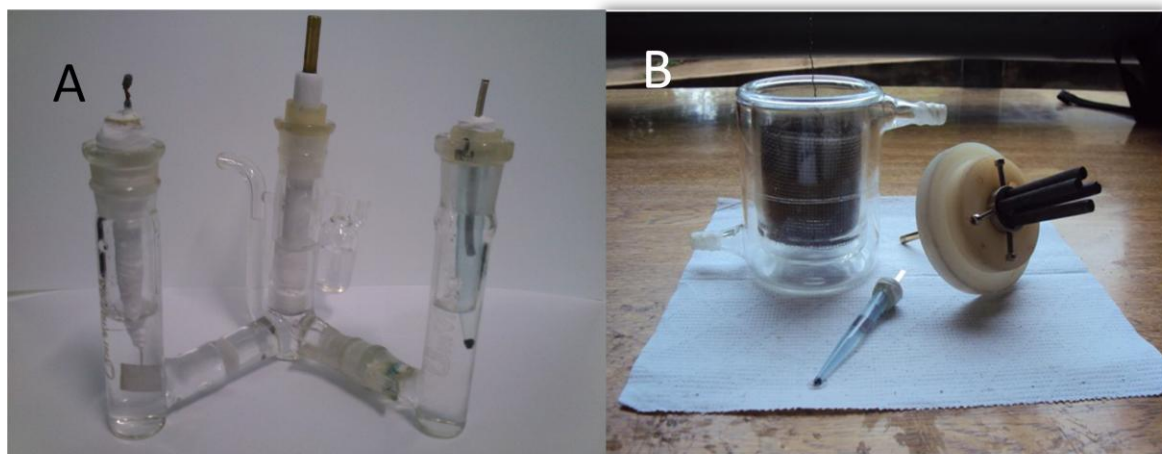


Figura 19 – Células eletroquímicas utilizadas: (A) célula eletroquímica de três compartimentos e (B) célula eletroquímica utilizada para produção de maiores quantidades do polímero eletrogerado.

A solução monomérica previamente preparada foi colocada na célula eletroquímica utilizada para extração do material (Figura 19 B) e deixada sob borbulhamento de gás nitrogênio por aproximadamente 40 minutos. Seguindo as mesmas concentrações, meio reacional e parâmetros utilizados para a eletropolimerização do ácido 2-hidroxifenilacético e do ácido 2-hidroxibenzóico em eletrodo de disco de grafite de 6mm de diâmetro de aproximadamente  $0,56 \text{ mm}^2$  de área superficial.

As barras de grafite modificadas com filme polimérico foram colocadas em balões contendo acetonitrila, recoberto por papel alumínio, e levados ao ultrassom por 60 minutos. Posteriormente, o solvente da solução contendo o polímero foi evaporado em um evaporador rotativo. O material obtido foi levado a um liofilizador por aproximadamente 24 horas para secagem completa do material, este foi utilizado para as análises por espectroscopia no infravermelho.

### **3.6.Procedimentos para caracterização dos materiais.**

#### **3.6.1. Procedimento Para análise espectroscópica na região do infravermelho.**

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro FT-IR modelo prestige 21 da Shimadzu.

Para realização das análises do infravermelho foram utilizadas pastilhas de brometo de potássio contendo o material a ser analisado. A pastilha foi feita com a mistura de 1-2 mg da amostra e cerca de 200 mg de brometo de potássio. Os sólidos são misturados e finamente pulverizados em um gral de ágata. Esta mistura foi levada a um pastilhador que comprime esse material com uma força de aproximadamente 60 kN. Esse procedimento resultou na formação de uma pastilha transparente ou translúcida de 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

#### **3.6.2. Procedimento Para análise espectroscópica na região do Uv e do visível.**

As análises de Uv-Vis foram feitas em um espectrofotometro da Shimadzu modelo UV-1650PC.

Para a realização das análises de Uv-Vis foi utilizada uma cubeta de quartzo com 1cm de caminho óptico e o solvente utilizado foi o etileno glicol.

#### **3.6.3. Procedimento para análise de difração de raios-X.**

Os difratogramas de raios-X foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2 de 5 a 85° velocidade de varredura de 2°/min e resolução de 0,02°. O aparelho utilizado foi um difratometro Shimadzu LabX XDR-6000 operando a uma potencia de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu K $\alpha$  (1,5406 Å), Para as análises de raios-X foi utilizado

um porta amostra de vidro onde a amostra é colocada e compactada com uma lâmina de vidro para nivelar a superfície da amostra com o porta amostra.

#### **3.6.4. Procedimento para análises térmicas.**

As análises termogravimétricas foram feitas em um equipamento Shimadzu DTG-60H. As amostras com massa entre 5 e 7 mg foram colocadas em um porta-amostra de alumina e aquecidas de 25 a 600°C a uma razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL. min<sup>-1</sup>.

### **4. Resultados e discussões.**

#### **4.1.Caracterização do ácido 2- hidroxifenilacético.**

Estudos de eletrodeposição, troca iônica, análises óticas e térmicas foram realizados com ácido 2-hidroxifenilacético e o produto formado a partir da sua polimerização química e eletroquímica.

##### **4.1.1. Eletrodeposição do ácido 2-hidroxifenilacético**

Os voltamogramas cíclicos (Figura 20) mostram informações sobre o processo de eletropolimerização do filme polimérico derivado do ácido 2-hidroxifenilacético. Em meio de ácido perclórico 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

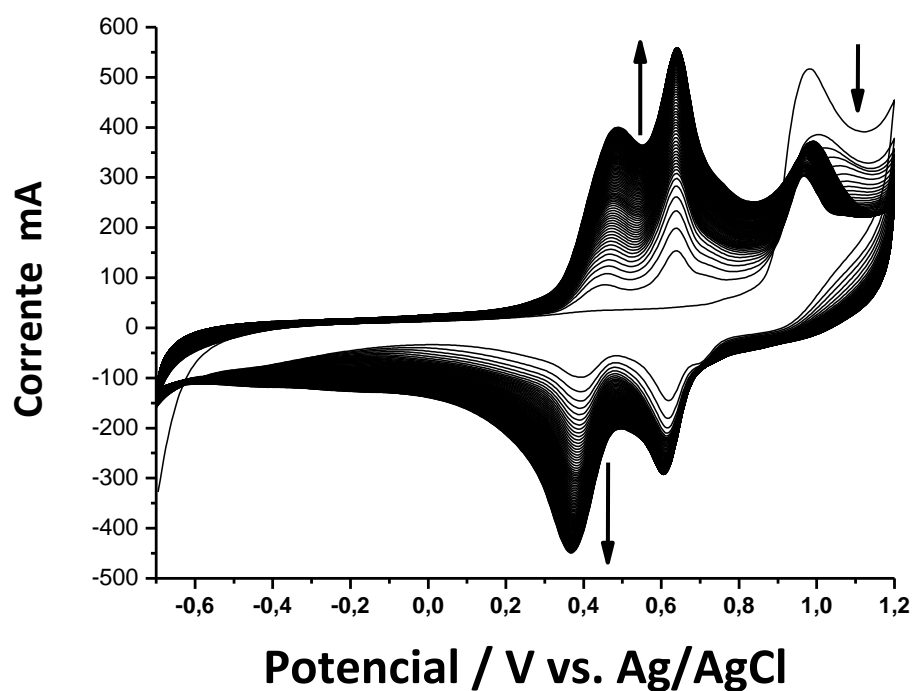


Figura 20 – 100 voltamogramas cíclicos de eletrodo de grafite contendo ácido 2-hidroxifenilacético  $2,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em solução de ácido perclórico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 0,30;  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

A primeira varredura de potencial feita a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e num intervalo de -0,70 e 1,20 V, apresenta um pico de oxidação irreversível ( $E_{p,a} = +1,06 \text{ V}$ ) atribuído a oxidação do monômero. Repetidas varreduras de potencial mostraram o aparecimento, e continuo crescimento, de dois pares redox, um, com pico de oxidação em +0,48 V e redução em 0,36 V e outro com pico de oxidação em 0,69 V e redução em 0,60 V, esses picos são atribuídos à formação do filme polimérico. O comportamento eletroquímico do eletrodo modificado foi analisado em solução de ácido perclórico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  sem a presença de monômero (Figura 21).

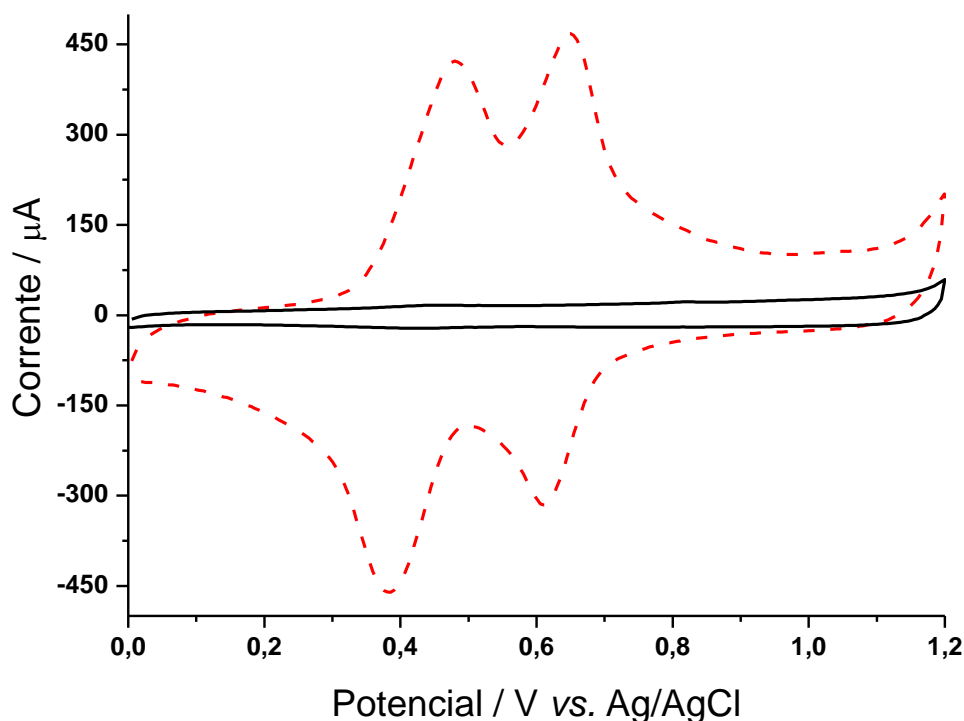


Figura 21 – Voltametria cíclica de eletrodo de grafite, em solução de ácido perclórico pH 0,30, (-) antes e (--) depois da modificação com poli(ácido 2-hidroxifenilacético).

Para o eletrodo modificado com poli ácido 2-hidroxifenilacético são observadas duas bandas de oxidação (0,48 e 0,65 V) e duas de redução (0,38 e 0,60 V) atribuídas a modificação da superfície de grafite com filme polimérico eletrogerado a partir do ácido 2-hidroxifenilacético.

#### 4.1.2. Estudo de troca iônica do poli(ácido 2-hidroxifenilacético).

A incorporação de uma substância eletroativa sobre a superfície de um eletrodo altera as propriedades de transferência eletrônica do sistema. Essa alteração tem sido usualmente avaliada no estudo das reações redox de complexos inorgânicos como ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio  $\{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$  e cloreto de hexaaminrutênio(II)  $\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2\}$  como sondas de investigação aniônica e catiônica respectivamente (Prasanth *et al.*, 2014). Neste sentido, a investigação das propriedades de transferência eletrônica e transporte iônico de eletrodos de grafite modificados com poli



ácido 2-hidroxifenilacético foram conduzidos em soluções contendo o par redox ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio e o cloreto de hexaaminrutênio(II)

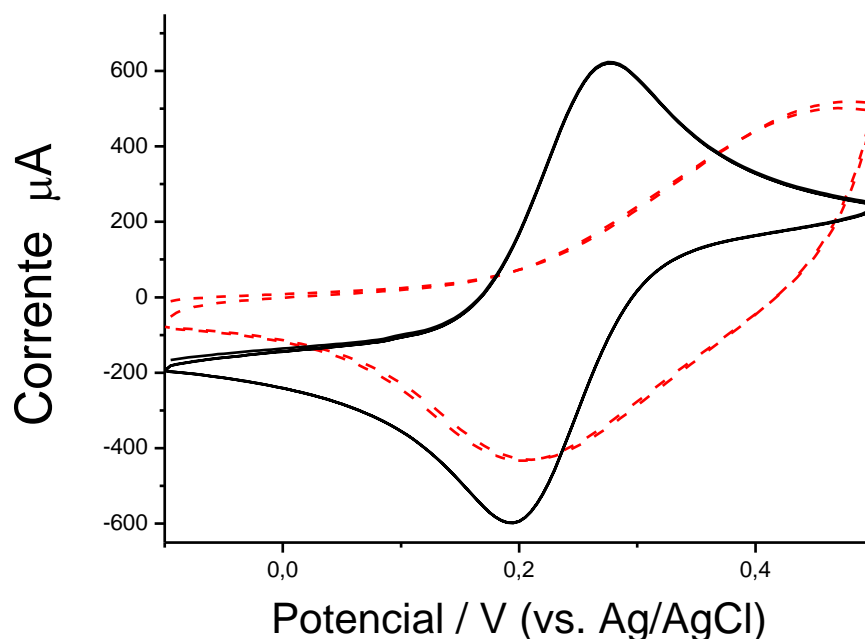


Figura 22 – Voltametria cíclica de eletrodo de grafite, em solução de ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio com cloreto de potássio pH 7,0 , (-) antes e (--) depois da modificação com poli(ácido 2-hidroxifenilacético).

Estudos com o par redox ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio mostraram a ocorrência de um deslocamento no potencial de oxidação ( $E_{p_{oxi}}$ ) de +0,27 para + 0,47 V ( $\Delta E_{p_{oxi}} = +20\text{mV}$ ) e no potencial de redução ( $E_{p_{red}}$ ) de +0,19 para + 0,20 V ( $\Delta E_{p_{red}} = +1\text{mV}$ ), após a formação do polímero. Estes valores de variação de potencial indicam que o circuito elétrico apresenta maior resistência de transferência de carga no eletrodo contendo o filme comparado ao eletrodo sem o filme. Isto é visto pelo deslocamento no valor de potencial para potenciais maiores e também pela diminuição nas correntes de pico ( $I_p$ ) em, aproximadamente 35,90% para corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e de 3,86% para corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ), representando valores de variação de corrente  $\Delta I_{pa}$  e  $\Delta I_{pc}$  de -280 e - 14  $\mu\text{A}$  respectivamente.

A solução de ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio é de natureza aniônica, a queda no valor de corrente observada no eletrodo de grafite modificado quando comparados com eletrodo não modificado (Figura 22), pode apresentar indícios de repulsão entre os anions presentes na solução e no filme polimérico. Esta é uma evidência que o

filme formado pela eletropolimerização do ácido 2-hidroxifenilacético apresenta características de um polímero aniônico, em solução de KCl. Isto pode ser confirmado pela utilização de uma sonda catiônica como o cloreto de hexaaminrutênio (II). A Figura 23 mostra os voltamogramas cíclicos de um eletrodo de grafite antes e depois de modificado com poli(ácido 2-hidroxifenilacético) em solução de solução de cloreto de hexaaminrutênio (II) a  $100\text{mV s}^{-1}$ .

