



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB  
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

# HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS A PARTIR DE ÍONS METÁLICOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GABRIELLA RIBEIRO FERREIRA

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, DSc.

Coorientador: Prof. Alexandre Perez Umpierre, DSc.

Fevereiro de 2014

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB  
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

# HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS A PARTIR DE ÍONS METÁLICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química.

**GABRIELLA RIBEIRO FERREIRA**

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, DSc.

Coorientador: Prof. Alexandre Perez Umpierre, DSc.

Fevereiro de 2014

“A única pessoa que você está destinada a tornar  
é a pessoa que você decide ser.”

Ralph Waldo Emerson

Aos meus pais, José Eustáquio e Neuza, pela grande ajuda e compreensão em todos os momentos e ao Frederico, por todo apoio e companheirismo ao longo destes anos.

## Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, José Eustáquio e Neuza, por estarem sempre ao meu lado e apoiando as minhas decisões, mesmo que muitas vezes não concordem com elas. Agradeço o apoio, a sensibilidade e a destreza com que lidaram com as minhas fragilidades e qualidades.

Agradeço imensamente ao Fabricio, que foi como um segundo pai para mim e um grande amigo nestes anos todos com que trabalhei com ele. Agradeço os conselhos, as palavras amigas, a confiança, os “puxões de orelha” e o fato de nunca ter desistido de mim e nem do meu projeto, e sempre dizer “eu não falei que o seu projeto era bom”, mesmo quando eu não acreditava mais nele.

Agradeço ao Frederico por ser um namorado companheiro e grande amigo, por ouvir os choramingos, dizer “Calma!” nos momentos de afobação e festejar as alegrias. E mesmo morando longe não poderia estar mais perto. Obrigada por corrigir os meus textos, fazer as análises, ajudar a corrigir as minhas falhas e me ensinar a ver a vida de uma forma mais simples.

Sou obrigada a agradecer ao Isaias por ser a pessoa que reclamava junto comigo das injustiças dos projetos que não dão certo de início. Por ser um amigo que mesmo “furando” metade das coisas que promete fazer, sempre ajudou da forma que pode.

Agradeço as pessoas do laboratório que já saíram e as que ainda estão: Raquel, Allan, Juliete, Anderson, Átila, José Joaquín, Nathália, Marcos (que me fez passar por várias vergonhas durante estes dois anos, mas sempre me ajudou!), Marysol.

Agradeço a todos que me receberam muito bem em São Carlos mesmo na minha curta estadia: Jorge, Marcão, Loriz, Leidy, Geiser, Ana Flávia e aos professores Renato e Fatibello. Agradeço especialmente ao Jorge por aguentar todo o trabalho que eu dei enquanto ele me ajudava sem reclamar nem uma vez.

Agradeço ao pessoal do Laquimet por sempre auxiliarem em tudo: Thyago, Júlia, Diego, Luciana, Gisele, Thaynara, Haline, Rômulo, Pedro.

Agradeço especialmente a Haline por me auxiliar sempre em tudo que estivesse ao seu alcance.

Agradeço aos integrantes do LQAA pela amizade e análises feitas: o Naamã, Polly, trio calafrio (Ângela, Fabi e Joelma).

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa de estudos, e ao CNPq por todo apoio à pesquisa.

## Resumo

Este trabalho buscou sintetizar materiais poliméricos para uso como sensores em aplicações eletroquímicas na quantificação de analitos orgânicos e inorgânicos. Estes novos materiais são obtidos da copolimerização entre monômeros contendo metais (MCMs – basicamente, metacrilatos de alumínio, cobre e ferro) e monômeros vinílicos tradicionais (acetato de vinila, acrilato de etila, metacrilato de metila, estireno e acrilonitrila). A avaliação das propriedades desses materiais mostrou que, em geral, houve um aumento na rigidez das cadeias poliméricas dos copolímeros em relação aos homopolímeros de monômeros tradicionais, comprovada por calorimetria diferencial de varredura devido ao aumento na temperatura de transição vítrea de 10 °C a 20 °C. Também houve uma diminuição da estabilidade térmica, analisada por termogravimetria, devido as altas quantidades de iniciador radicalar utilizadas, que favorecem a formação de cadeias menores e consequente degradação em temperaturas menores (100 °C a 200 °C) comparadas aos homopolímeros. A capacidade de corrente dos filmes copoliméricos foi avaliada sobre eletrodos de carbono vítreo e aplicados na quantificação de hexacianoferrato (III) de potássio, dopamina e ácido ascórbico, obtendo-se resultados promissores em voltametria cíclica para os materiais contendo metacrilato de cobre e de alumínio, demonstrado por um aumento na corrente, referente a redução e a oxidação dos analitos. Por fim, atingiu-se o objetivo de sintetizar os copolímeros e caracterizá-los, além de aplicá-los em um teste preliminar que dá abertura para quantificação futura de analitos tanto orgânicos quanto inorgânicos.

## Abstract

This work studied the synthesis of polymeric materials for sensors application in electrochemical quantifications of organic and inorganic analytes. This new materials were obtained by copolymerization between traditional vinyl monomers (vinyl acetate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, styrene and acrylonitrile) and modified monomers containing metals (MCM<sub>S</sub>- methacrylate containing metals of aluminum, copper and iron). The evaluation of these materials properties usually showed an increase in the rigidity of the copolymer chains when compared to the homopolymers of traditional vinyl monomers. This rigidity was evidenced by differential scanning calorimetry due to an increase in the glass transition temperature of 10 °C to 20 °C. It also occurred a decrease in the thermal stability, showed by thermogravimetry analysis, due to high amounts of radical initiator used in the synthesis, which promoted the formation of small polymer chains and consequent degradation at low temperatures (100 °C to 200 °C) compared to the homopolymers. It was tested the polymeric films on the glassy carbon electrodes used for the quantification of hexacyanoferrate (III) potassium, dopamine and ascorbic acid to measure the current capacity by cyclic voltammetry analysis, which gave promising results for the methacrylate materials containing copper and aluminum, based on the higher current intensity of redox analyte peak. The objective was achieved; the copolymers were synthesized, characterized and applied in preliminary tests aiming future quantifications of both organic and inorganic compounds.

# Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo .....	v
Abstract.....	vi
Índice .....	vii
Lista de abreviação e acrônimos .....	x
Lista de Esquemas .....	xii
Lista de Figuras .....	xiii
Lista de Tabelas .....	xvii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 Híbridos orgânico-inorgânicos poliméricos .....	5
2.1.1 Classificação .....	6
2.2 Processo sol-gel .....	7
2.3 Monômeros contendo metais (MCMs) .....	11
2.4 Metais em híbridos orgânico-inorgânicos .....	15
2.4.1 Alumínio .....	15
2.4.2 Cobre .....	17
2.4.3 Ferro.....	20
2.5 Processos para síntese de polímeros.....	21
2.6 Aplicação de filmes em análise voltamétrica .....	23
3. METODOLOGIA.....	27
3.1 Materiais .....	28
3.2 Sínteses dos híbridos poliméricos contendo metacrilato de alumínio.....	28
3.2.1 Síntese do metacrilato de alumínio (MAcAl) .....	28



3.2.2 Testes preliminares para a formação de híbridos poliméricos contendo o metacrilato de alumínio .....	29
3.2.3 Síntese dos híbridos poliméricos contendo MAcAl .....	30
3.3.1 Síntese do metacrilato de cobre (II) (MAcCu).....	31
3.3.2 Síntese dos híbridos poliméricos contendo MAcCu .....	31
3.4 Síntese dos híbridos poliméricos contendo metacrilato de ferro (III) .....	32
3.4.1 Síntese do metacrilato de ferro (III) (MAcFe).....	32
3.4.2 Síntese dos híbridos poliméricos contendo MAcFe .....	33
3.5 Técnicas de Caracterização .....	33
3.5.1 Espectroscopia de infravermelho médio (IR) .....	33
3.5.2 Espectroscopia Raman .....	33
3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura .....	34
3.5.4 Termogravimetria (TG).....	34
3.5.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	35
3.5.6 Difração de raios X (DRX) .....	35
3.5.7 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) .....	35
3.5.8 Voltametria cíclica .....	35
4. SÍNTESE E APLICAÇÃO DE COPOLÍMEROS CONTENDO METACRILATO DE ALUMÍNIO .....	38
4.1 Considerações iniciais .....	39
4.2 Infravermelho.....	41
4.3 Raman .....	43
4.4 Termogravimetria.....	51
4.5 Calorimetria diferencial de varredura.....	54
4.6 Difração de raios X .....	56
4.7 Fluorescência de raios X .....	56
4.8 Voltametria cíclica.....	57

5. SÍNTESE E APLICAÇÃO DE COPOLÍMEROS CONTENDO METACRILATO DE COBRE .....	60
5.1 Considerações Iniciais.....	61
5.2 Infravermelho.....	61
5.3 Termogravimetria.....	63
5.4 Calorimetria diferencial de varredura.....	65
5.5 Difração de raios X .....	67
5.6 Fluorescência de raios X .....	67
5.7 Voltametria cíclica.....	68
6. SÍNTESE DE COPOLÍMEROS CONTENDO METACRILATO DE FERRO .	73
6.1 Considerações Iniciais.....	74
6.2 Infravermelho.....	74
6.3 Termogravimetria.....	76
6.4 Calorimetria diferencial de varredura.....	79
6.5 Difração de raios X .....	81
6.6 Fluorescência de raios X .....	81
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	83
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	86

## Lista de abreviação e acrônimos

AIBN	2,2'-azobisisobutironitrila
AcV	Acetato de vinila
AcV-MAcAl	Acetato de vinila-metacrilato de alumínio
AcV-MAcCu	Acetato de vinila-metacrilato de cobre
AcV-MAcFe	Acetato de vinila-metacrilato de ferro
AE	Acrilato de etila
AE-MAcAl	Acrilato de etila-metacrilato de alumínio
AE-MAcCu	Acrilato de etila-metacrilato de cobre
AE-MAcFe	Acrilato de etila-metacrilato de ferro
AN	Acrilonitrila
AN-MAcAl	Acrilonitrila-metacrilato de alumínio
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DRX	Difração de raios X
Sty	Estireno
Sty-MAcAl	Estireno-metacrilato de alumínio
EDX	Fluorescência de raios X
IR	Infravermelho
MAc	Ácido metacrílico
MAcAl	Metacrilato de alumínio
MMA-MAcCu	Metacrilato de alumínio-metacrilato de cobre
MAcCu	Metacrilato de cobre
MAcFe	Metacrilato de ferro
MMA	Metacrilato de metila
MMA-MAcAl	Metacrilato de metila-metacrilato de alumínio
MMA-MAcFe	Metacrilato de metila-metacrilato de ferro
MCM	Monômero contendo metal
BPO	Peróxido de benzoíla
PVAc	Poli(acetato de vinila)
PAE	Poli(acrilato de etila)
PAN	Poliacrilonitrila
PMMA	Poli(metacrilato de metila)

PSty	Poliestireno
MIP	Polímero molecularmente impresso
ATR	Refletância total atenuada
MCR-ALS	Resolução multivariada de Curvas por mínimos quadrados alternados
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria

## Lista de Esquemas

Esquema 1. Exemplos de reações para formação de monômeros contendo metais. (A) Interação eletrostática e (B) Ligação $\sigma$ entre o metal e o ligante. 12	
Esquema 2. Síntese do metacrilato de alumínio. ....	29
Esquema 3. Síntese do metacrilato de cobre.....	31
Esquema 4. Síntese do metacrilato de ferro .....	32

## Lista de Figuras

Figura 1. Aplicações de híbridos orgânico-inorgânicos poliméricos. ....	6
Figura 2. Exemplos de híbridos orgânico-inorgânicos das classes I (A) e II (B) [adaptados das referências 5, 6]. ....	6
Figura 3. Principais métodos de síntese para híbridos da classe I [adaptado da referência 10], na qual [A] representa a formação do gel com moléculas ou polímeros dispersos, [B] representa a polimerização do monômero orgânicos e [C] representa a polimerização da parte orgânica e inorgânica simultaneamente ou concomitantemente. ....	9
Figura 4. Exemplo de reação com agente de acoplamento [adaptado da referência 13]. ....	11
Figura 5. Estrutura dos polímeros feitos a partir de MCMs [adaptado da referência 20]. (A) Homopolimerização, (B) Copolimerização e (C) Copolimerização com reticulação. ....	12
Figura 6. Esquema genérico para a formação do polímero impresso molecularmente [adaptado da referência 24]. ....	14
Figura 7. Produção anual de alumínio até o ano de 2012 [dados retirados da referência 35]. ....	16
Figura 8. Produção mundial de Cobre até 2012 em milhões de toneladas [retirado da referência 38]. ....	18
Figura 9. Produção mundial de minério de ferro utilizável [dados retirados da referência 47] ....	20
Figura 10. Esquema básico de uma célula de 3 eletrodos usados em análises voltamétricas ....	24
Figura 11. (A) Sinal de excitação triangular e (B) Exemplo de voltametria cíclica (exemplo retirado da referência 66) ....	25
Figura 12. Eletrodos modificados (A) Covalentemente (B) Não-covalentemente ....	25
Figura 13. Fotos dos metacrilatos modificados com (A) alumínio, (B) cobre e (C) ferro ....	29
Figura 14. Reator para polimerização em batelada. ....	30
Figura 15. Fotografia do eletrodo de carbono vítreo ....	36