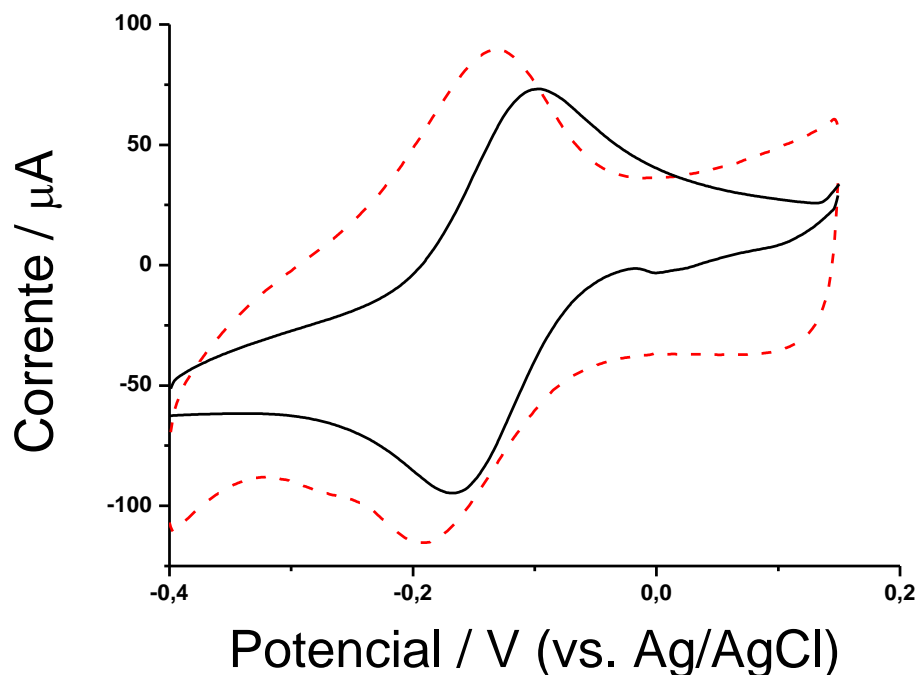


Figura 23 – Voltametria cíclica de eletrodo de grafite, em solução de cloreto de hexaaminrutênio (II) com cloreto de potássio pH 7,0 , a  $100\text{mV s}^{-1}$ , (-) antes e (--) depois da modificação com poli(ácido 2-hidroxifenilacético).

Estudos com o a sonda cloreto de hexaaminrutênio (II) ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ) mostraram a ocorrência de um deslocamento no potencial de oxidação ( $E_{\text{p}_{\text{oxi}}}$ ) de - 0,09 para - 0,13 V ( $\Delta E_{\text{p}_{\text{oxi}}} = - 4 \text{ mV}$ ) e no potencial de redução ( $E_{\text{p}_{\text{red}}}$ ) de - 0,16 para - 0,19 V ( $\Delta E_{\text{p}_{\text{red}}} = - 3 \text{ mV}$ ), após a formação do polímero. Estes valores de variação de potencial indicam que o circuito elétrico apresenta menor resistência de transferência de carga no eletrodo contendo o filme comparado ao eletrodo sem o filme. Isto é visto pelo deslocamento no valor de potencial para potenciais menores e também pelo aumento nas correntes de pico ( $I_p$ ) em, aproximadamente 20,15% para corrente de pico anódica ( $I_{\text{pa}}$ ) e de 8,84% para corrente de

pico catódica ( $I_{pc}$ ), representando valores de variação de corrente  $\Delta I_{pa}$  e  $\Delta I_{pc}$  de +33 e +4  $\mu A$  respectivamente.

Como a sonda da solução de cloreto de hexaaminrutênio (II) é de natureza catiônica, o aumento no valor de corrente vista em um eletrodo de grafite modificado comparado com eletrodo não modificado (Figura 23) pode sugerir a ocorrência de atração entre a sonda catiônica e o filme polimérico, este é um resultado que corrobora com a proposta de que o filme formado pela eletropolimerização do ácido 2-hidroxifenilacético é de caráter aniônico.

#### 4.1.3. Análise espectroscópica de infravermelho do poli (ácido 2-hidroxifenilacético) formado eletroquimicamente.

O produto da eletrooxidação do ácido 2-hidroxifenilacético foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

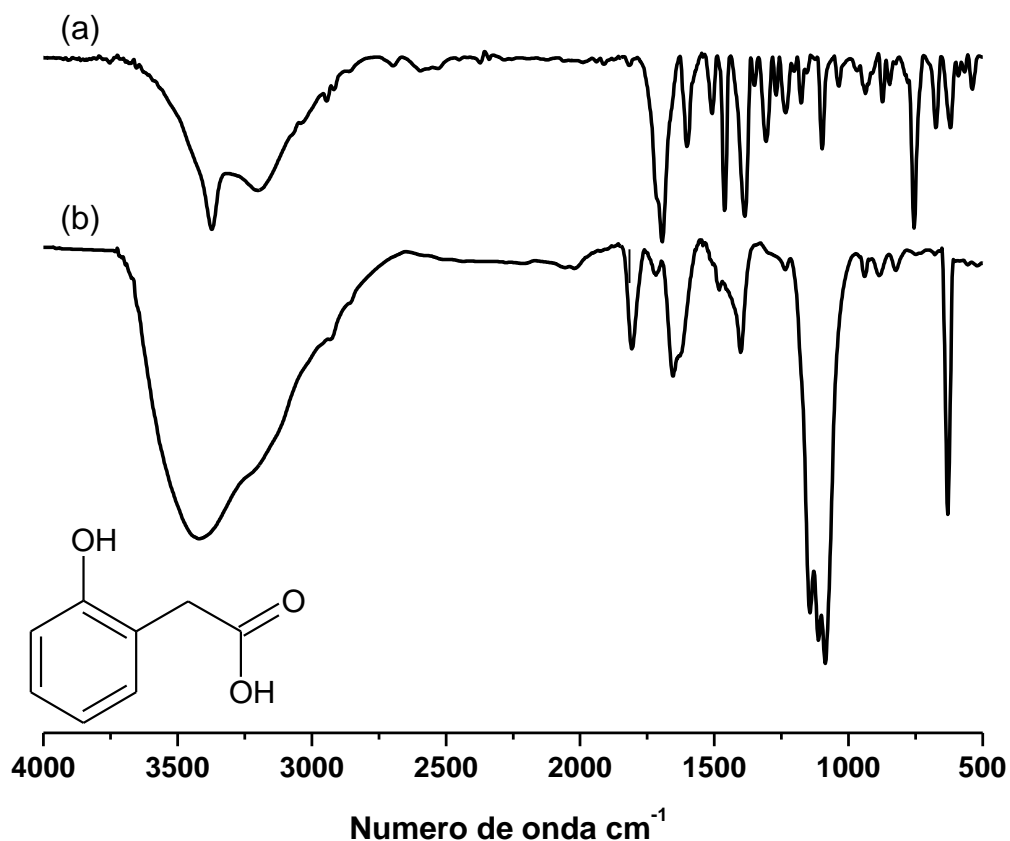


Figura 24 – Espectros na região do infravermelho obtidos em pastilha de KBr para o (a) ácido 2 hidroxifenilacético e (b) o produto da eletrooxidação do ácido 2 hidroxifenilacético.

Para o ácido 2-hidroxifenilacético, o pico estreito em  $3371\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a ao estiramento da ligação O-H do fenol, a banda larga de menor intensidade que a anterior vista de  $2500\text{ a }3200\text{ cm}^{-1}$  com pico em  $3202\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da OH de ácido carboxílico com grupo na posição orto que é capaz de fazer ligação de hidrogênio intramolecular. O pico em  $1692\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento da ligação C=O, os picos em  $1601$ ,  $1472$  e  $1390\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento de ligação C=C de anel aromático, o pico em  $1308\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a deformação angular assimétrica do CH<sub>2</sub>, o pico em  $1238\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento de ligação O–C.

Para o polímero a banda que vai de  $2630\text{ a }3630\text{ cm}^{-1}$  com pico em  $3417\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação O-H de ácido carboxílico, o pico em  $1653\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento da ligação C=O e a banda em  $1401\text{ cm}^{-1}$  é referente a deformação angular da ligação C-H

É possível observar, um triplete entre  $1060\text{ a }1170\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação axial de grupamento éter.

Tabela 4 – Picos e bandas encontrados no espectro na região do infravermelho, para o ácido 2 –hidroxifenilacético e o polímero eletrogerado.

Ligação	Monômero	Polímero
<b>O–H fenólico</b>	$3371\text{ cm}^{-1}$	-
<b>O–H</b>	$2500\text{ a }3200\text{ cm}^{-1}$	$2630\text{ a }3630\text{ cm}^{-1}$
<b>C=O carboxílico</b>	$1692\text{ cm}^{-1}$	$1653\text{ cm}^{-1}$
<b>C–O</b>	$1238\text{ cm}^{-1}$	-
<b>C–O–C</b>	-	$1060\text{ a }1170\text{ cm}^{-1}$

Com base nestes dados pode-se afirmar que a polimerização ocorre preferencialmente através da hidroxila fenólica deixando livre a carboxila do ácido.

#### 4.1.4. Estudo da reação química de polimerização do ácido 2-hidroxifenilacético.

Com o produto da reação do ácido 2-hidroxifenilacético com o persulfato de amônio em meio básico foram feitas análises espectroscópicas e térmicas visando caracterizar o material obtido.

##### 4.1.4.1. Análise espectroscópica na região do infravermelho com transformada de Fourier do poli ácido 2- hidroxifenilacético produzido quimicamente.

As análises do infravermelho foram feitas de acordo com o procedimento descrito acima ( item 3.6.1). Foram feitas comparações do espectro obtido do produto da reação química do ácido 2-hidroxifenilacético (Figura 25).

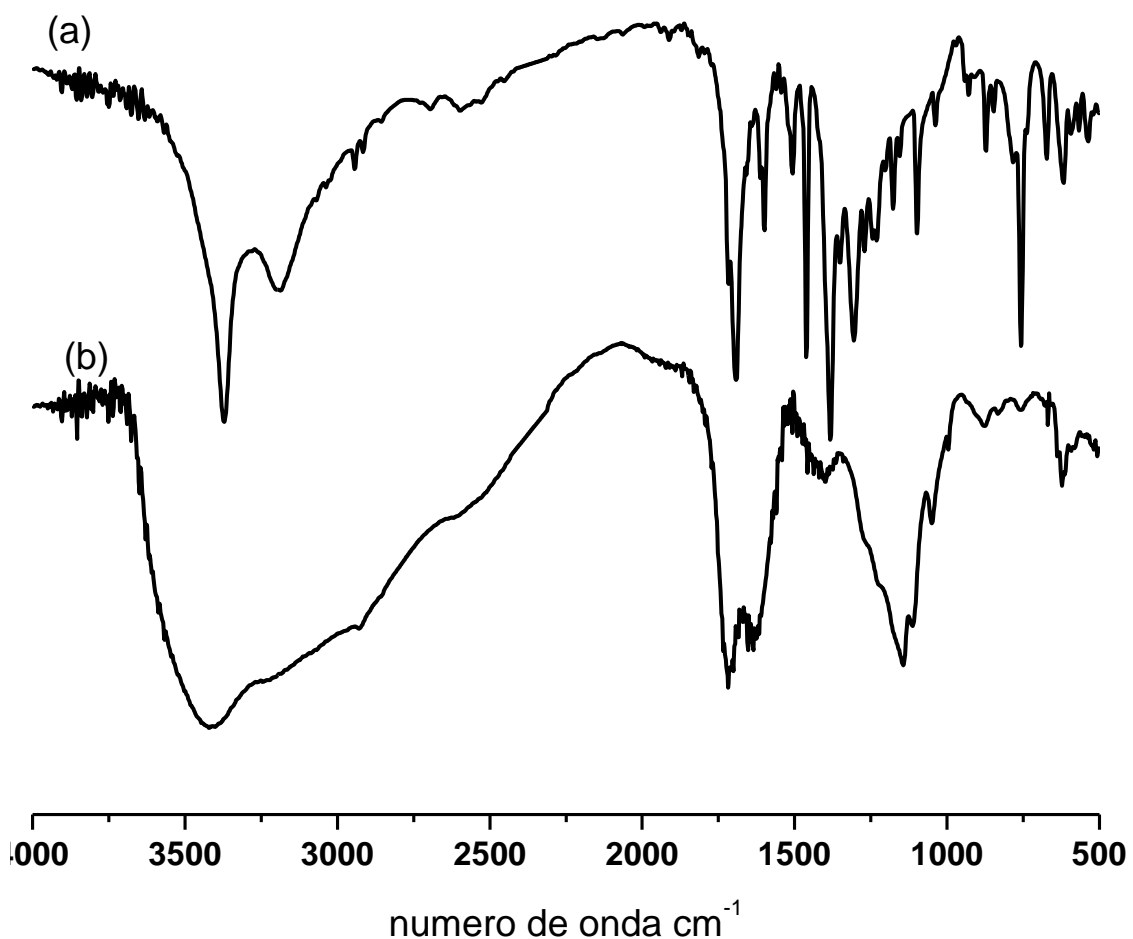


Figura 25 – Espectros na região do infravermelho obtidos em pastilha de KBr para o (a) ácido 2 hidroxifenilacético e (b) o produto da polimerização por via química.

No espectro do polímero (Figura 25b) a banda alargada que vai de 2500 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  com pico em 3419  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a estiramento da ligação O-H. Observa-se também um duplete que vai de 1551 a 1776  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser dividido em dois o primeiro de 1551 a 1684  $\text{cm}^{-1}$  com pico em 1641  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento da ligação C=O em ésteres e a segunda parte que vai de 1684 a 1776  $\text{cm}^{-1}$  com pico em 1718  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento da ligação C=O de ácido carboxílico. A banda que vai de 1030 a 1260  $\text{cm}^{-1}$  com pico em 1144  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento assimétrico do grupamento C – O – C.

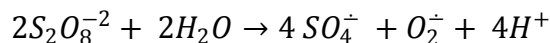
Tabela 5 – Picos e bandas encontrados no espectro na região do infravermelho, para o ácido 2 –hidroxifenilacético e o polímero sintetizado via oxidação química.

Ligação	Monômero	Polímero
O–H fenólico	3371 $\text{cm}^{-1}$	-
O–H	2500 a 3200 $\text{cm}^{-1}$	2500 a 3600 $\text{cm}^{-1}$
C=O carboxílico	1692 $\text{cm}^{-1}$	1718 $\text{cm}^{-1}$
C–O–C	-	1144 $\text{cm}^{-1}$

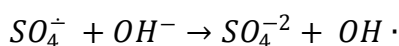
Com base no procedimento experimental apoiado pelos resultados obtidos, que mostraram o aparecimento do grupo éter e o grupo carboxila livre, foi feita a proposta de um mecanismo para reação de polimerização por via química.

#### 4.1.4.2.Proposta de mecanismo de polimerização química para o ácido 2–hidroxifenilacético.

Algumas informações referentes ao persulfato de amônio se fazem necessárias.



Esse radical sulfato ( $SO_4^{\cdot -}$ ) em meio básico reage da seguinte forma



Com radical hidroxila ( $OH^{\cdot}$ ) começa o mecanismo de polimerização(Ahmad *et al.*, 2013). Ocorrendo o ataque radicalar. A Figura 26 apresenta o mecanismo juntamente com os híbridos de ressonância.

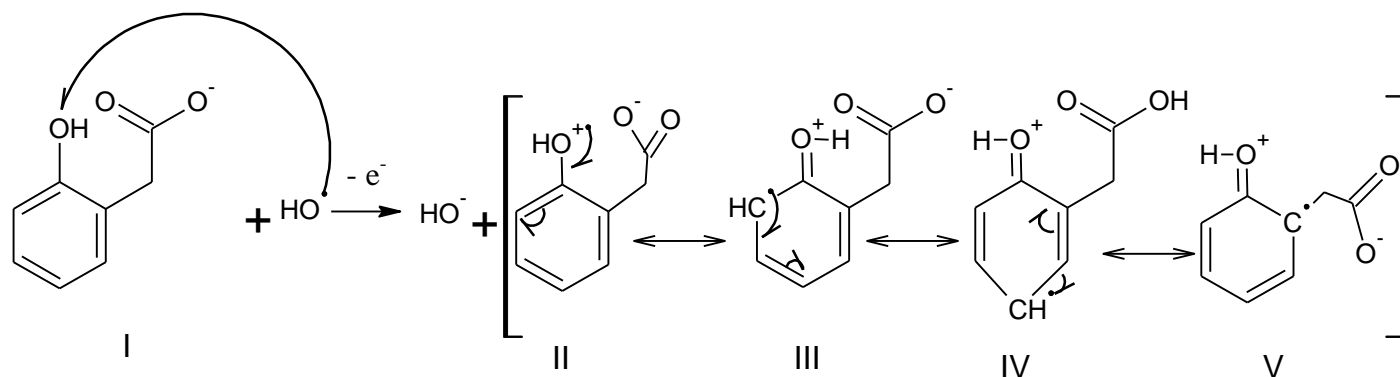


Figura 26 – Etapa 1 do mecanismo de polimerização do ácido 2-hidroxifenilacético.

Em sequência, a estrutura II perde o hidrogênio fenólico para a base  $\text{OH}^-$  presente no meio, formando o radical oxigênio.

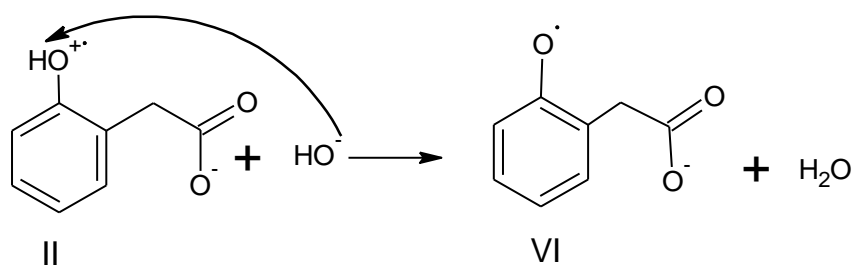


Figura 27 – Etapa 2 do mecanismo de polimerização do ácido 2 – hidroxifenilacético.

A formação do dímero ocorre com o ataque do oxigênio radical da estrutura VI ao carbono radical da estrutura IV.

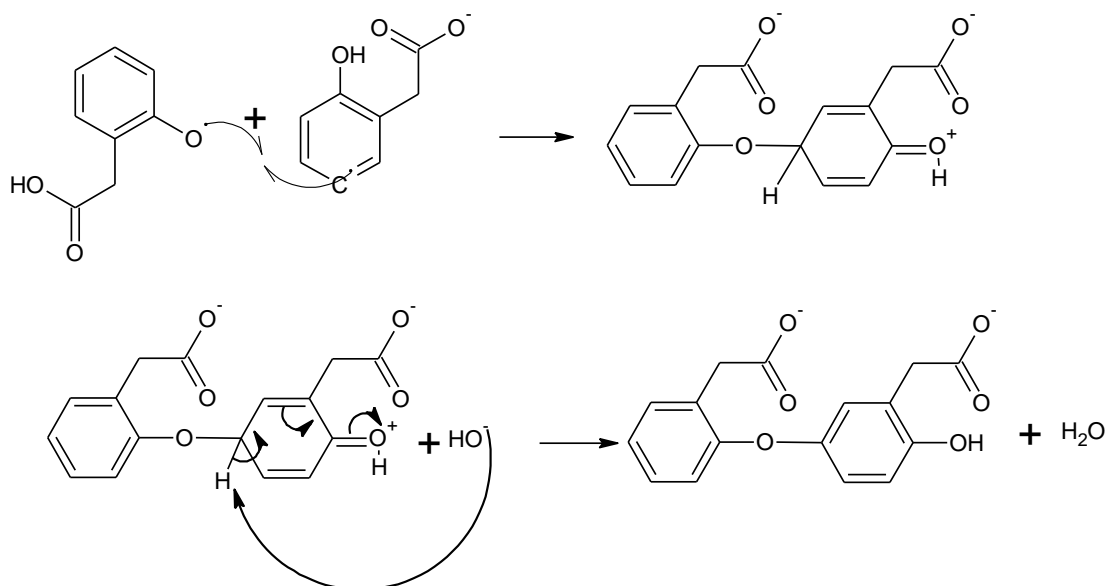


Figura 28 – Etapa 3 do mecanismo de polimerização do ácido 2 – hidroxifenilacético.

A reação é continuada pelo ataque de outro radical hidroxila retirando um hidrogênio via radicalar da hidroxila fenólica do dímero.

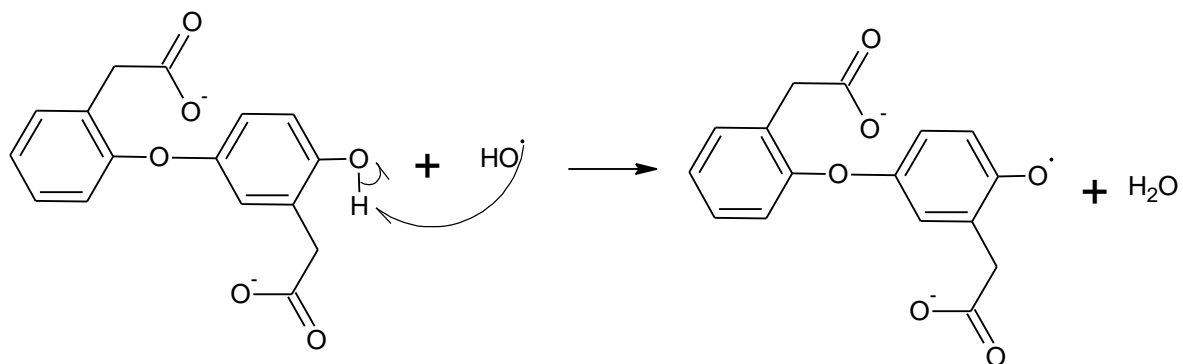


Figura 29– Etapa 4 do mecanismo de polimerização do ácido 2 – hidroxifenilacético.



Esse dímero com oxigênio radicalar ataca outra estrutura IV formando o trímero

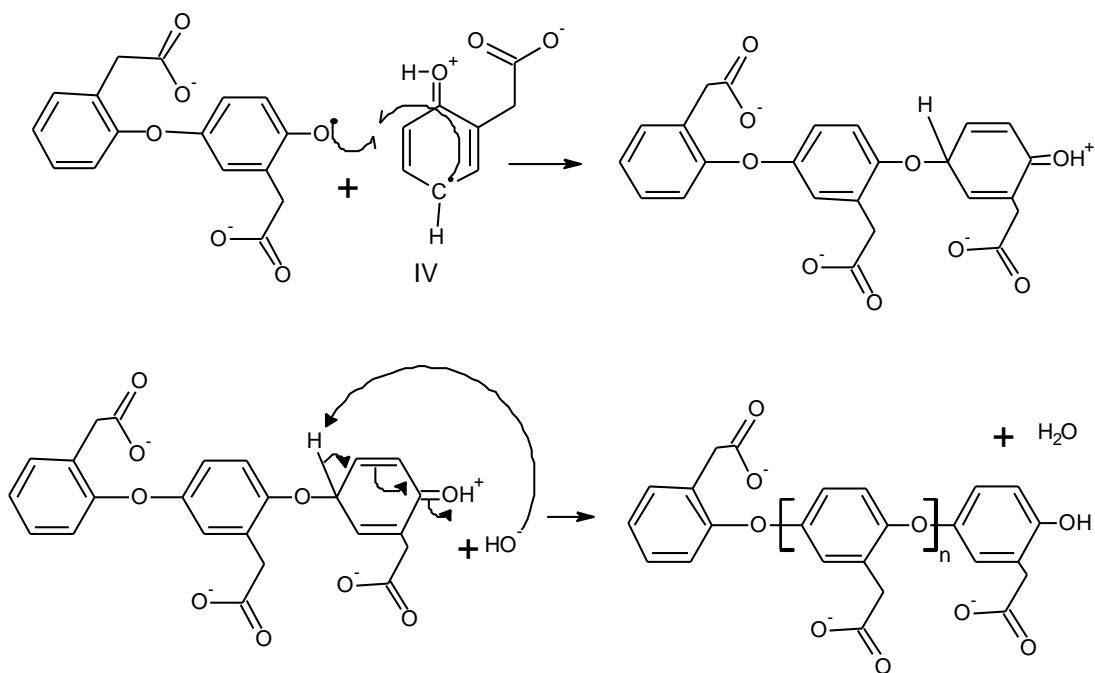


Figura 30– Etapa 5 do mecanismo de polimerização do ácido 2 – hidroxifenilacético.

#### 4.1.4.3. Análises por difração de raios x.

A técnica de difração de raios X foi utilizada como forma de comparação do produto formado pela reação do ácido 2- hidroxifenilacético com oxidante persulfato de amônio em meio básico e o material de partida (monômero)(Figura 31).

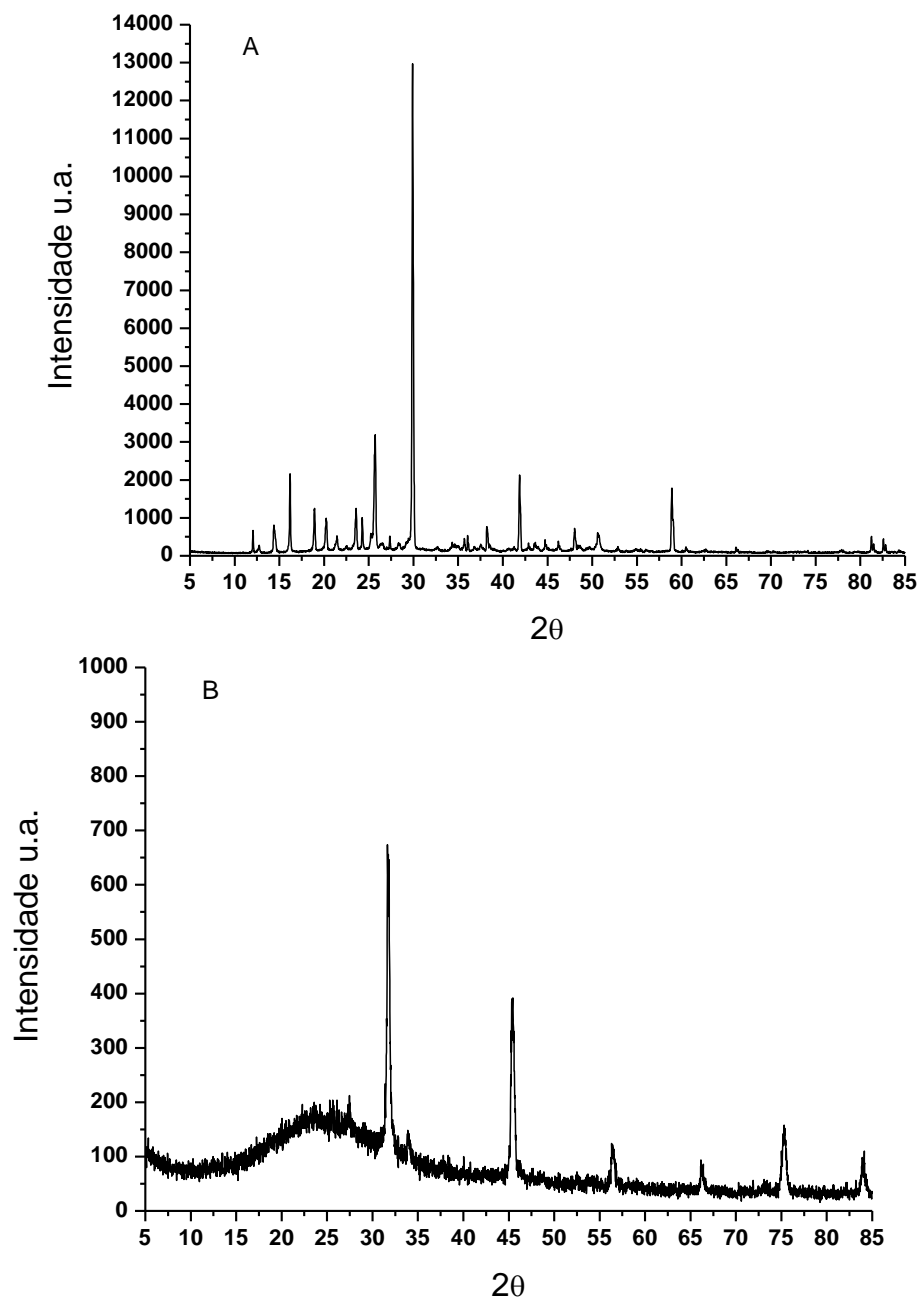


Figura 31 – Difrátogramas do (A) monômero (ácido 2- hidroxifenilacético) e do (B) polímero obtido pela reação química.

Estes difratogramas mostram que a cristalinidade vista no monômero decai muito se comparado ao polímero, isto pode ser observado pelo valor da intensidade dos gráficos.

#### 4.1.4.4. Análise espectroscópica na região do Uv-visível do ácido 2-hidroxifenilacético e do polímero sintetizado quimicamente.

A análise foi feita com etilenoglicol como solvente, em cubeta de quartzo de 200 a 1100 nm.