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais. (A) MAcAl, (B) AN-MAcAl e (C) Sty-MAcAl .....	40
Figura 17. Espectros Raman dos polímeros. (A) Sty-MAcAl e (B) AN-MAcAl..	40
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. (A) MMA-MAcAl MAcAl e (B) AcV-MAcAl .....	41
Figura 19. Espectros de infravermelho dos materiais híbridos: (A) AcV-MAcAl, (B) AE-MAcAl e (C) MMA-MAcAl .....	43
Figura 20. Espectros de Raman dos materiais híbridos: (A) AcV-MAcAl, (B) AE-MAcAl e (C) MMA-MAcAl .....	45
Figura 21. Dados do AcV-MAcAl obtidos a partir do MCR, na qual se mostra em (A) o perfil de concentrações e em (B) o perfil espectral recuperado pelo modelo .....	47
Figura 22. Dados do AE-MAcAl obtidos a partir do MCR, na qual se mostra em (A) o perfil de concentrações e em (B) o perfil espectral recuperado pelo modelo .....	49
Figura 23. Dados do MMA-MAcAl obtidos a partir do MCR, na qual se mostra em (A) o perfil de concentrações e em (B) o perfil espectral recuperado pelo modelo .....	50
Figura 24. Curvas termogravimétricas do metacrilato de alumínio e dos copolímeros.....	52
Figura 25. Curvas termogravimétricas dos polímeros puros .....	52
Figura 26. Calorimetria diferencial de varredura do poli(acetato de vinila) e do híbrido contendo acetato de vinila-metacrilato de alumínio.....	54
Figura 27. Calorimetria diferencial de varredura do poli(acrilato de etila) e do híbrido contendo acrilato de etila-metacrilato de alumínio .....	55
Figura 28. Calorimetria diferencial de varredura do poli(metacrilato de metila) e do híbrido contendo metacrilato de metila-metacrilato de alumínio.....	55
Figura 29. Difração de raios X do metacrilato de alumínio e do precursor cloreto de alumínio hexahidratado .....	56
Figura 30. Fluorescência de raios X dos materiais: (A) MAcAl, (B) AcV-MAcAl, (C) AE-MAcAl e (D) MMA-MAcAl .....	57
Figura 31. Voltamograma cíclico dos copolímeros baseados em metacrilato de alumínio para o analito $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	58

Figura 32. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo para o analito $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	59
Figura 33. Espectros de infravermelho dos materiais híbridos: (A) AcV-MACu, (B) AE-MACu e (C) MMA-MACu.....	62
Figura 34. Curvas termogravimétricas do metacrilato de cobre e dos copolímeros.....	63
Figura 35. Calorimetria diferencial de varredura do poli(acetato de vinila) e do híbrido contendo acetato de vinila-metacrilato de cobre .....	65
Figura 36. Calorimetria diferencial de varredura do poli(acrilato de etila) e do híbrido contendo acrilato de etila-metacrilato de cobre .....	66
Figura 37. Calorimetria diferencial de varredura do poli(metacrilato de metila) e do híbrido contendo metacrilato de metila-metacrilato de cobre .....	66
Figura 38. Difração de raios X do metacrilato de cobre e do precursor carbonato básico de cobre .....	67
Figura 39. Fluorescência de raios X dos materiais: (A) MACu, (B) AcV-MACu, (C) AE-MACu e (D) MMA-MACu .....	68
Figura 40. Voltamograma cíclico dos copolímeros baseados em metacrilato de alumínio para o analito $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	69
Figura 41. Estabilidade eletroquímica para o filme de AcV-MACu depositado no eletrodo de carbono vítreo para o analito $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	70
Figura 42. Teste de reprodutibilidade do sinal para o filme de AcV-MACu depositado no eletrodo de carbono vítreo para o analito $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	71
Figura 43. Resposta dos eletrodos de carbono vítreo puro e modificado com o copolímero AcV-MACu aos analitos em concentração de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (A) dopamina e (B) ácido ascórbico .....	72
Figura 44. Espectros de infravermelho dos materiais híbridos: (A) AcV-MACFe, (B) AE-MACFe e (C) MMA-MACFe .....	75
Figura 45. Curvas termogravimétricas do metacrilato de ferro e dos copolímeros.....	77
Figura 46. Derivada da massa pelo tempo versus a temperatura para o metacrilato de ferro .....	77



Figura 47. Calorimetria diferencial de varredura do poli(acetato de vinila) e do híbrido contendo acetato de vinila-metacrilato de ferro.....	79
Figura 48. Calorimetria diferencial de varredura do poli(acrilato de etila) e do híbrido contendo acrilato de etila-metacrilato de ferro.....	80
Figura 49. Calorimetria diferencial de varredura do poli(metacrilato de metila) e do híbrido contendo metacrilato de metila-metacrilato de ferro.....	80
Figura 50. Difração de raios X do metacrilato de ferro e do precursor cloreto de ferro (III) hexahidratado .....	81
Figura 51. Fluorescência de raios X dos materiais: (A) MAcFe, (B) AcV-MAcFe, (C) AE-MAcFe e (D) MMA-MAcFe .....	82

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Tipos de voltametria .....	24
Tabela 2. Valores de conversão estimados para o AcV-MAcAl .....	48
Tabela 3. Valores de conversão estimados para o AE-MAcAl .....	49
Tabela 4. Valores de conversão estimados para o MMA-MAcAl.....	50

# 1. INTRODUÇÃO

Híbridos orgânico-inorgânicos surgiram com a proposta de unir duas classes de materiais: o polímero orgânico (com características mecânicas excelentes, relativas a processabilidade do material) e a matriz inorgânica (com boa resistência química e térmica).

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos foram e são bastante estudados, especialmente aqueles baseados no processo sol-gel, que é bastante usado devido a suas diversas vantagens como alta homogeneidade do produto final e controle de composição a baixa temperatura. Por este método, consegue-se materiais para diversas aplicações como liberação controlada de fármacos, células a combustível, catalisadores, etc.

No entanto, outros métodos são pouco utilizados para a obtenção de híbridos orgânico-inorgânicos, como a polimerização para formação de homopolímeros e copolímeros baseados em monômeros contendo metais.

Desde a metade do século XX, vem se estudando materiais contendo monômeros modificados com metais, mas poucos estudos em relação as aplicações destes materiais foram feitos. Em relação aos copolímeros de monômeros vinílicos e monômeros contendo metais a existência de estudos na literatura é ainda menor, de tal forma que, tanto para as aplicações quanto para as propriedades destes materiais são pouco exploradas.

A partir dessa constatação, este trabalho teve como objetivo o estudo destes materiais (copolímeros contendo monômeros vinílicos e monômeros contendo metais) para uma melhor compreensão das propriedades térmicas e estruturais além de testar seu potencial em uma aplicação em voltametria.

Inicialmente, trabalhou-se com os monômeros vinílicos: acetato de vinila, acrilato de etila, metacrilato de metila, estireno e acrilonitrila. Para a copolimerização, trabalhou-se com os monômeros modificados com metais: metacrilato de alumínio (III), metacrilato de cobre (II) e metacrilato de ferro (III).

Para o estudo dos precursores e copolímeros, utilizou-se as técnicas espectroscopia no infravermelho médio, espectroscopia Raman, termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC), fluorescência de raios X (EDX) e voltametria cíclica.

A voltametria cíclica foi usada como técnica preliminar para testar o potencial do material para o uso em quantificação de amostras. O composto

teste foi o hexacianoferrato (III) de potássio, mas também se utilizou a dopamina e o ácido ascórbico em alguns testes.

Desta forma, a presente dissertação está organizada em 8 capítulos. Sendo o Capítulo 1, introdução, que tem como objetivo mostrar a contextualização do problema e explicar o objetivo geral da dissertação.

O Capítulo 2 mostra a revisão bibliográfica dos materiais híbridos orgânico-inorgânico, os métodos de síntese (processo sol-gel e monômeros contendo metais) e a importância dos metais usados: alumínio, cobre e ferro, além dos principais processos de polimerização e da aplicação de filmes híbridos em voltametria.

O Capítulo 3 traz a descrição da parte experimental, reagentes, síntese dos monômeros modificados e dos copolímeros contendo metais e descrição dos equipamentos utilizados na caracterização dos materiais produzidos.

Os Capítulos 4, 5 e 6 mostram os resultados e discussão (síntese, caracterização e aplicação) sobre os materiais produzidos. O Capítulo 4 é relativo à discussão do metacrilato de alumínio e seus copolímeros. O Capítulo 5 é relativo à discussão do metacrilato de cobre e seus copolímeros. O Capítulo 6 é relativo à discussão do metacrilato de ferro e seus copolímeros.

O Capítulo 7 mostra as conclusões a respeito dos copolímeros baseados em metacrilatos de alumínio, cobre e ferro. Também fala a respeito das perspectivas futuras para outros trabalhos. O Capítulo 8 mostra as referências bibliográficas referentes à dissertação.

# **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2.1 Híbridos orgânico-inorgânicos poliméricos

Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais que surgem da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos a nível molecular de modo que haja interações entre ambas as partes ou mesmo a formação de ligação covalente. De acordo com a definição dada por Sanchez *et al.*<sup>1</sup>, estes materiais são nanocompósitos com as partes orgânica e inorgânica intimamente ligadas.

Os híbridos diferenciam-se dos (nano)compósitos poliméricos tradicionais, pois o último é caracterizado como uma dispersão de uma fase nanoparticulada ou microparticulada, que pode ser orgânica ou inorgânica, em uma matriz orgânica, o que em última instância dá origem a um material heterogêneo, no que diz respeito ao número de fases que compõem o material final. A respeito disto,, tanto os compósitos como os híbridos são concebidos de forma a melhorar as propriedades finais de materiais precursores. Os compósitos apresentam-se geralmente como a soma das propriedades individuais, enquanto os híbridos tendem a formar materiais que adquiram um comportamento sinérgico, o qual irá depender da interface entre as partes orgânica e inorgânica e como esta responde as características morfológicas e estruturais.<sup>2</sup>

Os polímeros híbridos buscam unir as propriedades dos polímeros orgânicos, como boa flexibilidade, alta processabilidade e boa resistência ao impacto, e dos materiais inorgânicos, como boa resistência química, estabilidade térmica e propriedades ópticas.<sup>3</sup> Devido a estas características, estes materiais são aplicados nas áreas de catálise como suporte de catalisadores; cromatografia como fase estacionária; eletroquímica como sensores; revestimentos e membranas para evitar corrosão; biomateriais na liberação controlada de fármacos; óptica na fabricação de lentes de contato, além de outras inúmeras aplicações, como mostrado na Figura 1.<sup>1, 4</sup>

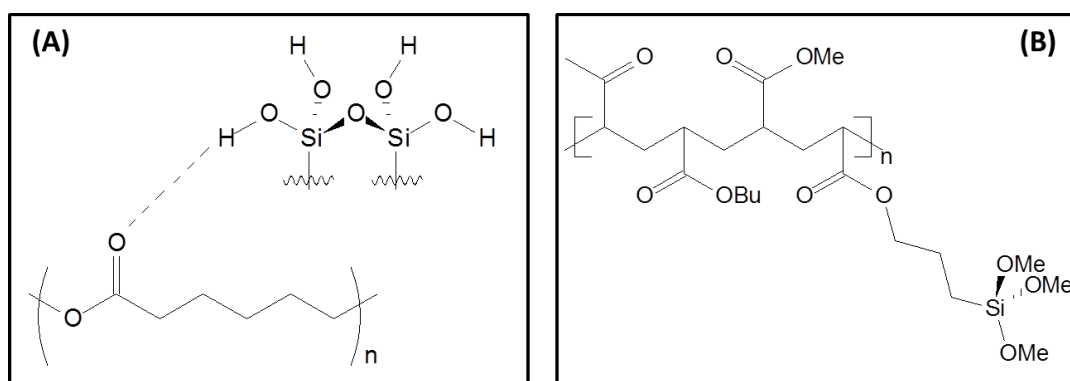


**Figura 1.** Aplicações de híbridos orgânico-inorgânicos poliméricos.

### 2.1.1 Classificação

A classificação dos híbridos é baseada na interação entre as fases orgânica e inorgânica. Esta interação interfacial ocorre de nível molecular a nanométrico e é de extrema importância, pois por meio desta controla-se a transparência, a estabilidade e a homogeneidade química do material.

Os híbridos são classificados em duas classes principais. A classe I é baseada em ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals, interações  $\pi$ - $\pi$  e interações eletrostáticas. A classe II se concentra em materiais em que há ligações covalentes ou iônico-covalentes. A Figura 2 mostra exemplos de híbridos das classes I e II. Alguns autores ainda consideram que exista uma terceira classe definida pela existência tanto de ligações covalentes quanto de interações mais fracas, sendo por isso a junção das classes I e II.<sup>4</sup>



**Figura 2.** Exemplos de híbridos orgânico-inorgânicos das classes I (A) e II (B) [adaptados das referências 5, 6].



Tanto para híbridos da classe I quanto da classe II, existem várias formas de síntese, na qual merecem destaque: o processo sol-gel e a polimerização de monômeros contendo metais (MCM, do inglês *metal-containing monomers*).