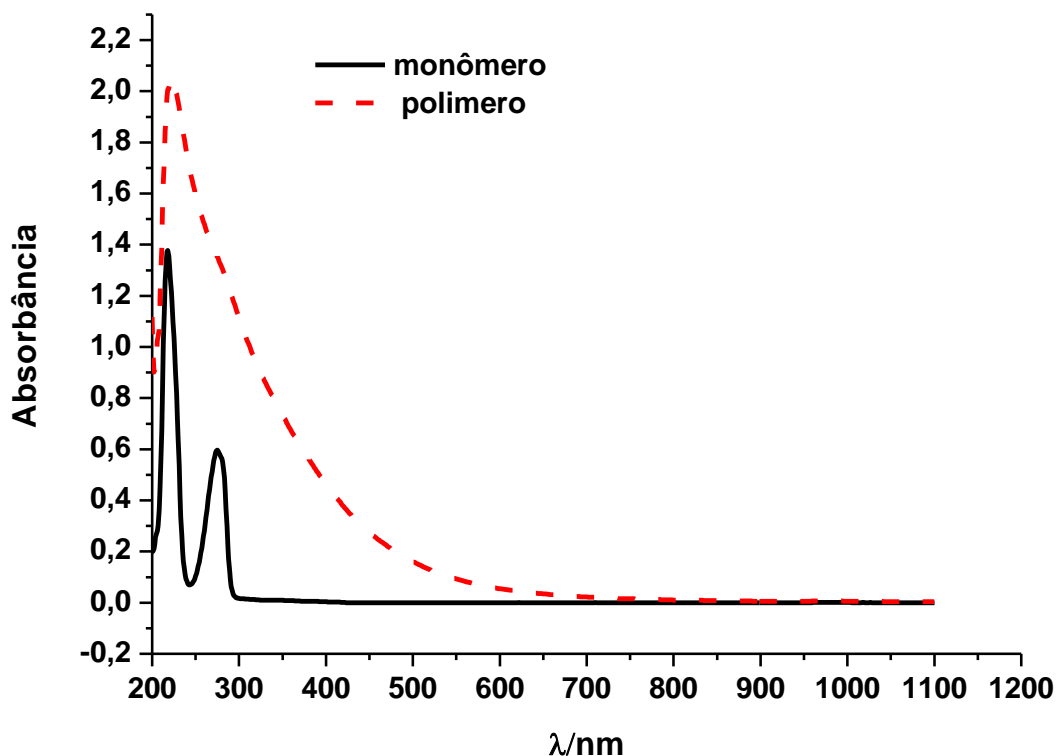


Figura 32 – Espectros no ultravioleta ao visível do ácido 2-hidroxifenilacético e de seu polímero derivado dissolvidos em etilenoglicol.

O espectro de absorção para o monômero (ácido 2-hidroxifenilacético) feito em etilenoglicol é caracterizado por uma banda de maior intensidade em 218 nm e outra de intensidade menor em 276 nm. As bandas são características de transições  $\pi - \pi^*$  provenientes de anel aromático, que é fortemente influenciada pelos grupos auxocrômicos ligados no anel, substituintes que são considerados fortes doadores de carga eletrônica, como OH.

Para o polímero houve mudanças significativas com relação às bandas de absorção se comparado ao monômero. Há uma banda de intensidade máxima por volta de 223 nm e um ombro em 280 nm e se estende até 670 nm. Ocorre um deslocamento batocrômico em

relação ao monômero comparado com o polímero. Este efeito batocrômico no máximo de absorção implica em uma importante deslocalização eletrônica  $\pi$ , demonstrando a presença de um maior número de segmentos conjugados no polímero.

#### 4.1.4.5. Análise termogravimétrica do ácido 2-hidroxifenilacético e o produto de sua polimerização química.

Testes de termogravimetria e de análise diferencial de temperatura foram feitos em atmosfera de gás nitrogênio com o monômero (ácido 2-hidroxifenilacético e o produto resultante da polimerização realizada por via química.

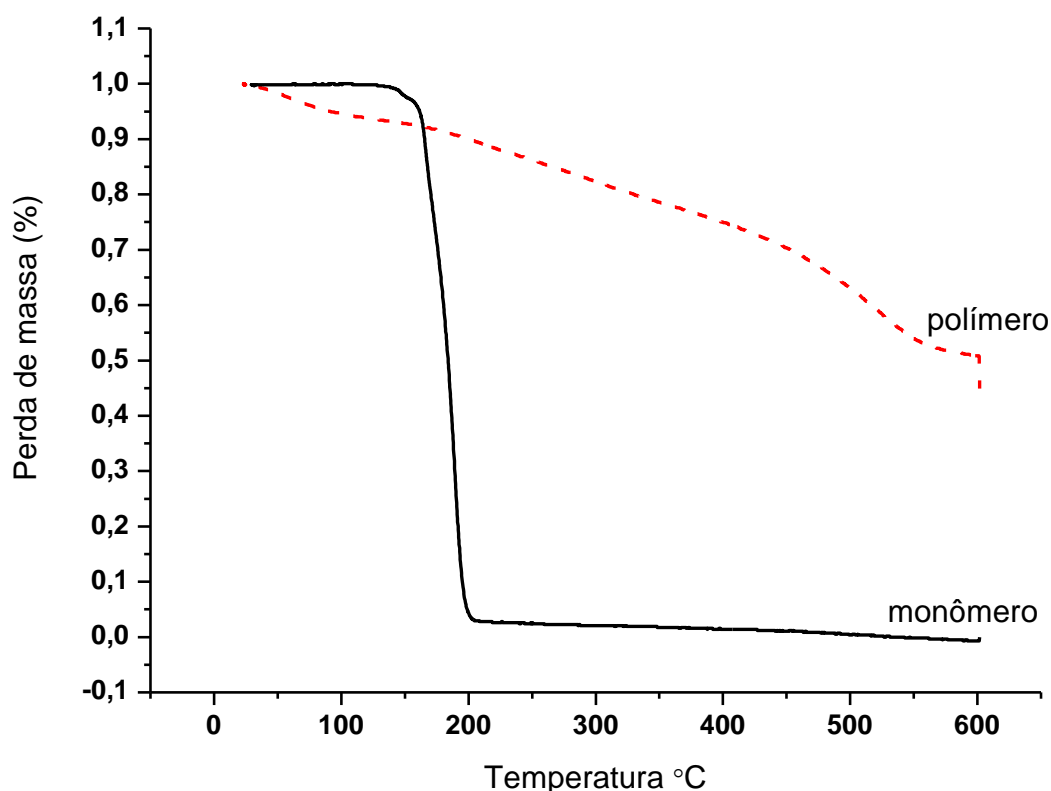


Figura 33 – Curvas termogravimétricas comparativas do monômero (ácido 2-hidroxifenilacético) e do polímero resultante da reação química de polimerização.

Para o ácido 2-hidroxifenilacético é possível dizer que o processo de perda de massa começa em 150 °C, atingindo seu máximo a 200 °C. Para o polímero pode-se dizer que o comportamento térmico é diferente do monômero, pois não apresenta perda de massa significativa em uma temperatura determinada. Isso indica que a perda de massa do

polímero é um processo complexo de decomposição térmica, onde pode ocorrer a descarboxilação com um rearranjo de cadeia promovendo a formação de novas estruturas.

A Figura 34 mostra as curvas de análise diferencial térmica em caráter comparativo entre o monômero ácido 2-hidroxifenilacético e o polímero derivado da polimerização química deste ácido.

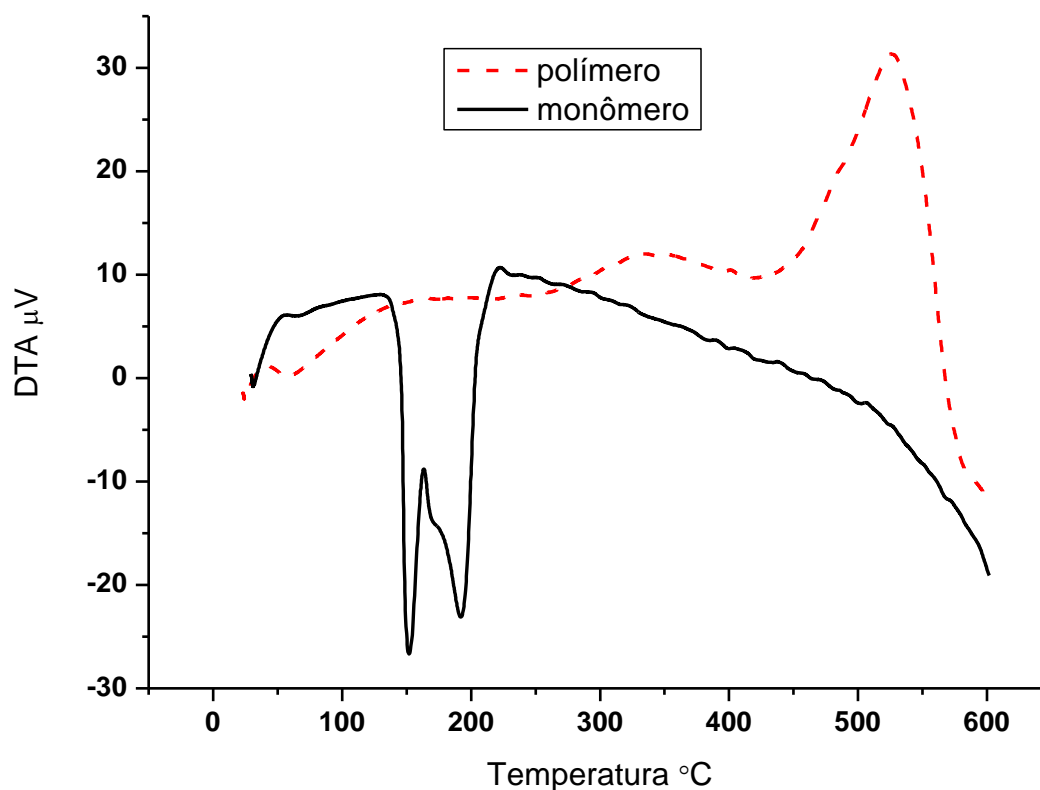


Figura 34 – Curvas da análise diferencial térmica comparativa do monômero (ácido 2- hidroxifenilacético) e do polímero resultante da reação química de polimerização.

Para o monômero é visto uma endoterma na região de 146 a 163 °C onde é vista a fusão do monômero (ponto de fusão do ácido 2-hidroxifenilacético 145 °C) e outra endoterma que vai de 164 a 220 °C e pode ser atribuída a decomposição térmica do material. Para o polímero é visto uma endoterma entre 40 a 70 °C que é atribuída a evaporação de água, um segundo evento que pode estar relacionado a descarboxilação do polímero e o último pico em aproximadamente 500 ° (pico exotérmico), podendo ser atribuído a decomposição térmica do material.

## 4.2. Caracterização do ácido 2- hidroxibenzoico.

Estudos de eletrodeposição, troca iônica, análises óticas e térmicas foram realizados com ácido 2-hidroxibenzoico e ao produto formado a partir da sua polimerização química e eletroquímica

### 4.2.1. Eletro deposição do ácido 2- hidroxibenzoico.

Os voltamogramas cíclicos (Figura 35) mostram informações sobre o processo de eletropolimerização do filme polimérico derivado do ácido 2-hidroxibenzoico. Em meio de ácido perclórico 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

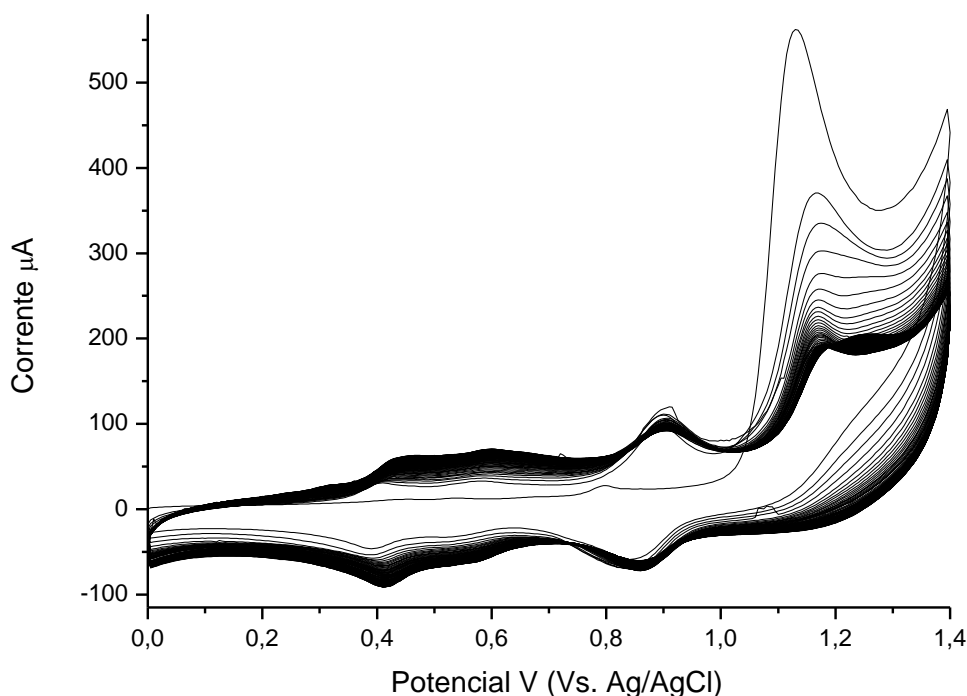


Figura 35 – 100 voltamogramas cíclicos de eletrodo de grafite contendo ácido 2-hidroxibenzoico  $2,50 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> em solução de ácido perclórico 0,5 mol L<sup>-1</sup>, pH 0,30; 50 mV.s<sup>-1</sup>.

A primeira varredura de potencial feita a 50 mV s<sup>-1</sup> e num intervalo de 0 a 1,40 V, apresenta um pico de oxidação irreversível ( $E_{p,a} = +1,13V$ ) atribuído a oxidação do monômero. Repetidas varreduras de potencial mostraram o aparecimento, e continuo crescimento de dois pares redox, um, com pico de oxidação em +0,40 V e redução em

+0,41 V e outro com pico de oxidação em +0,90 V e redução em +0,85 V, esses picos são atribuídos à formação do filme polimérico.

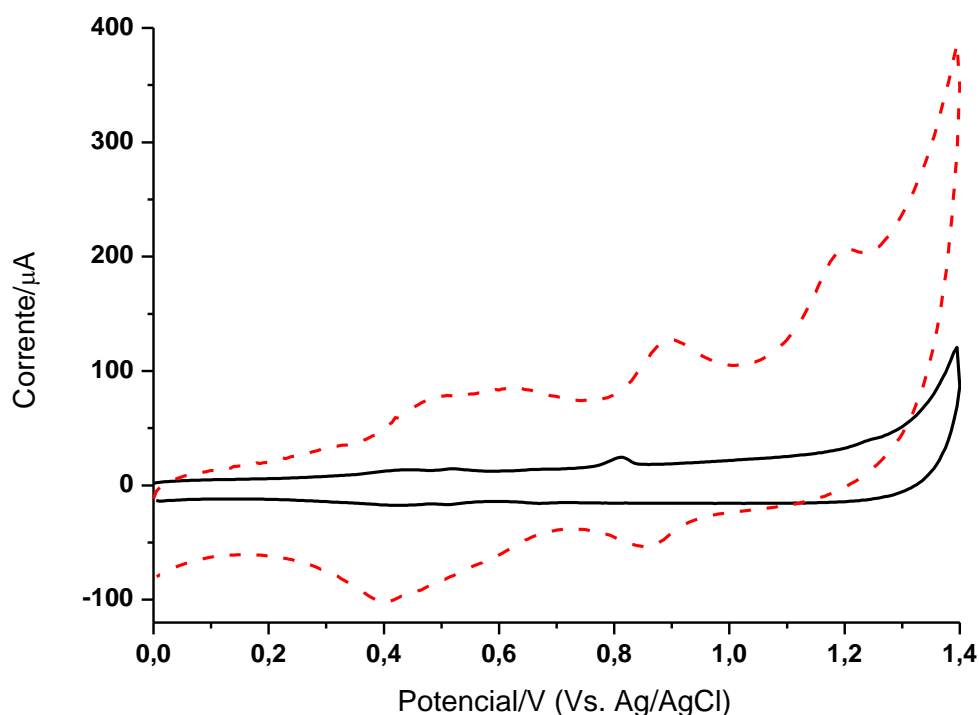


Figura 36– Voltametria cíclica de eletrodo de grafite, em solução de ácido perclórico, (-) antes e (--) depois da modificação com poli(ácido 2-hidroxibenzóico).

O comportamento eletroquímico do eletrodo modificado foi analisado em solução de ácido perclórico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  sem a presença de monômero (Figura 36). Para o eletrodo modificado com poli ácido 2-hidroxifenilacético são observadas duas bandas de oxidação (0,48 e 0,89 V) e duas de redução (0,40 e 0,85 V) atribuídas a modificação da superfície de grafite com filme polimérico eletrogerado a partir do ácido 2-hidroxifenilacético.

#### 4.2.1.1. Estudo de troca iônica do poli(ácido 2-hidroxibenzóico) produzido eletroquimicamente.

A Figura 37 mostra os voltamogramas cíclicos de um eletrodo de grafite antes e depois de modificado com poli (ácido 2-hidroxibenzóico) em solução de ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio a  $100\text{mV s}^{-1}$ .

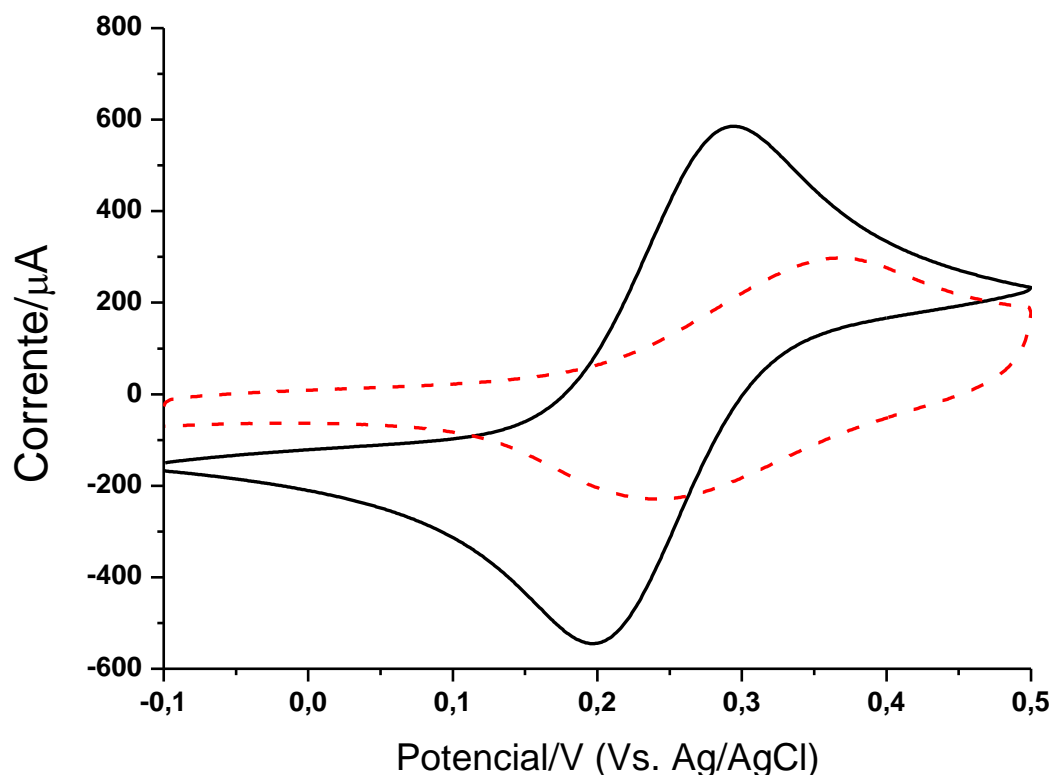


Figura 37– Voltametria cíclica de um eletrodo de grafite, em solução de ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio, (-) antes e (--) depois da modificação com poli (ácido 2-hidroxibenzóico).

Os estudos com o par redox ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio mostraram a ocorrência de um deslocamento no potencial de oxidação ( $E_{\text{p}_{\text{oxi}}}$ ) de +0,29 para + 0,36 V ( $\Delta E_{\text{p}_{\text{oxi}}} = + 7 \text{ mV}$ ) e no potencial de redução ( $E_{\text{p}_{\text{red}}}$ ) de +0,19 para + 0,24 V ( $\Delta E_{\text{p}_{\text{red}}} = + 5 \text{ mV}$ ), após a formação do polímero. Estes valores de variação de potencial indicam que o circuito elétrico apresenta maior resistência de transferência de carga no eletrodo contendo o filme comparado ao eletrodo sem o filme. Isto é visto pelo deslocamento no valor de potencial para potenciais maiores e também pela diminuição nas



correntes de pico ( $I_p$ ) em, aproximadamente 55,91% para corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e de 48,73% para corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ), representando valores de variação de corrente  $\Delta I_{pa}$  e  $\Delta I_{pc}$  de -284 e -322  $\mu\text{A}$  respectivamente.

A sonda de ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio é de natureza aniônica, a queda no valor de corrente observada no eletrodo de grafite modificado quando comparado com eletrodo não modificado (Figura 37), indica repulsão entre os anions presentes na solução e no filme polimérico. Esta é uma evidência que o filme formado pela eletropolimerização do ácido 2-hidroxibenzóico apresenta características de um polímero aniônico. Isto pode ser confirmado pela utilização de uma sonda catiônica como a da solução de cloreto de hexaaminrutênio (II). A Figura 38 mostra os voltamogramas cíclicos de um eletrodo de grafite antes e depois de modificado com poli(ácido 2-hidroxifenilacético) em solução de cloreto de hexaaminrutênio (II), a  $100\text{mV s}^{-1}$ .

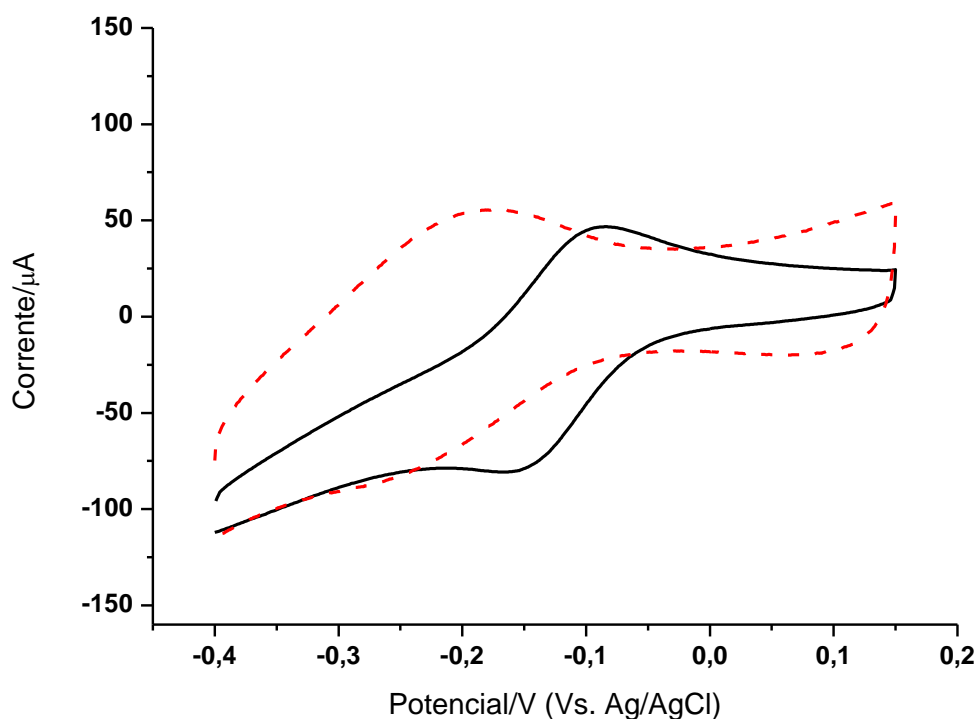


Figura 38– Voltametria cíclica de eletrodo de grafite, em solução de cloreto de hexaaminrutênio (II) a  $100\text{mV s}^{-1}$ , (-) antes e (--) depois da modificação com poli(ácido 2-hidroxibenzóico).

Estudos com a sonda cloreto de hexaaminrutênio(II) ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ) mostraram a ocorrência de um deslocamento no potencial de oxidação ( $E_{\text{p}_{\text{oxi}}}$ ) de - 0,08 para - 0,17 V ( $\Delta E_{\text{p}_{\text{oxi}}} = - 9 \text{ mV}$ ) e no potencial de redução ( $E_{\text{p}_{\text{red}}}$ ) de - 0,15 para - 0,27 V ( $\Delta E_{\text{p}_{\text{red}}} = -12 \text{ mV}$ ), após a formação do polímero. Estes valores de variação de potencial indicam que o circuito elétrico apresenta menor resistência de transferência de carga no eletrodo contendo o filme comparado ao eletrodo sem o filme.

A sonda da solução de cloreto de hexaaminrutênio (II) é de natureza catiônica, o aumento no valor de corrente vista em eletrodo de grafite modificado comparado com eletrodo não modificado (Figura 38) sugere a ocorrência de atração entre a sonda catiônica e filme polimérico, indicando que o filme formado pela eletropolimerização do ácido 2-hidroxibenzóico é de caráter aniônico.

#### **4.2.2. Análise espectroscópica de infravermelho do poli (ácido 2-hidroxibenzóico) formado eletroquimicamente.**

O produto da eletrooxidação do ácido 2-hidroxibenzóico foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Figura 39).

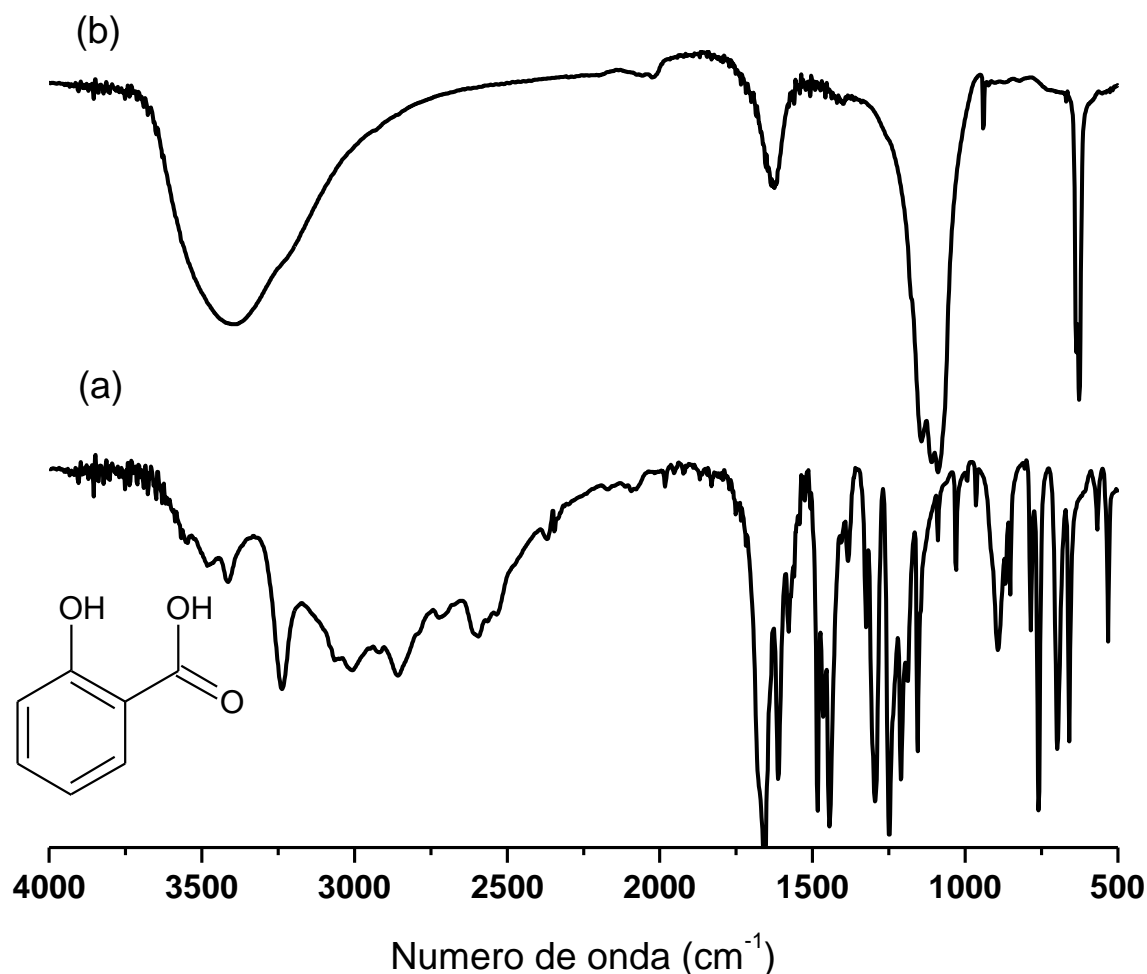


Figura 39 – Espectros na região do infravermelho obtidos em pastilha de KBr para o (a) ácido 2-hidroxibenzóico e (b) o produto da eletrooxidação do ácido 2-hidroxibenzóico.

No espectro do monômero ácido 2-hidroxibenzóico (2HBA) é possível visualizar uma banda intensa e fina com pico em  $3237\text{ cm}^{-1}$  que é referente ao estiramento da ligação O-H do fenol, em  $3010$  a  $3060\text{ cm}^{-1}$  estiramento da ligação C – H de anel aromático dissubstituído (diminui com aumento do número de substituintes), o pico intenso em  $760\text{ cm}^{-1}$  e os picos de baixa intensidade em  $959$  e  $850\text{ cm}^{-1}$  aparecem devido à deformação angular de hidrogênio ligado a carbono do anel, os picos em  $1610$ ,  $1440$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao estiramento da ligação C=C em anéis aromáticos e o pico em  $1702$  é atribuído ao estiramento da ligação C=O.

Para o polímero a banda que vai de  $2800$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$  com pico em  $3410\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação O-H de ácido carboxílico, o pico em  $1633\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento da ligação C=O

É possível observar, um triplete entre 1030 a 1190  $\text{cm}^{-1}$ , referente à deformação axial de grupamento éter.

Tabela 6 – Picos e bandas encontrados no espectro na região do infravermelho, para o ácido 2-hidroxibenzóico e o polímero eletrogerado.

Ligação	Monômero	Polímero
O-H fenólico	3237 $\text{cm}^{-1}$	-
O-H	3067 $\text{cm}^{-1}$	2800 a 3600 $\text{cm}^{-1}$
C=O carboxílico	1702 $\text{cm}^{-1}$	1633 $\text{cm}^{-1}$
C-O-C	-	1030 a 1190 $\text{cm}^{-1}$

Com base nestes dados pode-se afirmar que a polimerização ocorre preferencialmente através da hidroxila fenólica deixando livre a carboxila do ácido.