## 2.2 Processo sol-gel

A forma de síntese mais utilizada para a obtenção dos híbridos é o processo sol-gel. Este processo é vantajoso devido ao controle de composição a baixa temperatura, alta pureza e homogeneidade do produto final e grande área de aplicação, gerando produtos com boa estabilidade mecânica e térmica. No entanto, este processo possui algumas desvantagens como alto custo dos precursores, encolhimento não uniforme durante a secagem, longos tempos de reação e, em alguns casos, difícil reprodutibilidade.<sup>7, 8</sup>

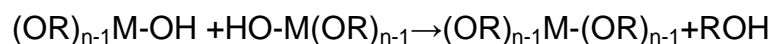
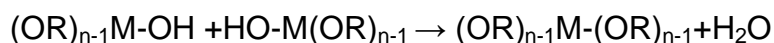
Este processo consiste na formação de redes poliméricas a baixas temperaturas e divide-se em duas etapas: o sol, início da reação de polimerização em que há formação de partículas coloidais nanométricas (1 nm a 100 nm), e o gel, formação de um material com estrutura tridimensional com líquido aprisionado em seus interstícios. A transição sol-gel ocorre devido a um aumento da viscosidade, em que o sistema inicialmente viscoso se torna um sólido elástico.<sup>9</sup>

O processo envolve basicamente o uso de precursores (alcóxidos, soluções inorgânicas em meio aquoso, etc.), água, catalisador (ácido ou básico) e, no caso dos alcóxidos, a necessidade de solventes orgânicos, geralmente álcoois, na qual todos os reagentes devem ser solúveis no meio reacional. Os precursores alcóxidos são mais utilizados em relação as soluções inorgânicas devido a maior versatilidade. A água e o catalisador atuam na hidrólise. O álcool em excesso é necessário como solvente, pois alcóxidos não são solúveis em água.<sup>8</sup>

Para que haja a formação do sol, ocorrem duas reações: a hidrólise e a condensação ou polimerização<sup>‡</sup>. No caso de se utilizar alcóxidos, a reação de hidrólise ocorre da seguinte forma mostrada abaixo:



Onde R representa um grupo alquil e M, o metal ou semimetal. A hidrólise, substituição dos grupos –OR por –OH, pode ser parcial ou total, dependendo da concentração de água e do catalisador. O mecanismo de hidrólise para catalisador ácido é eletrofílico e para catalisador básico, nucleofílico.<sup>7</sup> A condensação das espécies parcialmente hidrolisadas é mostrada abaixo:



Na condensação, os catalisadores ácidos levam à formação de estruturas mais abertas com menor grau de reticulação, pois este catalisador favorece as reações de terminação das cadeias. Na catálise básica, obtém-se um produto mais compacto e com maior grau de reticulação devido ao favorecimento da reação para o centro da cadeia em detrimento de reações nas extremidades da cadeia.

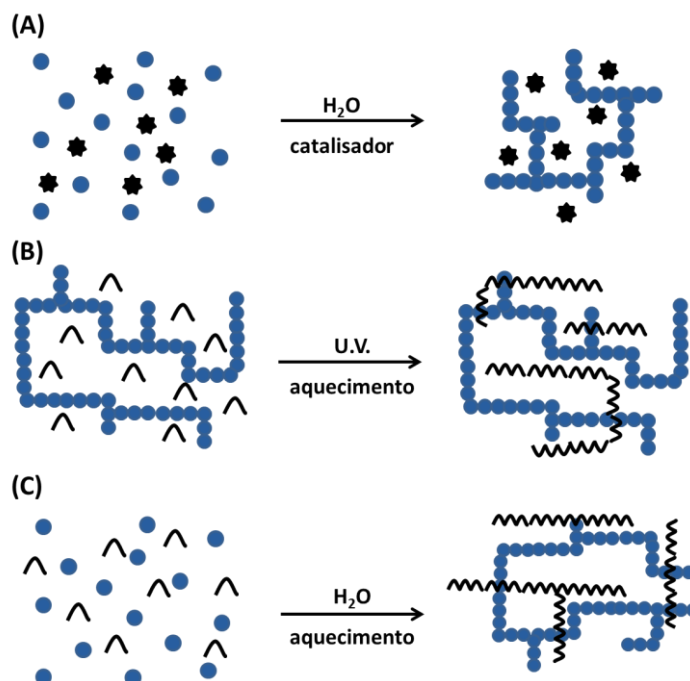
Para a utilização do gel, faz-se uma etapa de envelhecimento, que corresponde à eliminação do solvente deste gel. A eliminação do sol-gel pode ocorrer sob temperatura e pressão ambientes, formando o xerogel, ou acima da temperatura e pressão supercrítica, formando o aerogel. As etapas de secagem ocorrem com contração do material e densificação, seguida pela geração de tensão (devido a liberação do solvente pelos poros) e fragmentação. O material formado apresenta grande área superficial.

Devido a sua versatilidade, o processo sol-gel é amplamente empregado tanto para a obtenção de híbridos orgânico-inorgânico da classe I quanto da

---

<sup>‡</sup> A condesação é um termo utilizado na área de sol-gel e refere-se à policondensação ou polimerização por etapas.

classe II. Para os híbridos da classe I, têm-se três rotas sintéticas principais mostradas na Figura 3.



**Figura 3.** Principais métodos de síntese para híbridos da classe I [adaptado da referência 10], na qual [A] representa a formação do gel com moléculas ou polímeros dispersos, [B] representa a polimerização do monômero orgânicos e [C] representa a polimerização da parte orgânica e inorgânica simultaneamente ou concomitantemente.

Na Figura 3, a rota (A) envolve a dispersão de moléculas orgânicas ou mesmo de polímeros em meio a uma solução contendo os precursores da reação sol-gel de forma que o componente orgânico fique aprisionado nos interstícios da matriz inorgânica durante a reação sol-gel mesmo após o envelhecimento do material. Catauro *et al.*<sup>5</sup> adicionaram uma solução de poli( $\epsilon$ -caprolactama) em clorofórmio a uma solução contendo os precursores da reação sol-gel. Durante a reação, forma-se um híbrido de classe I, comprovado por espectroscopia de infravermelho, na qual há a presença de uma banda larga em torno de  $3200\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento O-H da ligação de hidrogênio, e também se observou o deslocamento da carbonila de  $1730\text{ cm}^{-1}$ , relativo a poli( $\epsilon$ -caprolactama), para cerca de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao híbrido, indicando que há a formação desta interação.

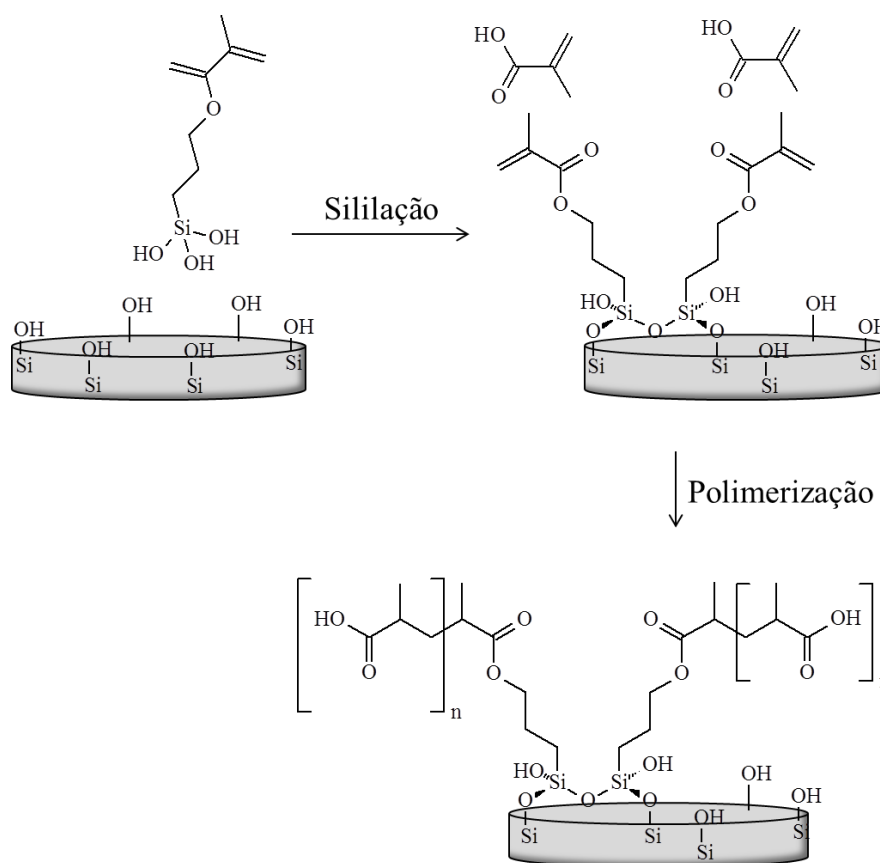
A rota (B) envolve a dispersão de um monômero orgânico em meio a uma matriz previamente preparada, seguida de polimerização por adição com o

auxílio de iniciador radicalar ou radiação ultravioleta. Kawano *et al.*<sup>11</sup> conduziram reações de polimerização de metacrilato de metila com o iniciador radicalar 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN), na qual partículas de sílica submicrométricas foram dispersas na fase orgânica polimerizável. As partículas de poli(metacrilato de metila) continham sobre a superfície rugosa partículas de sílica, mas não se observou o encapsulamento das mesmas, indicando uma interação fraca entre a matriz inorgânica e a orgânica.

A rota (C) ocorre através da adição de monômeros orgânicos e dos precursores do processo sol-gel ao meio reacional. As reações de hidrólise e condensação para a formação das redes inorgânicas devem ocorrer concomitantes ou em sequência com a reação de polimerização inorgânica, formando redes interpenetrantes, na qual as macromoléculas podem ser separadas umas das outras, pois não há formação de ligação covalente.<sup>12</sup>

No entanto, percebe-se um decréscimo nas pesquisas realizadas com híbridos da classe I, na qual os esforços foram voltados para as rotas de síntese envolvendo híbridos com ligação covalente devido a maior interação na interface, o que aumenta homogeneidade e diminui a separação de fases. Este maior contato leva a uma melhora nas propriedades mecânicas, químicas, ópticas, térmicas e morfológicas.<sup>13, 14</sup>

Para a classe II, a principal forma de síntese envolve o uso de agentes de acoplamento, que são silanóis organofuncionalizados. Estes promovem o aumento da compatibilidade entre as fases orgânica e inorgânica. O grupo silanol (-SiOH) do agente de acoplamento sofre hidrólise e condensa-se com os grupos silanóis da superfície do material cerâmico por meio da reação sol-gel. Enquanto os grupos organofuncionalizados ligam-se aos monômeros vinílicos dando origem a matriz polimérica orgânica.<sup>15-17</sup> A Figura 4 mostra tanto a reação de sililação quanto a polimerização com o monômero orgânico.



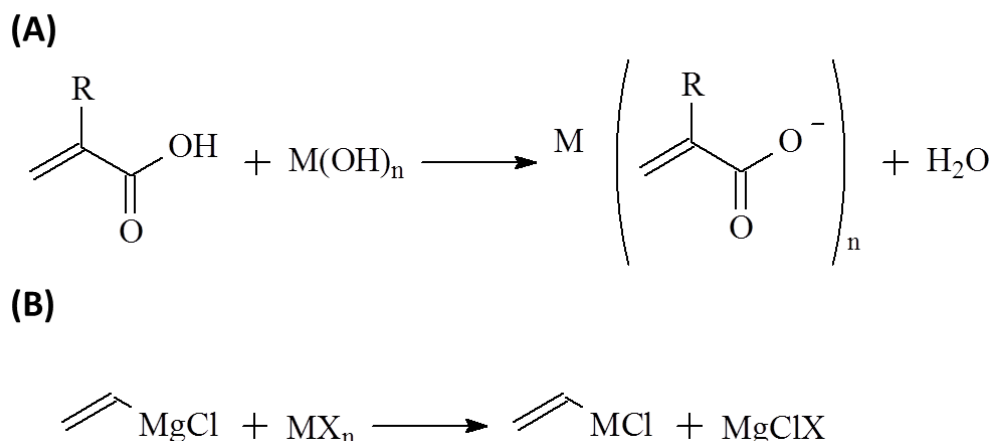
**Figura 4.** Exemplo de reação com agente de acoplamento [adaptado da referência 13].

### 2.3 Monômeros contendo metais (MCMs)

Os monômeros contendo metais foram definidos por Pomogailo<sup>18</sup> como complexos metálicos, geralmente contendo metais de transição, com ligantes específicos. Os polímeros formados a partir destes monômeros têm como principais vantagens: a proteção do centro metálico pelo polímero, fazendo com que a valência do metal e a geometria do complexo se mantenham mesmo após a polimerização, e a distribuição homogênea dos metais na cadeia polimérica.<sup>18</sup>

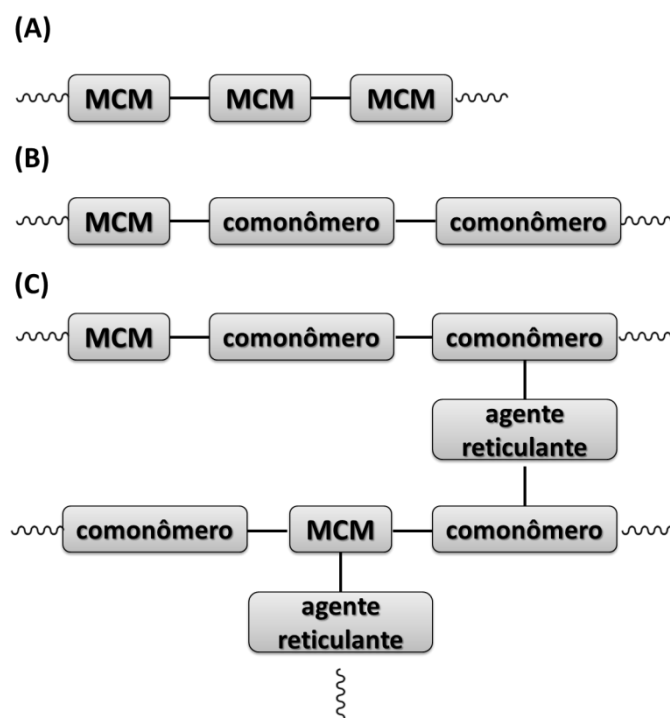
Os MCMs são sintetizados com a ideia de haver uma interação eletrostática ou mesmo pela formação de uma ligação covalente  $\sigma$  ou  $\pi$  entre o metal e o ligante.<sup>18</sup> O tipo de ligação é de extrema importância pois atua na estabilidade e no comportamento do metal durante a polimerização.<sup>19</sup> O

Esquema 1 mostra dois tipos de reação que podem ocorrer para a formação dos MCMs.