#### 4.2.3. Estudo da reação química de polimerização do ácido 2-hidroxibenzóico.

Com o produto da reação do ácido 2-hidroxibenzóico com o persulfato de amônio em meio básico foram feitas análises ópticas térmicas e eletroquímicas, visando caracterizar o material obtido.

#### 4.2.3.1. Análise na região do infravermelho do ácido 2-hidroxibenzoico e o produto de sua polimerização química.

As análises do infravermelho foram feitas a critério de comparação do espectro obtido do monômero (ácido 2-hidroxibenzoico) e do produto da reação química.

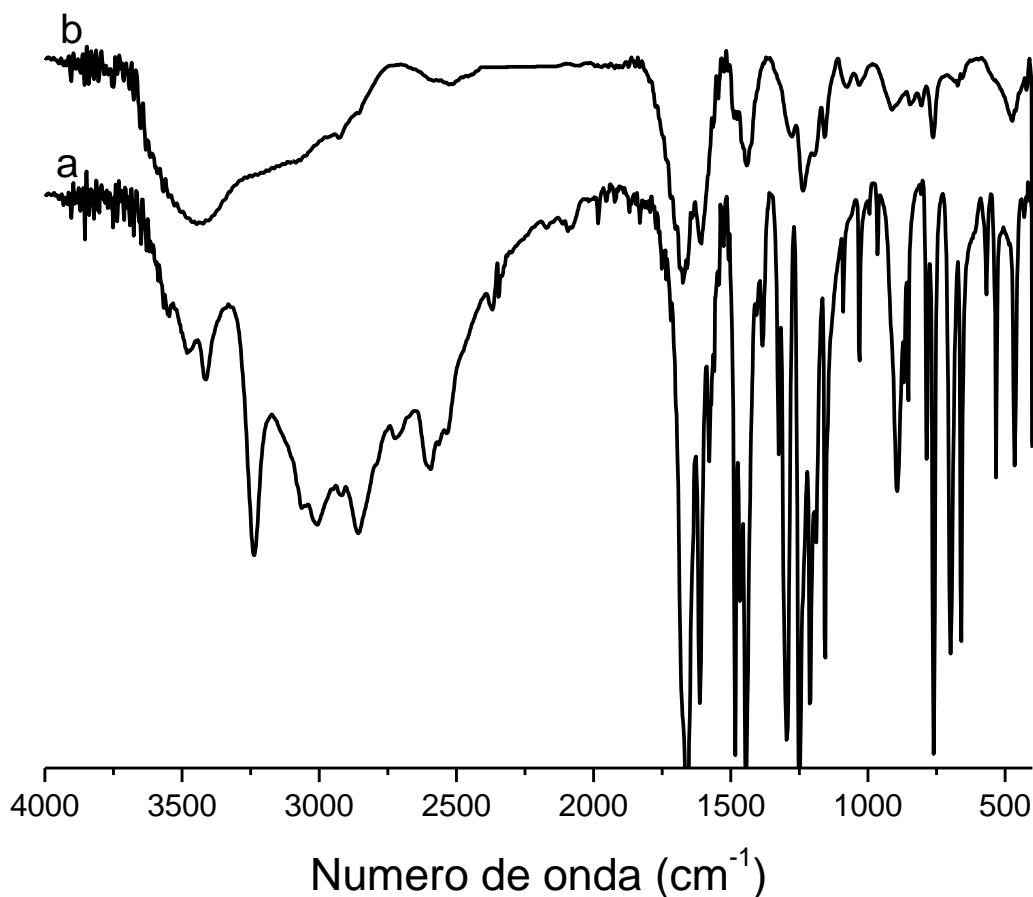


Figura 40 – Espectros na região do infravermelho obtidos a partir de pastilhas de KBr (a) do ácido 2-hidroxibenzoico e (b) do produto da polimerização química do ácido 2-hidroxibenzoico.

A banda que vai de 3270 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  com pico em 3441  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do polímero mostra o estiramento da ligação O – H de carboxila com ligação de hidrogênio intermolecular. Em 1230  $\text{cm}^{-1}$  pode se observar o estiramento assimétrico do grupo C – O – C do éter do polímero. Pela banda vista em 1680  $\text{cm}^{-1}$  observa se o estiramento da ligação C = O da carboxila ligada ao carbono do anel aromático. A visualização da mudança das

bandas do grupo O – H e também do grupamento C – O – C (éter) indicam que a polimerização ocorre através da hidroxila fenólica.

Tabela 7 – Picos e bandas encontrados no espectro na região do infravermelho, para o ácido 2 –hidroxibenzoico e o polímero sintetizado via oxidação química.

Ligação	Monômero	Polímero
O–H fenólico	3237 cm <sup>-1</sup>	-
O–H carboxílico	3067 cm <sup>-1</sup>	3441 cm <sup>-1</sup>
C=O carboxílico	1702 cm <sup>-1</sup>	1676 cm <sup>-1</sup>
C–O–C	-	1230 cm <sup>-1</sup>

Com base no procedimento experimental apoiado pelos resultados obtidos, que mostraram o aparecimento do grupo éter e o grupo carboxila livre, foi feita a proposta de um mecanismo para reação de polimerização por via química.

#### 4.2.3.2.Proposta de mecanismo de polimerização do ácido 2 - hidroxibenzoico

Com radical hidroxila ( $OH \cdot$ ) começa o mecanismo de polimerização

Primeiramente vemos os híbridos de ressonância.

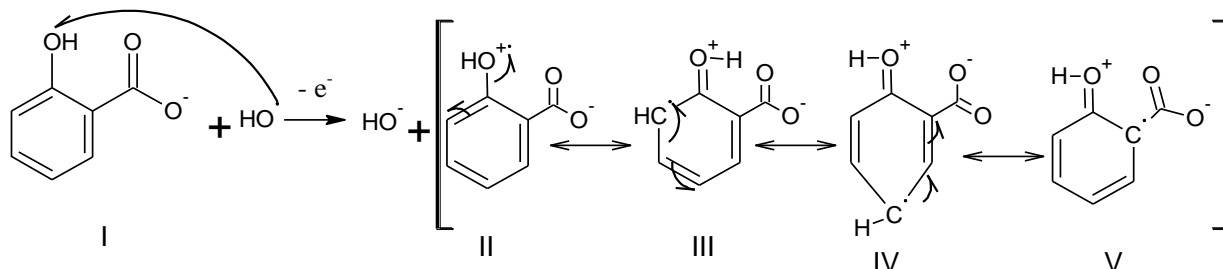


Figura 41 – Etapa 1 do mecanismo de polimerização do ácido 2 – hidroxibenzoico.

Posteriormente a base ( $^-\text{OH}$ ) presente no meio ataca o hidrogênio fenólico da estrutura II, formando o radical oxigênio representado na estrutura IV.

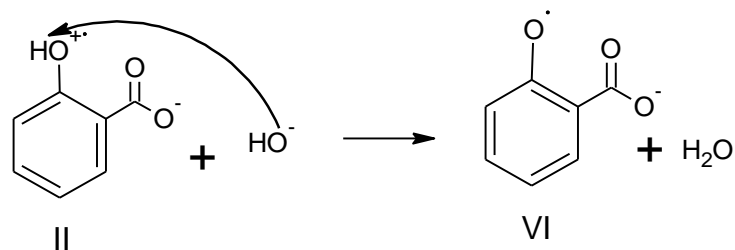


Figura 42– Etapa 2 do mecanismo de polimerização do ácido 2 – hidroxibenzóico.

A formação do dímero ocorre com o ataque do oxigênio radical da estrutura VI ao carbono radical da estrutura IV.

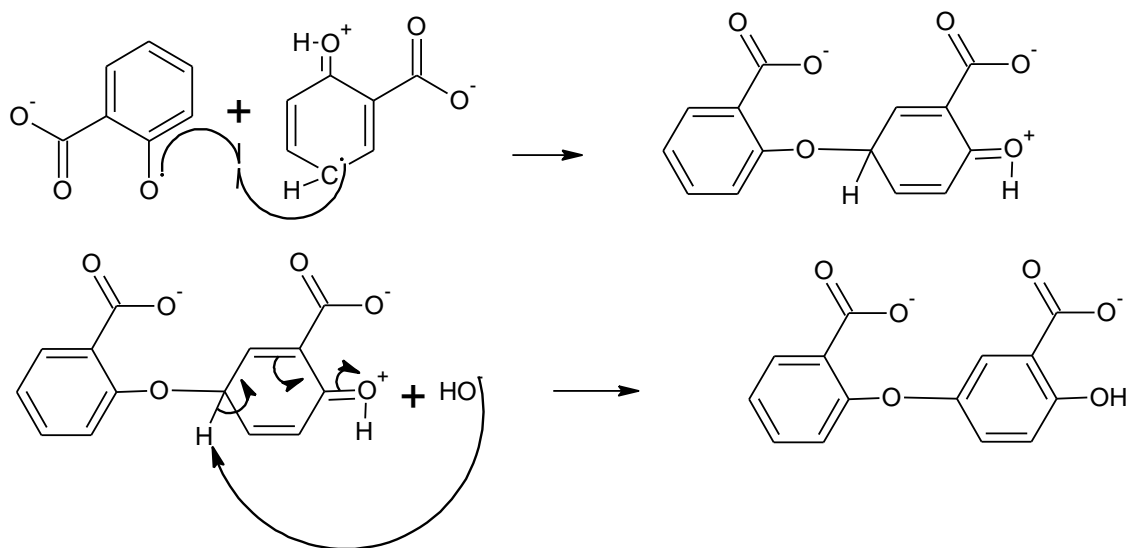


Figura 43– Etapa 3 do mecanismo de polimerização do ácido 2 – hidroxibenzóico.

A reação é continuada por outro radical hidroxila retirando um hidrogênio por via radicalar da hidroxila fenólica do dímero.

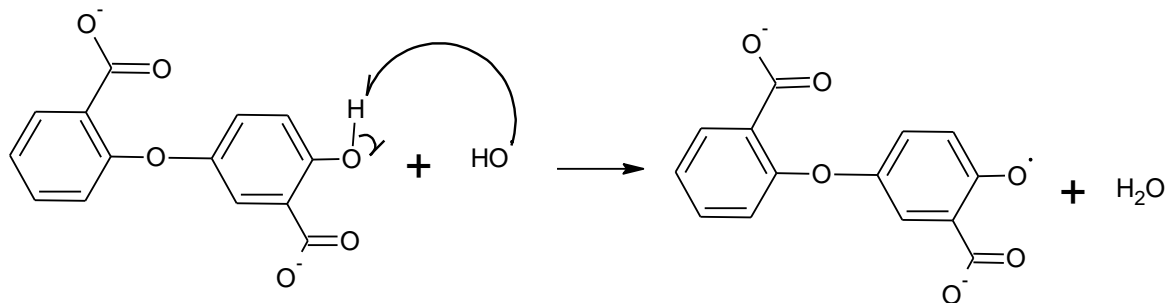


Figura 44– Etapa 4 do mecanismo de polimerização do ácido 2 – hidroxibenzóico

Esse dímero com oxigênio radicalar combina com o carbono radical de outra estrutura IV.

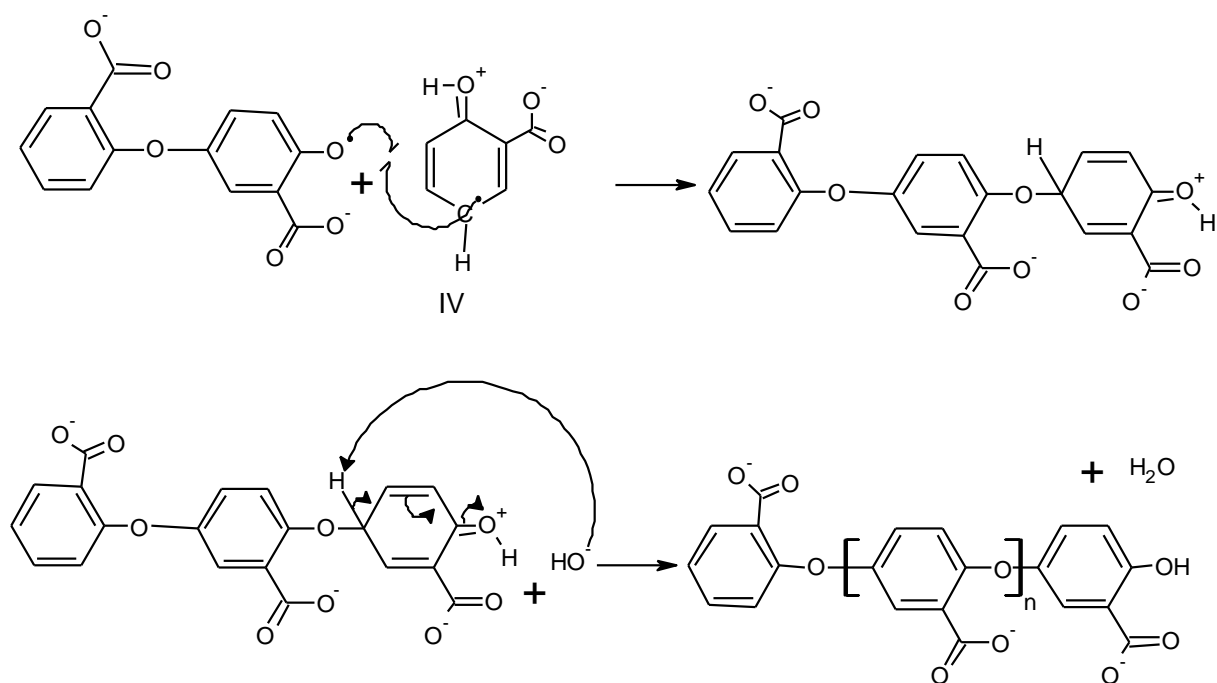


Figura 45 – Etapa 5 do mecanismo de polimerização do ácido 2 – hidroxibenzoico.



#### 4.2.3.3. Análises por difração de raios X.

A técnica de difração de raios x foi utilizada como forma de comparação do produto formado pela reação do ácido 2- hidroxibenzóico com oxidante persulfato de amônio em meio básico e o material de partida (monômero) a fim de comparar suas estruturas cristalinas.