**Esquema 1.** Exemplos de reações para formação de monômeros contendo metais. (A) Interação eletrostática e (B) Ligação  $\sigma$  entre o metal e o ligante.

Os MCMs podem formar homopolímeros ou copolímeros com ou sem agente de reticulação, mostrados no Esquema 1. Quando há a copolimerização com monômeros orgânicos ou mesmo o enxerto destes MCMs nos polímeros orgânicos, surgem materiais híbridos de classe II.



**Figura 5.** Estrutura dos polímeros feitos a partir de MCMs [adaptado da referência 20]. (A) Homopolimerização, (B) Copolimerização e (C) Copolimerização com reticulação.

Tanto os copolímeros quanto os homopolímeros apresentam duas características típicas devido ao efeito inibitório causado pelo metal de transição nos MCMs. A primeira diz respeito ao fato de as taxas de reação dos MCMs serem menores do que para a polimerização dos monômeros tradicionais. A segunda mostra conversões menores para reações contendo estes monômeros modificados em relação aos monômeros tradicionais.<sup>21</sup> Estes resultados devem-se ao metal de transição que gera um efeito inibitório sobre a reação.

Em uma tentativa de aumentar a conversão da reação, Mapolie *et al.*<sup>22</sup> sintetizaram um copolímero a partir de estireno com outros monômeros vinílicos contendo ferro e tungstênio com adição contínua do iniciador radicalar ao meio reacional. Observaram aumento de conversão, na qual obteve-se conversões até 67% com 4 dias de reação. No entanto, obtém-se no geral polímeros de baixa massa molar devido ao elevada concentração de radicais de iniciador no meio reacional e ao impedimento estérico do complexo, que diminui o grau de polimerização (redução no tamanho das cadeias poliméricas).

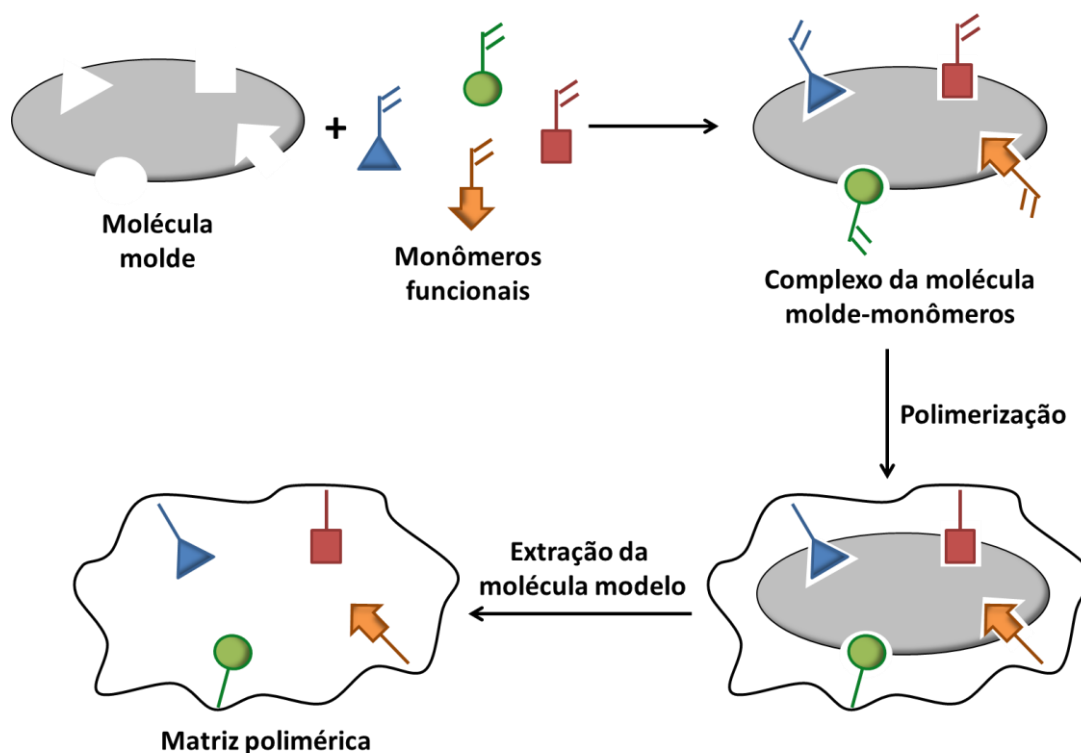
Os MCMs são usados em diversas áreas como destacados abaixo:

- Polímeros impressos molecularmente (MIPs)

Os MIPs (do inglês *Molecularly Imprinted Polymers*) são materiais porosos, na qual os poros geralmente são maiores que 50 nm, utilizados para separação de moléculas alvo.<sup>20</sup> Estes materiais são aplicados na área analítica para separação das moléculas alvo de matrizes complexas, liberação controlada de fármacos, sensores ópticos e eletroquímicos, entre outras aplicações.

Os MIPs surgiram com a ideia de imitar as enzimas ou anticorpos de modo a reter moléculas específicas, e em alguns casos, são usados para separação de moléculas enantioméricas. Mas com a vantagem adicional de possuir maior estabilidade térmica e química em relação as enzimas, podendo trabalhar em uma ampla faixa de temperatura e pH, além de trabalhar em diferentes solventes.

Os MIPs são feitos em um meio reacional contendo a molécula molde, o monômero funcionalizado (em alguns casos, o uso de monômeros contendo metais), o agente de reticulação, o iniciador da polimerização e o solvente do meio. A Figura 6 mostra como ocorre a síntese do MIP, na qual primeiro ocorre a formação de complexo entre a molécula molde e os monômeros funcionais. Em seguida, ocorre a polimerização destes monômeros com agente reticulante, gerando cadeias poliméricas com ligações cruzadas e estrutura tridimensional. Por fim, o polímero é lavado para a retirada da molécula alvo.<sup>23</sup>



**Figura 6.** Esquema genérico para a formação do polímero impresso molecularmente [adaptado da referência 24].

Sreenivasan<sup>25</sup> comparou dois MIPs com a finalidade de avaliar a influência do metal sobre a capacidade de adsorção. Para tal, as mesmas condições de síntese foram feitas para o ácido acrílico e para o acrilato de cobre (II). Observou-se que a capacidade de absorção para molécula alvo, o colesterol, aumentou em 3 vezes para o MIP em que o monômero foi modificado com o metal, mostrando que a inserção do cobre aumentou a afinidade.



- **Catálise**

Os copolímeros, principalmente os com presença de ligações cruzadas, sintetizados a partir dos MCMs são utilizados como catalisadores para diversos tipos de reação como hidrogenação, epoxidação, oxidação, etc.<sup>26-30</sup>. As vantagens de se utilizar este material está na diminuição da concentração local do metal, que fica distribuído ao longo das cadeias poliméricas, acarretando em uma menor desativação do catalisador e aumentando o tempo de vida deste; a fácil separação do catalisador do meio reacional (reagentes e produtos), o que diminui a lixiviação do catalisador e acarreta em um menor custo da reação; e o “efeito do polímero” que aumenta a atividade dos catalisadores seja por isolar o sítio ativo ou por efeitos cooperativos dos grupos funcionais ao próximos ao sítio.<sup>28, 31</sup>

- **Quasicristais**

Também se conseguiu obter quasicristais a partir de polímeros contendo metais durante a degradação térmica da parte orgânica.<sup>32</sup>

## **2.4 Metais em híbridos orgânico-inorgânicos**

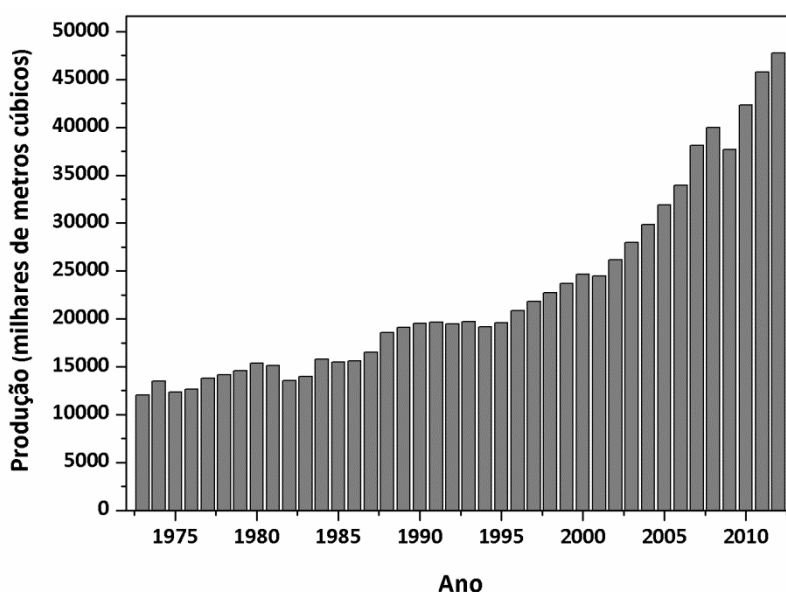
Diversos metais já foram aplicados na obtenção de monômeros contendo metais ou mesmo no processo sol-gel, dentre estes destacam-se: ferro, cobre, irídio, rênio, rutênio e ródio. O metal influencia nas características finais do polímero, pois altera a estabilidade e a reatividade do monômero e o tipo de interação metal-ligante, influenciando nas massas molares médias, no rendimento, na estabilidade térmica, nas propriedades mecânicas e na conversão do polímero. No entanto, foca-se neste trabalho de dissertação somente em três destes metais: alumínio, cobre e ferro.

### **2.4.1 Alumínio**

O alumínio possui uma abundância de 8,3 % em massa da crosta terrestre, sendo o metal mais abundante da Terra. Dentre os minerais, destaca-

se a bauxita,  $AlO_x(OH)_{3-2x}$  ( $0 < x < 1$ ), por ser o único minério economicamente viável para a retirada do alumínio. Os demais minerais aluminossilicatos, mesmo possuindo maior teor de alumínio, tornam a extração do alumínio laboriosa e cara.<sup>33</sup>

Este metal é geralmente retirado da bauxita pelo processo de Bayer. O processo envolve a dissolução do material em solução de hidróxido de sódio para a retirada das impurezas insolúveis, tais como  $Fe_2O_3$ , seguida pela precipitação do  $Al(OH)_3$ . O hidróxido de alumínio é calcinado em temperatura superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  para a formação do  $Al_2O_3$  e em seguida feita a eletrólise também a altas temperaturas. Este processo consegue extrair 1 tonelada de alumínio a cada 1,9 a 3,6 toneladas de bauxita, pois o rendimento do processo depende da qualidade da bauxita, ou seja, a quantidade de impurezas presentes no minério.<sup>34</sup> O alumínio possui uma alta produção devido a suas inúmeras aplicações como mostrado na Figura 7. Embora o processo Bayer seja bastante empregado, o alumínio também pode ser obtido da bauxita a partir de processos de desagregação (lixiviação) ácida com ácido sulfúrico, o que conduz a formação de sulfato de alumínio  $[Al_2(SO_4)_3]$ , seguida de etapas de purificação com etanol e posterior etapa de precipitação com hidróxido de amônio e calcinação.



**Figura 7.** Produção anual de alumínio até o ano de 2012 [dados retirados da referência 35].

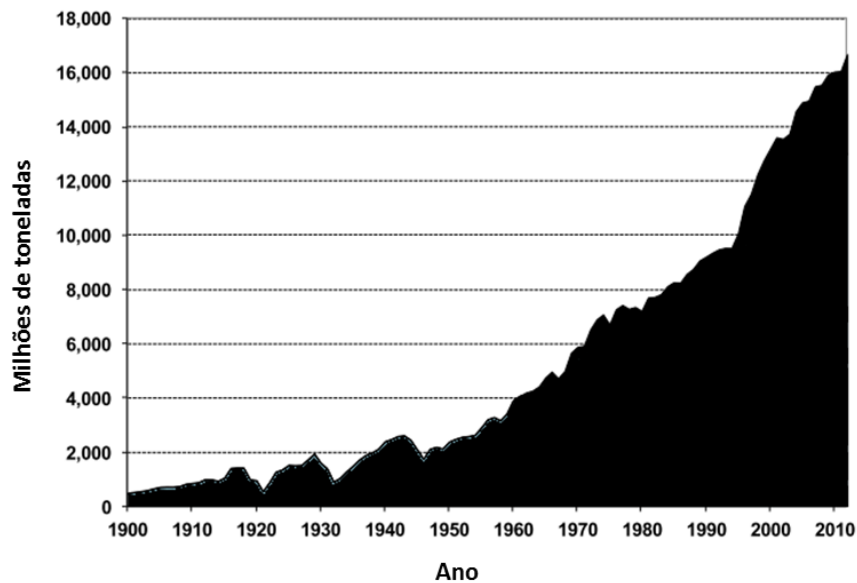
Tanto o alumínio quanto as argilas possuem diversas aplicações em indústrias, cerâmicas de construção e para aplicação médica, materiais ópticos e eletrônicos, condutores, catalisadores. Bastante usados também na construção de navios, aviões e foguetes desde que inseridos na sua estrutura metálica tais como cobre e manganês para melhorar as propriedades mecânicas.<sup>36</sup>

O alumínio possui número atômico igual a 13 e distribuição eletrônica  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ . É um metal extremamente reativo. Quando exposto ao ar, o alumínio reage com o  $\text{O}_2$ , forma uma camada protetora e impermeável de óxido de alumínio, que é extremamente estável, sobre a superfície metálica. O estado de transição +3 é o mais comum para o alumínio, mas existe alguns compostos com o estado de oxidação +1, que é instável.