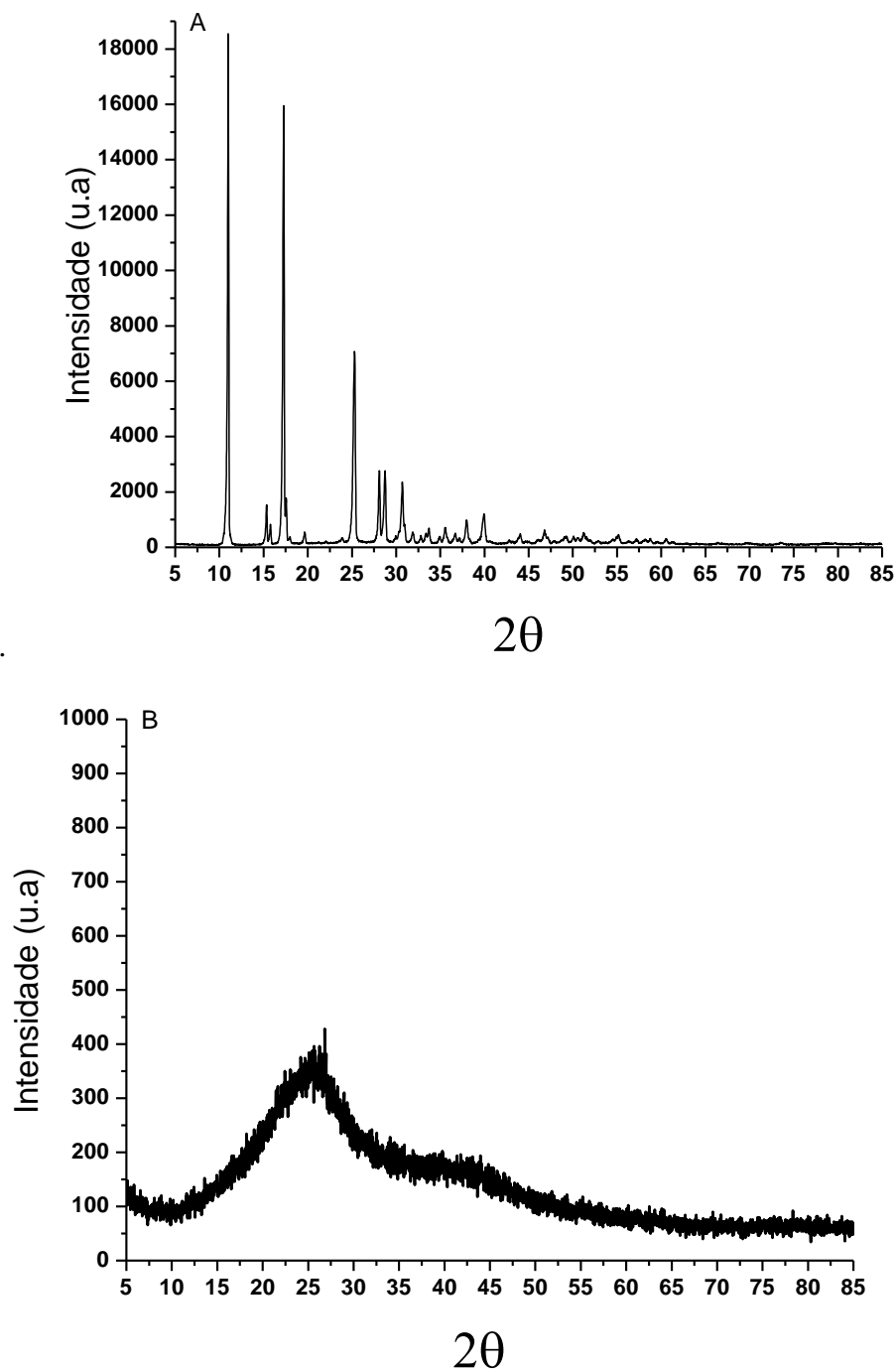


Figura 46– Difractogramas do(A) monômero (ácido 2- hidroxibenzóico) e do(B) polímero obtido pela reação química

Estes difratogramas mostram que a cristalinidade vista no monômero decai muito se comparado ao polímero, isto pode ser observado também pelo valor da intensidade nos difratogramas.

#### 4.2.3.4. Análise espectroscópica na região do Uv-visível do ácido 2-hidroxibenzóico e do polímero sintetizado quimicamente.

A análise foi feita com etilenoglicol como solvente, pois foi o solvente que melhor solubilizou as amostras, em cubeta de quartzo de 200 a 1100 nm.

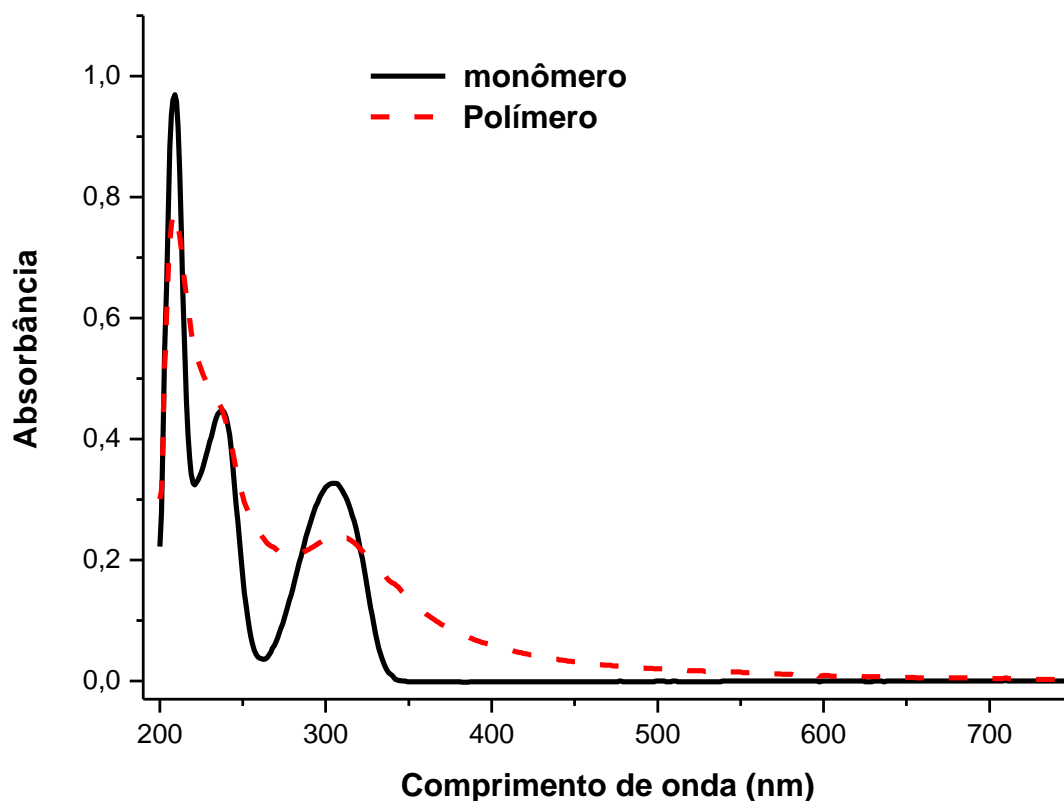


Figura 47 – Espectros no ultravioleta ao visível do ácido 2-hidroxibenzóico e de seu polímero derivado dissolvidos em etilenoglicol.

O espectro de absorção para o monômero (ácido 2-hidroxibenzóico) feito em etilenoglicol é caracterizado por uma banda em 208 nm, outra em 236 nm e outra em 304 nm. As bandas são características de transições  $\pi - \pi^*$  provenientes de anel aromático, que é fortemente influenciada pelos grupos auxocrômicos ligados no anel, substituintes que são considerados fortes doadores de carga eletrônica, como OH.

Na Figura 47, pode-se observar um alargamento das bandas do polímero em relação ao espectro do monômero. Observa-se também um aumento na extensão de absorção do polímero na região do visível (acima de 350 nm) o que evidencia o aumento da extensão de conjugação presente na estrutura do polímero.

#### 4.2.3.5. Análise termogravimétrica do ácido 2-hidroxibenzóico e o polímero derivado de sua reação química.

Testes de termogravimetria e de análise diferencial de temperatura foram feitos em atmosfera de gás nitrogênio com o monômero (ácido 2-hidroxibenzóico) e o produto resultante da polimerização realizada por via química.

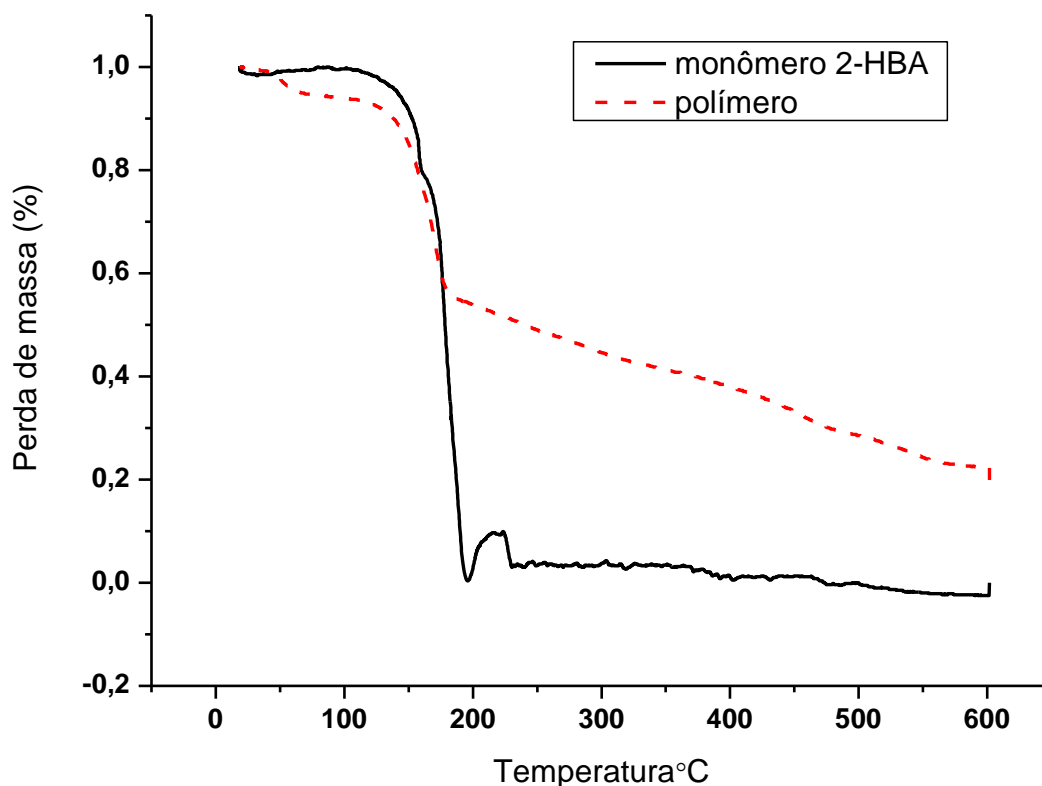


Figura 48 – Curvas termogravimétricas do monômero (ácido 2- hidroxibenzóico) e do polímero resultante da reação química de polimerização.

Na Figura 48 o monômero 2-hidroxibenzóico (ácido salicílico) apresenta um evento que começa em 76 °C e vai até 159 °C esta temperatura inicial é igual à temperatura de sublimação (76 °C), porém com o aumento da temperatura esse evento é sobreposto por outro que ocorre de 159 a 195 °C esta temperatura inicial é igual ao ponto de fusão (159 °C).

Para o polímero é visto um evento que começa em 36 °C e vai até 76 °C, indicativo da saída do solvente (acetato adsorvido a 76 °C). Outro evento ocorre quando é observado o de perda de massa com a temperatura entre 128 a 168 °C. Após este evento a perda de massa aparenta ficar constante até o fim da análise em 600 °C.

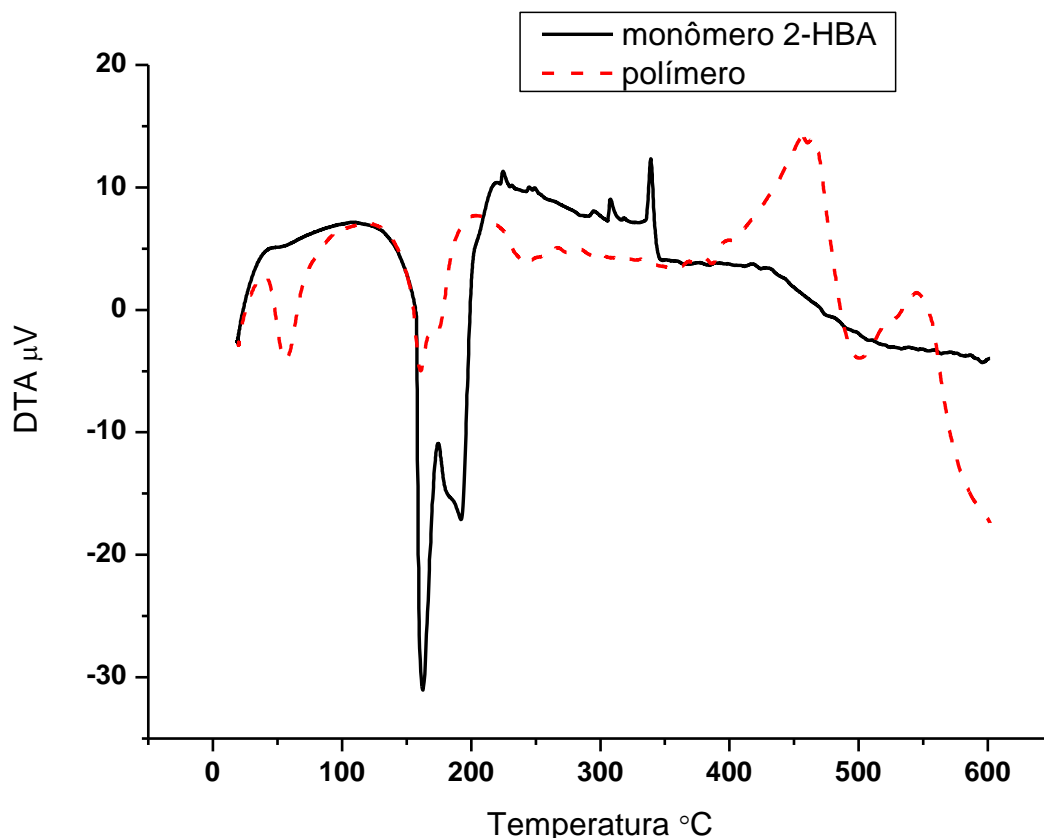


Figura 49 – Curvas da análise diferencial térmica do monômero (ácido 2-hidroxibenzóico) e do polímero resultante da reação química de polimerização.

Na Figura 49 o monômero 2-hidroxibenzóico entre 157 e 174 °C é visto endoterma atribuída à fusão do material e outra endoterma que vai de 175 a 200 °C que é atribuída a decomposição térmica do material.

O polímero apresenta em aproximadamente 60 °C a evaporação do solvente, de 157 a 174 °C uma endoterma que é atribuída a decomposição térmica do material. O pico exotérmico em aproximadamente 470 °C pode ser atribuído a outro processo de decomposição térmica do material.

#### 4.2.3.6. Avaliação do perfil eletroquímico dos polímeros derivados do ácido 2 hidroxibenzoico.

Para confirmar que o perfil eletroquímico do polímero formado por eletrodeposição é o mesmo do polímero formado por reação química foi feita comparação destes perfis.