Vilchis-Nestor<sup>37</sup> fez um homopolímero baseado em metacrilato de alumínio para a obtenção de um polímero impresso molecularmente com tamanho submicrométrico. Este polímero foi aplicado na decomposição do 2-propanol e apresentou caráter ácido ou básico. Para algumas amostras, o caráter era ácido, ocorrendo a desidratação do 2-propanol e conseqüentemente havendo a formação do propeno como produto principal de e para outras amostras, observou-se caráter básico, ocorrendo a desidrogenação do 2-propanol e obtendo-se acetona com produto majoritário. Este caráter ora ácido ora base deve-se as diferentes doses de radiação gama, mas não se sabe com precisão o que ocorreu no meio reacional para que haja maior seletividade para o propeno ou para a acetona.<sup>31</sup>

### **2.4.2 Cobre**

O cobre foi um dos primeiros metais a ser usado pelo homem e está entre os 25 elementos mais abundantes da crosta terrestre, apresentando de 50 g a 100 g de cobre por tonelada. O cobre é encontrado em minérios de sulfeto, carbonato e silicatos, além de sua forma pura. A produção mundial de cobre em 2012 foi de 16,7 milhões de toneladas e o crescimento anual na produção é de 3,2 % mostrados na Figura 8. O Chile é o maior produtor de cobre, seguido pela China, Peru e Estados Unidos.<sup>36, 38</sup>



**Figura 8.** Produção mundial de Cobre até 2012 em milhões de toneladas [retirado da referência 38].

O cobre é usado nas mais diversas áreas. Antigamente, este metal era usado na fabricação de moedas, talheres e ferramentas. Atualmente, são bastante empregados em construções, tanto na parte civil quanto na hidráulica; produtos elétricos e eletrônicos, como fios, chips, geradores e transformadores; máquinas; transporte como parte das peças de automóveis, trens e aviões. Também são utilizados em pesticidas, tintas, joias, catalisadores (homogêneos e heterogêneos). Esta gama de aplicações é devido ao cobre possuir excelentes propriedades tanto puro como em ligas metálicas, tais como ductibilidade, maleabilidade, alta condutividade térmica e elétrica além de resistência a corrosão.<sup>38, 39</sup>

O cobre também apresenta um papel biológico. Um humano adulto contém 110 mg de cobre no corpo, na qual a ingestão varia de 0,6 mg a 1,6 mg por dia. O metal é normalmente encontrado na forma de metaloenzimas, envolvendo processos redox. As metaloenzimas de cobre envolvem-se na formação da hemoglobina, metabolismo de carboidratos além de auxiliarem em diversas enzimas como na citocromo c oxidase, superóxido dismutase, ferroxidases, etc. A deficiência de cobre gera anemia hipocrômica e osteoporose, enquanto o excesso do metal ocasiona o dano no fígado e rins, úlcera e imunotoxicidade. Os complexos de cobre são bastante aplicados,

principalmente os de  $\text{Cu}^{2+}$ , pois apresentam propriedades antimicrobianas, antivirais, anti-inflamatórias, antitumorais e como inibidores de enzimas.<sup>40, 41</sup>

O cobre possui número atômico 29 e distribuição eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ . O cobre não reage com ar a temperatura ambiente, mas reage com oxidantes tais como halogenetos, enxofre, ácidos oxidantes.

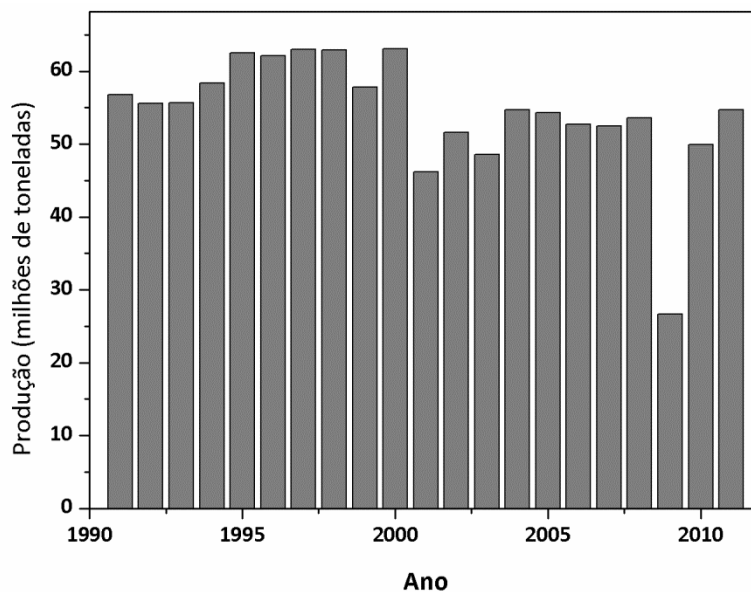
O cobre apresenta estados de oxidação de 0 a +4, sendo mais comuns o +1 e o +2. O  $\text{Cu}^{+2}$  é menor e possui carga maior que o  $\text{Cu}^{+1}$ , e desta forma por ser um ácido duro, interage mais fortemente com as moléculas de água. Assim, o  $\text{Cu}^{+2}$  é mais estável em soluções aquosas, enquanto o  $\text{Cu}^{+1}$ , por ser um ácido macio, é instável por interagir fracamente com as moléculas de água, ocasionando no desproporcionamento em  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^{+2}$ . Os complexos de  $\text{Cu}^{3+}$  são preparados a partir da oxidação dos complexos de  $\text{Cu}^{+1}$  ou  $\text{Cu}^{+2}$ . Os estados 0 e +4 são bastantes raros.<sup>39</sup>

Entre os MCMs de cobre como metal, destacam-se os carboxilatos, como o acrilato e o metacrilato. O grupo de Pomogailo fez estudos espectroscópicos e térmicos dos homopolímeros de acrilato de cobre.<sup>42, 43</sup> A partir destes estudos, conseguiu-se fazer uma série de polímeros aplicados. Uflyand *et al.*<sup>44</sup> modificaram o acrilato de cobre com a 2,2'-bipiridina ou com a 1,10-fenantrolina seguida pelo enxerto deste MCM na cadeia do politetrafluoroetileno, obteve-se um polímero lubrificante com boas propriedades tribotécnicas.

Os MIPs de cobre podem ser usados na separação de moléculas orgânicas ou em composto inorgânicos.<sup>25, 45</sup> Dam *et al.*<sup>45</sup> obtiveram um polímero baseado em metacrilato de cobre com o agente de reticulação dimetacrilato de etilenoglicol. A absorção deste copolímero mostrou-se bastante alta para íons de  $\text{Cu}^{2+}$  em relação aos íons de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Também verificou-se uma dependência com o pH. Quando o pH é igual a 3, a quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  absorvida é muito baixa, mas com o aumento do pH, melhora-se a absorção dos íons de cobre, chegando a pH ótimo próximo a 6. Um maior pH beneficia a desprotonação dos grupos carboxílicos ligados ao polímero, favorecendo a formação de complexos de cobre com os carboxilatos.

### 2.4.3 Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da Terra, possuindo em 6,2 % da crosta terrestre. Na natureza, este elemento é encontrado na forma de óxidos, carbonatos e sulfetos, na qual as fontes mais comuns para a obtenção industrial de ferro são a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e limonita [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ]. A Figura 9 mostra a produção mundial de ferro ao longo dos anos. A indústria metalúrgica absorve 99 % dos minérios de ferro, onde passam por uma redução primária que ocorre em um alto forno (na qual as impurezas volatilizam) para obtenção do ferro gusa ou uma redução direta com gás de síntese para a obtenção de ferro-esponja. A seguir, este produto passa por um refino e adição de componentes para a melhora do aço.<sup>36, 46</sup>



**Figura 9.** Produção mundial de minério de ferro utilizável [dados retirados da referência 47]

O ferro apresenta diversas aplicações devido a sua abundância, baixo custo e baixa toxicidade. Desta forma, é aplicado em reações de catálise tanto homogênea quanto heterogênea, sendo duas reações de destaque industrial: a reação de Haber-Bosch para a produção de amônia e a de Fischer-Tropsch para a produção de hidrocarbonetos a partir de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ .<sup>48-51</sup> Na forma de aço, é bastante utilizado na indústria da construção civil, de máquinas e de transportes. Nanopartículas de ferrita são amplamente empregadas em

aplicações biomédicas em imagens de ressonância magnética, hipertermia de células cancerígenas, etc.<sup>52, 53</sup>

O ferro está presente no corpo de 4 g a 5 g, sendo o metal de maior concentração. Este metal possui vários papéis biológicos, estando presente em diversos tipos de proteínas. Dentre estas destaca-se proteínas heme da qual fazem parte as porfirinas de ferro, responsáveis pelo transporte e estocagem de O<sub>2</sub>; transporte de elétrons durante a respiração; síntese e degradação de ácido graxos e hormônios; entre outros.<sup>54</sup>

O ferro possui número atômico 26 e distribuição eletrônica [Ar] 3d<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup>. O ferro é um metal dúctil, maleável e com ponto de fusão de 1535 °C. O ferro é bastante reativo, formando compostos binários por reação direta com diversos elementos, pois reage com oxigênio, enxofre, halogenados. Mas ao reagir com oxidantes fortes, a superfície do metal torna-se passivada.

Este metal possui vários estados de oxidação, desde - 2 (d<sup>10</sup>) a +6 (d<sup>2</sup>), na qual os compostos com estado de oxidação -1, +1 e +5 são raros. Os estados de oxidação mais baixos, de -2 a 1, necessitam de ligantes aceptores de elétrons, como o monóxido de carbono, que faz retroligação. Os estados + 2 (d<sup>6</sup>) e +3 (d<sup>5</sup>) são os mais comuns, na qual ambos formam geralmente complexos octaédricos.<sup>46</sup>

Poucos estudos foram feitos para o MCMs de ferro, na qual primeiramente foram estudados a estrutura deste material e de seus homopolímeros de metacrilato de ferro e da acrilamida de ferro.<sup>55-58</sup> Galvan-Sanchez e colaboradores<sup>55</sup> sintetizaram homopolímeros de metacrilato de ferro (II) e do metacrilato de ferro (III) por meio de radiação  $\gamma$  e testou-os para adsorção de Cr<sup>+6</sup>. A adsorção de Cr<sup>+6</sup> foi de cerca de 70 % para o polímero contendo Fe<sup>+3</sup> e 30% para o polímero contendo Fe<sup>+2</sup> em cerca de 80 minutos. No entanto, os autores não explicam a razão para tamanha diferença entre Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup> na adsorção de íons de cromo.

## 2.5 Processos para síntese de polímeros

Diversos processos de polimerização são usados para a síntese de polímeros, tanto para polímeros tradicionais quanto para polímeros baseados

em monômeros contendo metais. Estes processos, que são baseados na polimerização em adição, subdividem-se em dois grupos principais: polimerização homogênea e polimerização heterogênea.

A polimerização homogênea consiste em sistema contendo uma única fase como os processos de polimerização em massa e polimerização em solução, na qual em ambos os casos o polímero formado é solúvel no monômero (para o caso da polimerização em massa) ou na mistura solvente e monômero (para o caso da polimerização em solução). No entanto, o processo homogêneo apresenta algumas desvantagens como dificuldade na separação do polímero, baixa conversão, baixo peso molecular e formação de pontos quentes no meio reacional, este último para o caso da polimerização em massa.<sup>59</sup>

De modo a contornar estes problemas, foram desenvolvidos os processos heterogêneos em destaque a polimerização em emulsão, suspensão e em dispersão. Este tipo de processo apresenta melhor controle de temperatura devido a menor viscosidade do meio.

A polimerização em emulsão apresenta-se como uma dispersão coloidal, constituída por partículas nanométricas, presentes em uma fase contínua. A fase contínua ou meio dispersante é formada pelo solvente, geralmente água, e pelo iniciador hidrossolúvel. A fase orgânica, onde está o monômero ou os monômeros, é estabilizada por meio de surfactantes e aditivos de estabilização.<sup>59-61</sup>

A polimerização em suspensão apresenta o monômero ou monômeros insolúveis na fase contínua normalmente água. O iniciador é solubilizado na fase orgânica. Esta fase orgânica é mantida em forma de gotas micrométricas (50 a 500  $\mu\text{m}$ ) por meio de forte agitação e de uma pequena quantidade de agente de suspensão. Este agente de suspensão atua como estabilizante, minimizando o mecanismo de quebra e a coalescência das gotas.<sup>62, 63</sup>

A polimerização por dispersão, diferentemente da polimerização por suspensão e por emulsão, é inicialmente homogênea. No início da reação, o monômero ou os monômeros apresentam-se solubilizados na fase dispersa. O polímero formado é insolúvel no meio contínuo, por isso é necessário um agente estabilizador para manter as partículas dispersas. Para este tipo de



polimerização, o ideal é que o iniciador, os monômeros e o agente estabilizante sejam solúveis no meio reacional.<sup>59, 62-64</sup>

Para este trabalho, utilizou-se um processo similar a polimerização em dispersão, pois os monômeros vinílicos são solúveis no meio reacional (foi usado etanol como fase contínua), mas os monômeros contendo metais não são. Devido a baixa solubilidade do poli(álcool vinílico), não se pode utilizá-lo como agente estabilizante.

## **2.6 Aplicação de filmes em análise voltamétrica**

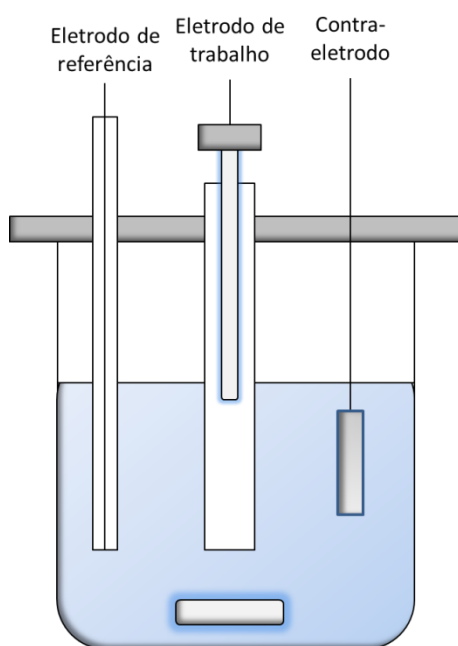
Como falado anteriormente, os híbridos orgânicos-inorgânicos tem uma infinidade de aplicações. Dentre estas, pode-se destacar uma aplicação ainda pouco estudada como filme para recobrimento de eletrodos. A voltametria é uma técnica eletroquímica bastante utilizada durante o desenvolvimento de filmes para melhora na detecção de analitos.

A voltametria obtém tanto informações qualitativas quanto quantitativas, por meio da eletrólise de uma substância química. Estas informações referem-se tanto a redução quanto da oxidação de uma ou mais espécies e são obtidas por meio de voltamogramas, curvas que relacionam uma corrente (eixo y) a um potencial (eixo x). Esta técnica possui algumas vantagens como baixo custo e um consumo mínimo de analito quando comparado a outras técnicas eletroanalíticas como a coulometria. No entanto, apresenta algumas desvantagens como difícil reprodutibilidade para alguns casos e baixa seletividade.<sup>65</sup>

A instrumentação voltamétrica inicialmente era constituída de 2 eletrodos, o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. No entanto, este método necessitava de eletrodos de referência grandes para manter o potencial constante durante a análise, pois havia um consumo do eletrodo de referência por meio de uma reação adicional. Para melhorar a precisão e evitar o consumo do eletrodo de referência, fez-se um sistema voltamétrico com 3 eletrodos mostrado na Figura 10.<sup>65</sup>

Os três eletrodos são o eletrodo de referência, o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo e estes estão imersos em uma sua solução contendo o

eletrólito suporte, que é inerte. O eletrodo de referência tem o potencial constante com o tempo na qual os mais comuns são o eletrodo de prata-cloreto de prata e o eletrodo de calomelano. Diferentes eletrodos de trabalho possuem diferentes potenciais de trabalho para cada e entre os mais utilizados estão o eletrodo de carbono vítreo, o de mercúrio e os eletrodos de metais (prata, ouro e platina). O contra-eletrodo, geralmente feito de um metal inerte como a platina, auxilia na corrente entre o eletrodo de trabalho e a fonte de sinal.<sup>65</sup>



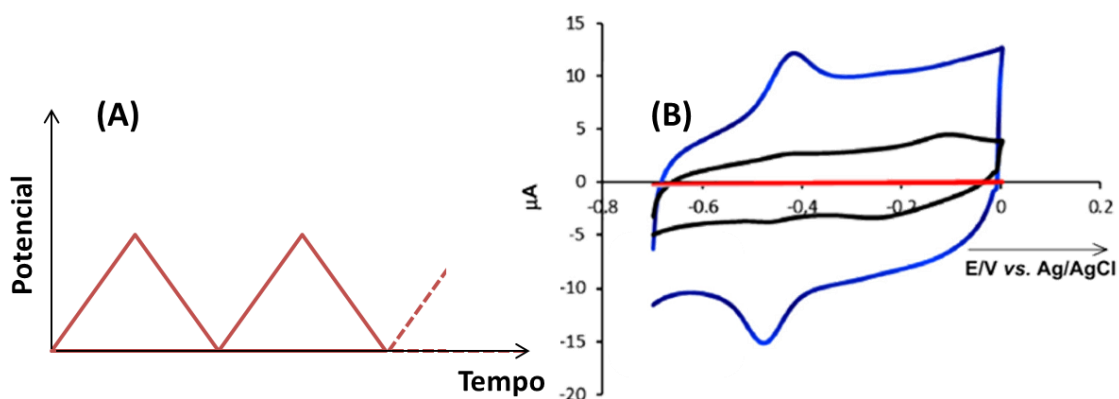
**Figura 10.** Esquema básico de uma célula de 3 eletrodos usados em análises voltamétricas

Há vários tipos de sinais de excitação de potencial que dão origem a diversos tipos de voltametria mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Tipos de voltametria

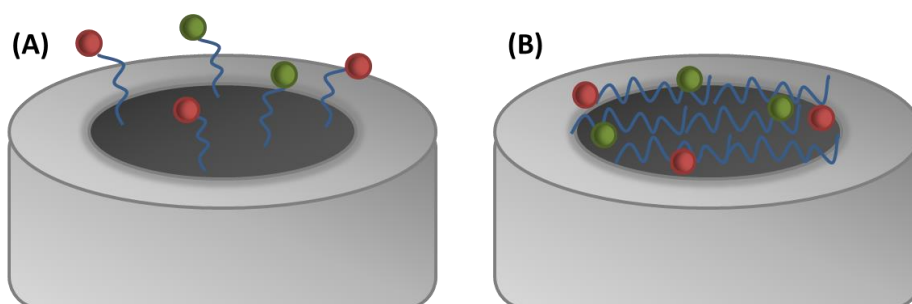
Tipo de sinal de excitação	Tipo de voltametria
Varredura linear	Polarografia e voltametria hidrodinâmica
Onda quadrada	Voltametria de onda quadrada
Pulso diferencial	Voltametria de pulso diferencial
Voltametria cíclica	Voltametria cíclica

Dentre estas, destaca-se a voltametria cíclica, pois é bastante utilizada em estudos exploratórios para determinar processo redox e estudar eletrodos modificados. A voltametria cíclica ocorre em função de um sinal de excitação triangular gerando um voltamograma cíclico, em que o produto da reação redox é observado na ida (oxidação da substância) e na volta (redução da substância), mostrados na Figura 11.



**Figura 11.** (A) Sinal de excitação triangular e (B) Exemplo de voltametria cíclica (exemplo retirado da referência 66)

A voltametria cíclica é bastante empregada no estudo de eletrodos de trabalho modificados. A modificação do eletrodo tem como objetivos gerar uma melhora no sinal, aumentar a gama de aplicações, aumentar a janela eletroquímica, melhorar a seletividade, etc. A modificação pode ocorrer de forma covalente ou não-covalente mostrado na Figura 12. Na mudança covalente, ocorre inserção de grupos na superfície do eletrodo. A mudança não-covalente é ocasionada pela adição de filmes poliméricos sobre o eletrodo ou por meio de uma eletropolimerização dos monômeros sobre o eletrodo.<sup>66-68</sup>



**Figura 12.** Eletrodos modificados (A) Covalentemente (B) Não-covalentemente

Híbridos orgânicos-inorgânicos ainda são pouco aplicados na modificação de eletrodos de modo que esta é uma área a ser explorada.<sup>69, 70</sup> Desta forma, este trabalho aborda a síntese de metacrilatos de alumínio, cobre e ferro e a posterior síntese de copolímeros derivados destes complexos com monômeros vinílicos (essenciais para a formação de filmes poliméricos), assim como estudo de suas características estruturais e térmicas. Também visa-se o uso deste polímero para recobrimento de eletrodos e o comportamento deste para determinação em quantificação de hexacianoferrato (III) de potássio.

# **3. METODOLOGIA**

### 3.1 Materiais

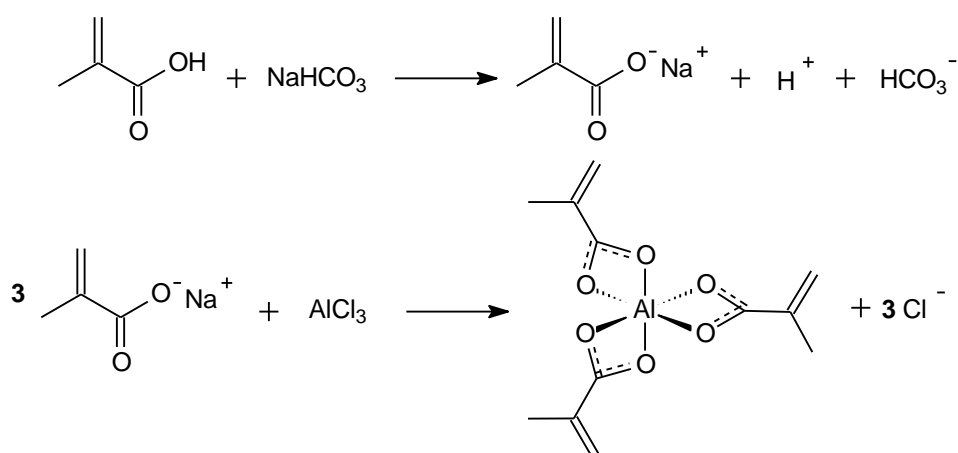
Os reagentes usados na formação destes materiais híbridos foram ácido metacrílico (MAc) (Vetec, 99 %), bicarbonato de sódio (Vetec, 99,7 %), cloreto de alumínio hexahidratado (Vetec, 99,5 %), cloreto de ferro (III) hexahidratado (Vetec, 97 %), carbonato de cobre (II) básico (Dinâmica, grau P.A.), acetato de vinila (AcV) (Vetec, 99 %), estireno (Sty) (Aldrich, 99 %), metacrilato de metila (MMA) (Vetec, 99,5 %), acrilato de etila (AE) (Aldrich, 99 %) e acrilonitrila (AN) (Aldrich, 99%), peróxido de benzoíla (BPO) (doador pela Arkema, 75 %, contendo 25 % de água estabilizante, com oxigênio ativo equivalente a 5 %), diclorometano (Dinâmica, 99,5 %), etanol (Vetec, 95 %). Para os testes com voltametria cíclica foram usados tetrahydrofurano (J.T. Baker, grau HPLC), cloreto de potássio: (Dinâmica, grau P.A.), hexacianoferrato (III) de potássio: (Fluka, grau P.A.), ácido sulfúrico (Quemis, grau P.A.), dopamina (Aldrich 99,99 %) e ácido ascórbico (Aldrich 99,99 %). Todos os produtos químicos foram utilizados como recebidos, não havendo a necessidade de purificação adicional.

### 3.2 Sínteses dos híbridos poliméricos contendo metacrilato de alumínio

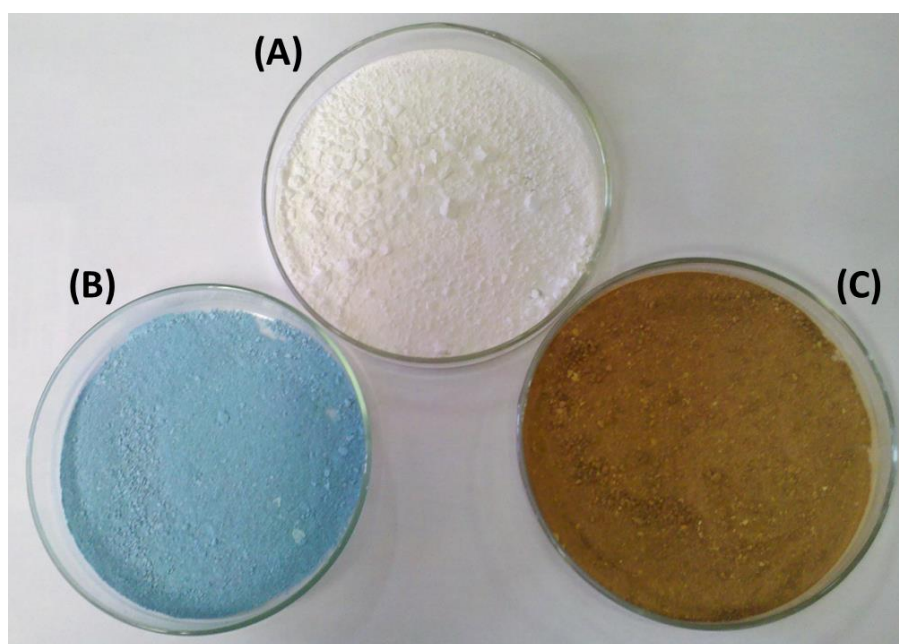
#### 3.2.1 Síntese do metacrilato de alumínio (MAcAl)

O método para a síntese do metacrilato de alumínio foi relatado por Vilchis-Nestor *et al.*<sup>37</sup> Neste procedimento, adicionou-se lentamente uma solução saturada contendo 117,9 mmol de bicarbonato de sódio (9,91 g) a 117,9 mmol de ácido metacrílico (10,15 g) contido em um balão de 3 bocas. Deixou-se sob agitação a temperatura ambiente por 30 minutos para a formação do metacrilato de sódio. Em seguida, adicionou-se 39,3 mmol de cloreto de alumínio hexahidratado (9,49 g) e deixou-se sob agitação a 60 °C por 1 hora para a formação do MAcAl. Em seguida, lavou-se o precipitado com água destilada e filtrou-se o sólido branco (mostrado na Figura 13(A)) formado

para a retirada do cloreto de sódio. O Esquema 2 mostra a reação para a formação do complexo.