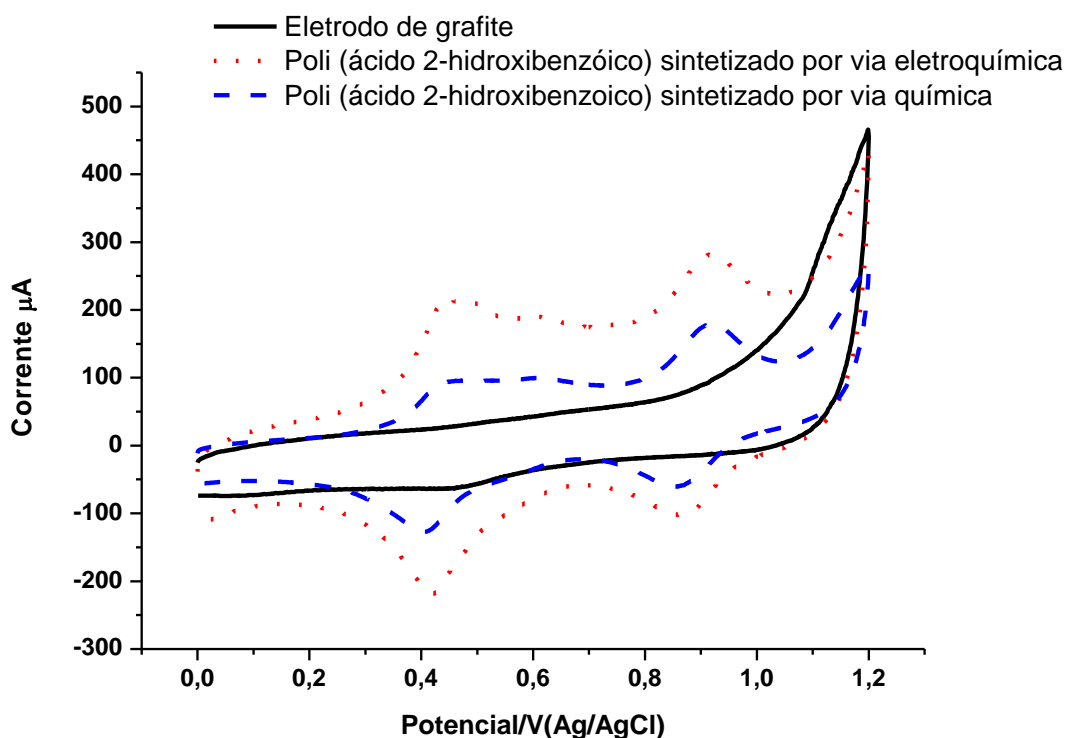


Figura 50 – Perfil eletroquímico do poli ácido 2 hidroxibenzoico em  $\text{HClO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$

Estudos de caracterização eletroquímica dos polímeros derivados do ácido 2-hidroxibenzoico em meio de ácido perclórico 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , mostram que o material produto da reação química e o polímero eletrogerado são eletroativos, com dois picos de oxidação em +0,44 e 0,91V, +0,50 e +0,90V respectivamente e dois picos de redução em -0,40 V e 0,85V, 0,41V e +0,84V respectivamente. Com base nestes resultados pode se

afirmar que mesmo os polímeros sendo feitos de diferentes tipos de reação, formaram produtos semelhantes.

## **5. Conclusões.**

Foi possível gerar os polímeros derivado tanto do ácido 2-hidroxifenilacético quanto do ácido 2-hidroxibenzóico, por meio de reação química e eletroquímica.

As propriedades de troca iônica foram demonstradas com o estudo da influência que os pares redox, positivos e negativos exercem sob os polímeros formados, sendo possível afirmar que os polímeros eletrogerados possuem caráter aniônico quando obtidos eletroquimicamente nas condições estudadas.

Os gráficos do espectro na região do infravermelho mostraram, além da diferença estrutural dos polímeros se comparados com seus respectivos monômeros a indicação que a polimerização ocorre com o ataque do oxigênio da hidroxila fenólica a um carbono do anel aromático de outro monômero. Isso faz com que os polímeros formados tenham carboxilas livres, além do caráter aniônico.

Com base nas análises de difração de raios-X foi possível diferenciar as estruturas amorfas poliméricas das estruturas dos monômeros que apresentam alto grau de cristalinidade.

As análises espectroscópicas na região do ultravioleta ao visível mostraram que os polímeros formados quando comparados aos monômeros apresentam maior extensão de conjugação e por isso deverão apresentar também maior condutividade elétrica.

Os ensaios térmicos mostraram grande diferença de comportamento térmico dos polímeros em relação aos seus respectivos monômeros.

Os ensaios de avaliação do perfil eletroquímico mostraram que mesmo em ambientes diferentes de reação temos a formação do mesmo produto, visto pelos picos de oxidação e redução em potenciais próximos no caso do ácido 2-hidroxibenzóico.

A polimerização por meio de oxidação química se mostra como avanço tecnológico para o grupo do laboratório de filmes poliméricos e nanotecnologia – LAFIP Nanotec, pois poderá ser feita para boa parte dos monômeros utilizados sem grandes alterações em seu protocolo. Isso levará futuramente a produção de tintas serigráficas condutoras funcionalizadas. A utilização de tintas de grafite modificada com polímeros condutores

produzidos por via química pode ser adequada para a produção de biossensores já funcionalizados pela tinta produzida, dispensando processos posteriores de funcionalização. Esse tipo de funcionalização, apesar de não apresentar os grupos em adequada posição, pode permitir a fácil produção de dispositivos.

## 6. Referências bibliográficas

ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 7, p. 699-766, 2004. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670004000383> >.

AHMAD, M.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Mechanism of Persulfate Activation by Phenols. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 11, p. 5864-5871, 2013/06/04 2013. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es400728c> >. Acesso em: 2014/01/21.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Manole, 2007. ISBN 9788520415610. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=3wJHvsGcjl4C> >.

ALBAREDA-SIRVENT, M.; MERKOÇI, A.; ALEGRET, S. Configurations used in the design of screen-printed enzymatic biosensors. A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 69, n. 1-2, p. 153-163, 2000. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400500005360> >.

ALEGRET, S. Rigid carbon-polymer biocomposites for electrochemical sensing. A review. **Analyst**, v. 121, n. 12, p. 1751-1758, 1996. ISSN 0003-2654. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/AN9962101751> >.

ARIAS-PARDILLA, J. et al. Synthesis, electropolymerization and oxidation kinetics of an anthraquinone-functionalized poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 5, p. 1535-1542, 2010. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609012845> >.

BAKKER, E. Enhancing ion-selective polymeric membrane electrodes by instrumental control. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 53, n. 0, p. 98-105, 2014. ISSN 0165-9936. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993613002458> >.

BERZELIUS, J. J. Copal varnish. **Journal of the Franklin Institute**, v. 10, n. 1, p. 72, 1830. ISSN 0016-0032. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016003230914172> >.

CAROTHERS, W. H. Polymerization. **Chemical Reviews**, v. 8, n. 3, p. 353-426, 1931/06/01 1931. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr60031a001> >. Acesso em: 2013/11/26.

CORTÉS, M. T.; SIERRA, E. V. Effect of synthesis parameters in polyaniline: influence on yield and thermal behavior. **Polymer Bulletin**, v. 56, n. 1, p. 37-45, 2006/01/01 2006. ISSN 0170-0839. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-005-0467-1> >.



CUPELLI, D. et al. Self-adjusting smart windows based on polymer-dispersed liquid crystals. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 11, p. 2008-2012, 2009. ISSN 0927-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024809002876> >.

D'ORAZIO, P. Biosensors in clinical chemistry — 2011 update. **Clinica Chimica Acta**, v. 412, n. 19–20, p. 1749-1761, 2011. ISSN 0009-8981. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009898111003597> >.

DAVIS, F.; HIGSON, S. P. J. Biofuel cells—Recent advances and applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, n. 7, p. 1224-1235, 2007. ISSN 0956-5663. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566306002466> >.

DOMSKI, G. J. et al. Living alkene polymerization: New methods for the precision synthesis of polyolefins. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 30-92, 2007. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670006001341> >.

DOWNARD, A. J. Electrochemically Assisted Covalent Modification of Carbon Electrodes. **Electroanalysis**, v. 12, n. 14, p. 1085-1096, 2000. ISSN 1521-4109. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4109\(200010\)12:14<1085::AID-ELAN1085>3.0.CO;2-A](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4109(200010)12:14<1085::AID-ELAN1085>3.0.CO;2-A) >.

FAEZ R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova Na Escola**, v. 12, p. 5, 2000. Disponível em: < <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf> >.

FERREIRA, L. F. et al. Formation of novel polymeric films derived from 4-hydroxybenzoic acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1–2, p. 46-52, 2011. ISSN 0254-0584. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411002562> >.

GARCIA, C. A. B.; DE OLIVEIRA NETO, G.; T. KUBOTA, L. New fructose biosensors utilizing a polypyrrole film and d-fructose 5-dehydrogenase immobilized by different processes. **Analytica Chimica Acta**, v. 374, n. 2–3, p. 201-208, 1998. ISSN 0003-2670. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267098002591> >.

GUIMARD, N. K.; GOMEZ, N.; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 8–9, p. 876-921, 2007. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007000676> >. Acesso em: 2007/9//.

HOU, C. et al. Graphene–polymer hydrogels with stimulus-sensitive volume changes. **Carbon**, v. 50, n. 5, p. 1959-1965, 2012. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231100995X> >.

HUTCHINSON, R. A. Radical Polymerization Kinetics. In: (Ed.). **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**: Elsevier, 2013. ISBN 978-0-12-409547-2.

ITO, S. et al. Successive synthesis of well-defined multiarmed miktoarm star polymers by iterative methodology using living anionic polymerization. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 9, p. 2545-2566, 2013. ISSN 0014-3057. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305713002383> >.

ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 12, n. 1, p. 11-20, 1974. ISSN 1542-9369. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1974.170120102> >.

KABEEL, M. A.; SOKKAR, T. Z. N.; SHAHIN, M. M. Colour changes in gamma-irradiated polymer fibres. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry**, v. 38, n. 2, p. 199-202, 1991. ISSN 1359-0197. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/135901979190227S> >.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. Edgar Blücher, 1999. ISBN 9788521202479. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=AeO9AAAACAAJ> >.

MARK, H. Carbanions living polymers and electron transfer processes—M. Szwarc, Wiley, New York, 1968. 695 pp. \$27.50. **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 7, n. 11, p. 3267-3267, 1969. ISSN 1542-9350. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1969.150071124> >.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química orgânica**. Fundação Calouste Gulbenkian, 1995. ISBN 9780972315135. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=paUDPwAACAAJ> >.

NAARMANN, H.; THEOPHILOU, N. New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. **Synthetic Metals**, v. 22, n. 1, p. 1-8, 1987. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379677987905649> >.

NOËL, V.; RANDRIAMAHAZAKA, H. N. Redox-assisted hydrogen bonding within interpenetrating conducting polymer networks for charge-storage materials. **Electrochemistry Communications**, v. 19, n. 0, p. 32-35, 2012. ISSN 1388-2481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248112000975> >.

OLIVEIRA, R. L. et al. Electrochemical and morphological studies of an electroactive material derived from 3-hydroxyphenylacetic acid: a new matrix for oligonucleotide hybridization. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 2, p. 475-482, 2010/01/01 2010. ISSN 0022-2461. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3964-z> >.

PABST, O. et al. All inkjet-printed piezoelectric polymer actuators: Characterization and applications for micropumps in lab-on-a-chip systems. **Organic Electronics**, v. 14, n. 12, p. 3423-3429, 2013. ISSN 1566-1199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119913003996> >.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. D. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, p. 1012-1021, 2002. ISSN 0100-4042. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422002000600019&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000600019&nrm=iso) >.

PLIETH, W. 11 - Intrinsically Conducting Polymers. In: PLIETH, W. (Ed.). **Electrochemistry for Materials Science**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p.323-363. ISBN 978-0-444-52792-9.

POLI, R. Radical Coordination Chemistry and Its Relevance to Metal-Mediated Radical Polymerization. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 10, p. 1513-1530, 2011. ISSN 1099-0682. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201001364> >.

PRASANTH, R. et al. Effect of poly(ethylene oxide) on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based polymer gel electrolytes prepared by electrospinning for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 245, n. 0, p. 283-291, 2014. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313009762> >.

PRATAP, R.; SINGH, B.; CHANDRA, S. Polymeric rechargeable solid-state proton battery. **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 1, p. 702-706, 2006. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306006781> >.

QUIRK, R. P. 3.17 - Anionic Polymerization of Nonpolar Monomers. In: MATYJASZEWSKI, K. e MÖLLER, M. (Ed.). **Polymer Science: A Comprehensive Reference**. Amsterdam: Elsevier, 2012. p.559-590. ISBN 978-0-08-087862-1.

RIESS, I. Polymeric mixed ionic electronic conductors. **Solid State Ionics**, v. 136-137, n. 0, p. 1119-1130, 2000. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016727380000607X> >.

SCHAMING, D. et al. Easy methods for the electropolymerization of porphyrins based on the oxidation of the macrocycles. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 28, p. 10454-10463, 2011. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611002908> >.

SHAHINPOOR, M. Ionic polymer-conductor composites as biomimetic sensors, robotic actuators and artificial muscles—a review. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 14-16, p. 2343-2353, 2003. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346860300224X> >.

SHIRAKAWA, H. The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, p. 3-10, 2001. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677901005070> >.

SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578-580, 1977. ISSN 0022-4936. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C39770000578> >.

SINN, H.; KAMINSKY, W. Ziegler-Natta Catalysis. In: STONE, F. G. A. e ROBERT, W. (Ed.). **Advances in Organometallic Chemistry**: Academic Press, v. Volume 18, 1980. p.99-149. ISBN 0065-3055.

SKOTHEIM, T. A.; ELSNBAUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. **Hdbk of Conducting Polymers 2e**. Marcel Dekker, 1998. ISBN 9780824700508. Disponível em: < [http://books.google.com.br/books?id=6GRovXHas\\_MC](http://books.google.com.br/books?id=6GRovXHas_MC) >.

TATARINOVA, I. V. et al. Cationic and free radical polymerization of N-vinyl-2,3-diphenylpyrrole. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 7-8, p. 662-669, 2012. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677912000744> >.

TERASAWA, N.; YAMATO, K. Comparison of electrochemical and electromechanical properties of a high performance carbon black polymer actuator and a single-walled carbon nanotube polymer actuator. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, n. 0, p. 1103-1109, 2013. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400512011392> >.

TIITU, M. et al. Aminic epoxy resin hardeners as reactive solvents for conjugated polymers: polyaniline base/epoxy composites for anticorrosion coatings. **Polymer**, v. 46, n. 18, p. 6855-6861, 2005. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105007834> >.

WIŚNIEWSKA, M.; CHIBOWSKI, S.; URBAN, T. The temperature influence on the adsorption and electrokinetical properties in the nonionic polymer/controlled porosity glass (CPG) system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, n. 2-3, p. 216-221, 2007. ISSN 0254-0584. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058407000648> >.

ZENG, J. et al. Fabrication of carbon nanotubes/poly(1,2-diaminobenzene) nanoporous composite via multipulse chronoamperometric electropolymerization process and its electrocatalytic property toward oxidation of NADH. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 120, n. 2, p. 595-602, 2007. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400506002048> >.

Ziegler-Natta Vinyl Polymerization. Hattiesburg, p. Web page, 2005. Disponível em: < <http://www.pslc.ws/macrog/ziegler.htm> >. Acesso em: 11/27/2013.

ZIEGLER, K. Die Bedeutung der alkalimetallorganischen Verbindungen für die Synthese. **Angewandte Chemie**, v. 49, n. 30, p. 499-502, 1936. ISSN 1521-3757. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19360493003> >.