**Esquema 2.** Síntese do metacrilato de alumínio.



**Figura 13.** Fotos dos metacrilatos modificados com (A) alumínio, (B) cobre e (C) ferro

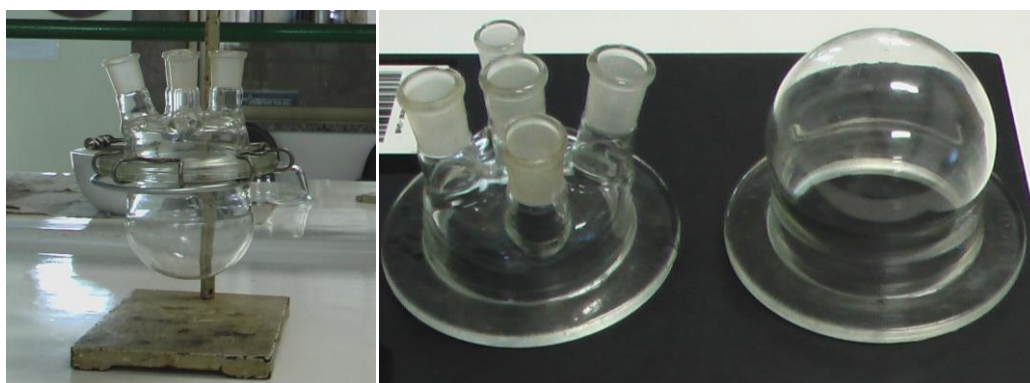
### 3.2.2 Testes preliminares para a formação de híbridos poliméricos contendo o metacrilato de alumínio

As reações foram feitas em um balão de 3 bocas de modo que este permitisse a inserção de um condensador e de um termômetro para medir a

temperatura no meio reacional e também permitisse a adição dos reagentes. Ao balão, adicionou-se 5 g de MAcAl a 90 mL de etanol de modo a promover a dispersão do metacrilato por meio de agitação magnética. Após a dispersão, adicionou-se uma solução contendo 1,5 g do iniciador BPO e 25 g do monômero vinílico e iniciou-se o aquecimento. Quando a temperatura atingiu  $70 \pm 2$  °C, iniciou-se o tempo de reação. Os monômeros vinílicos utilizados nesta primeira etapa foram o estireno, acrilonitrila, acetato de vinila, acrilato de etila e metacrilato de metila. A reação teve duração de 24 horas.

### 3.2.3 Síntese dos híbridos poliméricos contendo MAcAl

As reações foram feitas em um reator de 5 bocas como mostrado na Figura 14 por meio de agitação mecânica com refluxo e controle de temperatura no meio reacional. Primeiramente, adicionou-se 5 g de MAcAl a 90 mL de etanol e promoveu-se a dispersão do monômero modificado em uma agitação de 1100 rpm. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo 1,5 g do iniciador BPO e 25 g do monômero vinílico (acetato de vinila, acrilato de etila ou metacrilato de metila) e iniciou-se o aquecimento da reação. Ao atingir a temperatura de  $70 \pm 1$  °C para o caso do MMA e do AE e de  $68 \pm 1$  °C para o do AcV, começou-se a contar o tempo de reação. Foram feitas reações de 9 e 24 horas para avaliação das propriedades dos polímeros.



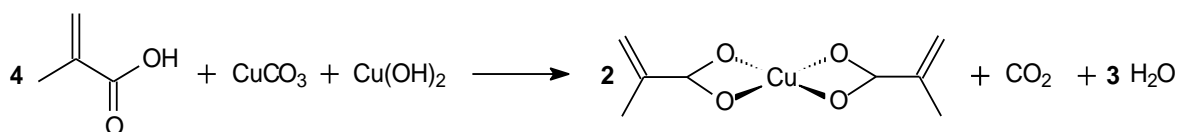
**Figura 14.** Reator para polimerização em batelada



### 3.3 Síntese dos híbridos poliméricos contendo metacrilato de cobre (II)

#### 3.3.1 Síntese do metacrilato de cobre (II) (MAcCu)

O método para a síntese do metacrilato de cobre (II) foi modificado a partir do relatado por Dam *et al.*<sup>45</sup> Para tal, adicionou-se 29,5 mmol de carbonato de cobre (II) básico [CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>] (6,51 g) a 80 mL de diclorometano a balão de 3 bocas sob agitação magnética. Em seguida, adicionou-se 117,9 mmol de ácido metacrílico (10,15 g). A reação é deixada sob agitação por dois dias a temperatura ambiente. Após seca-se o produto ao ar, para evaporação do diclorometano e do ácido metacrílico que não reagiu, obteve-se um sólido azul (mostrado na Figura 13 (B)). A reação está mostrada no Esquema 3.



Esquema 3. Síntese do metacrilato de cobre

#### 3.3.2 Síntese dos híbridos poliméricos contendo MAcCu

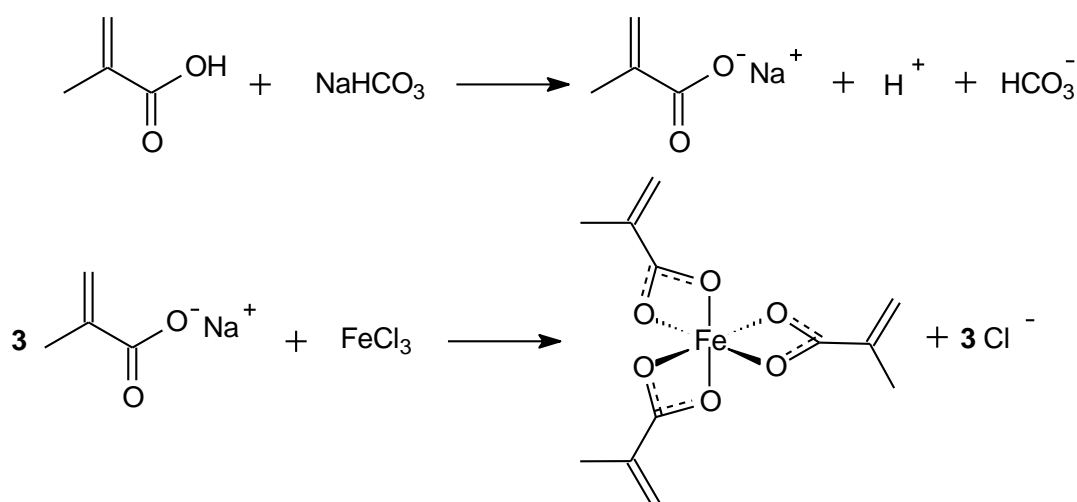
As reações foram feitas em um reator de 5 bocas como mostrado na Figura 14 por meio de agitação mecânica com refluxo e controle de temperatura no meio reacional. Primeiramente, adicionou-se 5 g de MAcCu a 90 mL de etanol e promoveu-se a dispersão do monômero modificado em uma agitação de 1100 rpm. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo 1,5 g do iniciador BPO e 25 g do monômero vinílico (acetato de vinila, acrilato de etila ou metacrilato de metila) e iniciou-se o aquecimento da reação. Ao atingir a temperatura de 70 ± 1 °C para o caso do MMA e do AE e de 68 ± 1 °C para o do AcV, começou-se a contar o tempo de reação. Foram feitas reações padrão de 9 horas para avaliação das propriedades dos polímeros. Também foram

feitas reações de 24 horas para retirada de alíquotas e observação do comportamento da conversão ao longo do tempo.

### 3.4 Síntese dos híbridos poliméricos contendo metacrilato de ferro (III)

#### 3.4.1 Síntese do metacrilato de ferro (III) (MAcFe)

O método para a síntese do metacrilato de ferro (III) foi relatado por Galvan-Sanchez *et al.*<sup>55</sup>. Neste procedimento, adicionou-se lentamente uma solução saturada contendo 117,9 mmol de bicarbonato de sódio (9,91 g) a 117,9 mmol de ácido metacrílico (10,15 g) colocados em um balão de 3 bocas. Deixou-se sob agitação a temperatura ambiente por 30 minutos para a formação do metacrilato de sódio. A seguir, adicionou-se o 39,3 mmol de cloreto de alumínio hexahidratado (10,62 g) e deixou-se sob agitação a 60 °C por 1 hora para a formação do MAcFe. A seguir, lavou-se o precipitado com água destilada e filtrou-se o sólido marrom (mostrado na Figura 13 (C)) formado para a retirada do cloreto de sódio. O Esquema 4 mostra a reação para a formação do complexo.



Esquema 4. Síntese do metacrilato de ferro

### **3.4.2 Síntese dos híbridos poliméricos contendo MAcFe**

As reações foram feitas em um reator de 5 bocas como mostrado na Figura 14 por meio de agitação mecânica com refluxo e controle de temperatura no meio reacional. Primeiramente, adicionou-se 5 g de MAcFe a 90 mL de etanol e promoveu-se a dispersão do monômero modificado em uma agitação de 1100 rpm. A seguir, adicionou-se uma solução contendo 1,5 g do iniciador BPO e 25 g do monômero vinílico (acetato de vinila, acrilato de etila ou metacrilato de metila) e iniciou-se o aquecimento da reação. Ao atingir a temperatura de  $70 \pm 1$  °C para o caso do MMA e do AE e de  $68 \pm 1$  °C para o do AcV, começou-se a contar o tempo de reação. Foram feitas reações de 9 horas para avaliação das propriedades dos polímeros.

## **3.5 Técnicas de Caracterização**

### **3.5.1 Espectroscopia de infravermelho médio (IR)**

As análises de infravermelho dos monômeros modificados e dos polímeros foram feitas em um acessório de reflectância total atenuada (ATR) em um espectrômetro FTIR Jasco, modelo 4100 com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

### **3.5.2 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos para os monômeros modificados e para os polímeros em um equipamento da B&W Tek *i*-Raman, modelo BWS 415-785H equipado com um microscópio com objetiva 20x para focalizar o laser. O laser utilizado na excitação foi de 785 nm com potência variável de acordo com a amostra. A resolução espectral foi de  $3,5 \text{ cm}^{-1}$  e tempo de aquisição do espectro foi de 30 segundos. Os espectros Raman somente foram feitos para as amostras contendo metacrilato de alumínio, pois as amostras contendo metacrilato de cobre ou de ferro foram queimadas mesmo a baixas potências do laser ( $< 32 \text{ mW}$ ).

Por meio do Raman, pode-se calcular a conversão e os perfis de concentração da parte orgânica (polímero puro) e inorgânica (MAcAl) dos copolímeros ao longo da reação por meio de alíquotas retiradas em diversos tempos. Este cálculo foi feito utilizando-se uma ferramenta quimiométrica bastante empregada no monitoramento de reações, a resolução multivariada de curvas (MCR-ALS, do inglês *Multivariate Curve Resolution with Alternative Least Squares algorithm*).

Para a análise por MCR, os espectros Raman foram organizados em uma matriz de dados com 10 amostras (linhas) por 817 variáveis (colunas). Primeiramente, os espectros foram normalizados e os dados tratados foram analisados utilizando o software MATLAB 2011a com a rotina ALS do *toolbox* MCR-ALS disponibilizado pela universidade de Barcelona pelo Prof. Romà Tauler.<sup>71</sup> O MCR foi utilizado com duas componentes, sendo a estimativa inicial do algoritmo os espectros puros do polímero puro e do metacrilato de alumínio. Como restrições da rotina, foi empregado: não negatividade no espectro e na concentração.

### **3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura**

A análise para uma avaliação inicial da morfologia das partículas foi feita para as reações de copolimerização contendo metacrilato de alumínio. As análises foram feitas em equipamento da JEOL, modelo JSM-7001F operando em uma voltagem de aceleração de 15 keV.

### **3.5.4 Termogravimetria (TG)**

As análises termogravimétricas dos monômeros contendo metais e dos polímeros foram realizadas em equipamento da Shimadzu, modelo TG-60H. Nos ensaios, utilizou-se uma massa de amostra de 8,0 a 10,0 mg colocada em cadinhos de platina. As análises foram feitas sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 30 mL·min<sup>-1</sup> e aquecimento foi de 40 °C a 800 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>.

### **3.5.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

As análises de DSC foram feitas no equipamento da Shimadzu, modelo DSC-60 somente para os polímeros, mas não para os monômeros modificados. A massa de amostra colocada em cadinhos de alumínio foi de 8,0 a 10,0 mg, e estes foram lacrados. As análises foram feitas sob atmosfera de hélio com vazão de 30 mL·min<sup>-1</sup> e duas rampas de aquecimento de -100 °C a 200 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>.

### **3.5.6 Difração de raios X (DRX)**

Os difratogramas dos monômeros contendo metais foram obtidos em um difratômetro de pó da Bruker, modelo D8 Focus com radiação CuK<sub>α</sub>= 1,5406 Å a 40 kV e 30 mA. A velocidade de varredura foi de 0,25 °·min<sup>-1</sup> e os valores de 2θ foram analisados na região de 2° a 80° com um incremento de 0,05 °.

### **3.5.7 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)**

A análise por espectroscopia EDX foi feita para os monômeros modificados e para os materiais híbridos obtidos. As análises foram feitas em um equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720, com tubos de raios X com o material alvo sendo ródio (Rh). Este equipamento analisa a faixa de elementos que vai desde o sódio (<sup>11</sup>Na) ao Urânio (<sup>92</sup>U), na qual o espectro mostrado é o da linha Ti-U foi obtido com incremento de 0,02 e um tempo de vida de 100 s.

### **3.5.8 Voltametria cíclica**

As análises voltamétricas foram feitas em potenciostato/galvanostato da Ecochemie modelo AUTOLAB PGSTAT-30 interfaciado a um computador e gerenciado pelo programa GPES 4.0. Primeiramente, o eletrodo de carbono vítreo (GCE) de 3,7 mm de diâmetro (Figura 15) foi polido sequencialmente

sobre um pano para polimento umedecido com suspensões de alumina 0,10  $\mu\text{m}$  e 0,05  $\mu\text{m}$  para a obtenção de uma superfície espelhada. Em seguida, lavou-se e sonicou-se com água ultrapura por 5 minutos.



**Figura 15.** Fotografia do eletrodo de carbono vítreo

Em seguida, 1,00 mg do copolímero foi disperso em 1 mL de tetrahydrofurano. A mistura foi submetida 30 minutos no ultrassom para se obter uma dispersão homogênea. Foi colocado 10  $\mu\text{L}$  desta dispersão sobre o eletrodo de trabalho de carbono-vítreo da Metrohm. Após 15 minutos (tempo de secagem), mais 10  $\mu\text{L}$  da dispersão foram adicionados sobre o eletrodo e esperou-se secar por 15 minutos.

Ao fim da secagem, o eletrodo foi submetido a testes de voltametria cíclica em uma célula de vidro de 15 mL contendo 10 mL de uma solução contendo 0,1 mol/L de KCl. Esta solução foi usada como branco. A seguir, adicionou-se 100  $\mu\text{L}$  de uma solução 0,1 mol/L de hexacianoferrato (III) de potássio a solução de KCl. Para as medidas, utilizou-se um sistema de três eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: eletrodo de carbono vítreo modificado com copolímero orgânico-inorgânico;
- Eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol/L);
- Contra-eletrodo de Pt.

As análises do branco foram realizadas apenas com o eletrólito suporte. Para análise de hexacianoferrato (III) de potássio, 100  $\mu\text{L}$  de uma solução 0,1 mol/L foi adicionada a célula de vidro, contendo o eletrólito suporte, resultando em uma concentração final de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  igual a  $1 \times 10^{-3}$  mol/L.

Também foram feitos alguns testes com o eletrodo de trabalho recoberto com AcV-MAcCu para observar se há sinal para dopamina de concentração final 1 mmol.L<sup>-1</sup> em uma solução de 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Também testou-se o ácido ascórbico com concentração final 1 mmol.L<sup>-1</sup> na mesma solução para o eletrólito suporte usada no caso do  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

**4. SÍNTESE E  
APLICAÇÃO DE  
COPOLÍMEROS  
CONTENDO  
METACRILATO DE  
ALUMÍNIO**



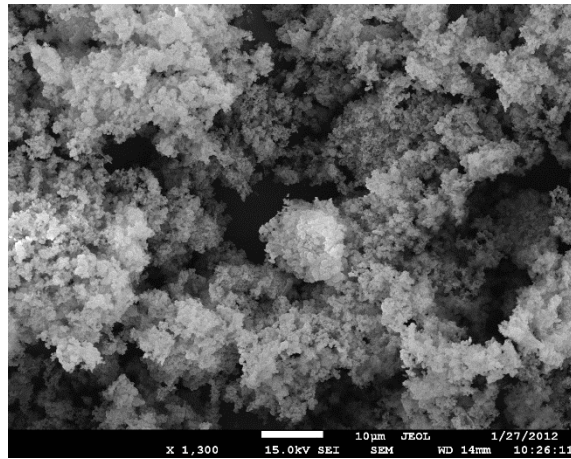
## 4.1 Considerações iniciais

Foram realizadas inicialmente reações de copolimerização de metacrilato de alumínio com 5 monômeros vinílicos: acetato de vinila, acrilato de etila, metacrilato de metila, estireno e acrilonitrila. Estes testes preliminares foram feitos com objetivo de se identificar os melhores monômeros a serem testados na produção de copolímeros, avaliando-se a reatividade e compatibilidade entre o monômero tradicional e o monômero modificado.

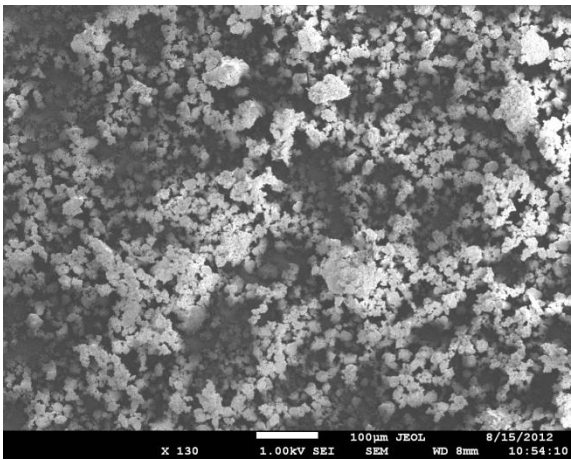
Os materiais poliméricos provenientes das copolimerizações com os monômeros estireno e acrilonitrila apresentaram-se bastante heterogêneos no que diz respeito à morfologia do polímero (formação de material microparticulado e irregular – ver Figura 16) e as cadeias poliméricas formadas.

Observou-se, nas reações contendo o metacrilato de alumínio com estireno (Sty-MAcAl) e com acrilonitrila (AN-MAcAl), a formação de material aglomerado nas primeiras horas de reação (4- 5 horas), pois há a formação rápida de homopolímeros de estireno ou acrilonitrila, o que minimizou a reação destes monômeros vinílicos com metacrilato de alumínio. Neste casos, ao final do processo, o material final se caracterizava por uma mistura física de duas espécies: poliestireno (ou poliacrilonitrila) e MAcAl. Este resultado foi comprovado por espectroscopia Raman, mostrado na Figura 17, na qual percebe-se que os deslocamentos Raman devem-se predominantemente ao polímero puro de estireno (PSty) [Figura 17(A)] ou de acrilonitrila (PAN) [Figura 17 (B)].

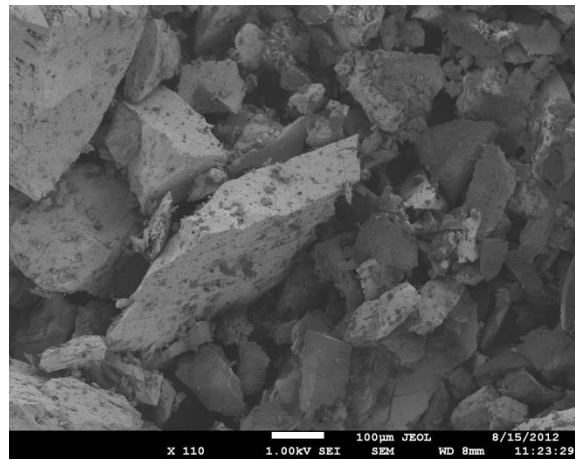
A aglomeração durante o processo de polimerização também se deve a grande concentração de iniciador radicalar (5% em relação ao conteúdo da fase a monomérica, a qual possui MAcAl e o monômero vinílico) quando comparado a outros processos de polimerização, como polimerização em suspensão, que utiliza normalmente de 0,05% a 3% de iniciador em relação a fase monomérica.<sup>53, 62, 63, 72-74</sup> Maiores concentrações de peróxido de benzoíla, assim como maiores tempos de reação são necessários para garantir a copolimerização, pois a polimerização de monômeros contendo metais é mais lenta que a dos monômeros vinílicos como visto por Savostyanov *et al.*<sup>21</sup> em um polimerização por enxerto de MCMs.



(A)

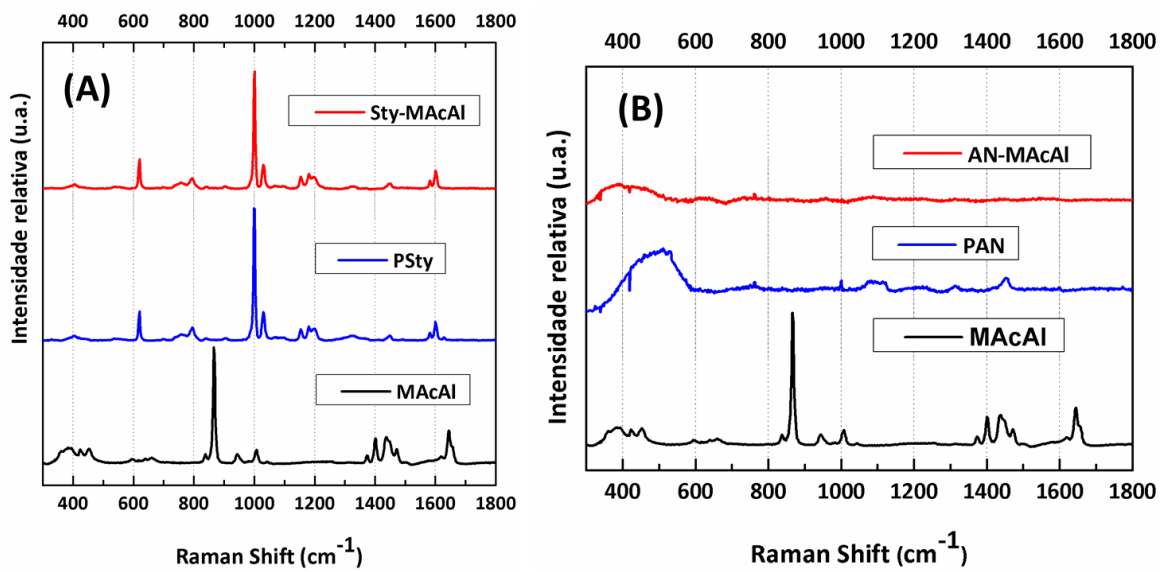


(B)



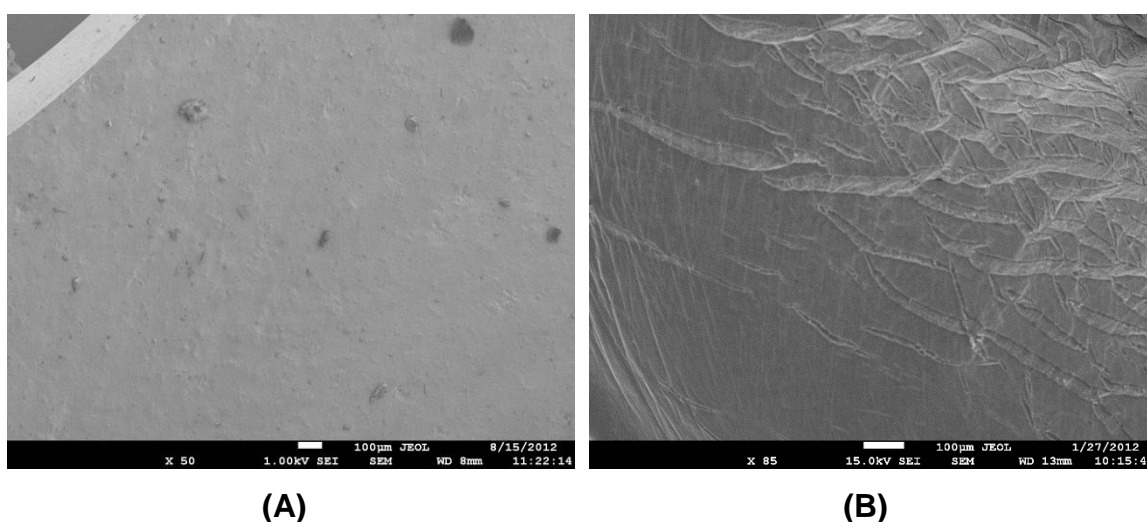
(C)

**Figura 16.** Microscopia eletrônica de varredura dos materiais. (A) MAcAl, (B) AN-MAcAl e (C) Sty-MAcAl



**Figura 17.** Espectros Raman dos polímeros. (A) Sty-MAcAl e (B) AN-MAcAl

Desta forma, descontinuou-se o uso de estireno e acrilonitrila. Enquanto os monômeros acetato de vinila, acrilato de etila e metacrilato de metila não apresentaram aglomerações durante a polimerização, mostrando maior compatibilidade com o metacrilato de alumínio. Os estudos continuaram com estas três espécies e os resultados obtidos por polimerização em dispersão com agitação mecânica são mostrados nas seções a seguir. É importante enfatizar que os copolímeros contendo metacrilato de metila, acetato de vinila, acrilato de etila apresentam-se na forma de filmes (MMA-MAcAl e AcV-MAcAl – ver Figura 18) e adesivos (AE-MAcAl), características fundamentais para uma dispersão apropriada e formação de filmes poliméricos na superfície de eletrodos para fins de aplicação em voltametria cíclica para detecção de moléculas orgânicas e inorgânicas.



**Figura 18.** Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. (A) MMA-MAcAl MAcAl e (B) AcV-MAcAl

## 4.2 Infravermelho

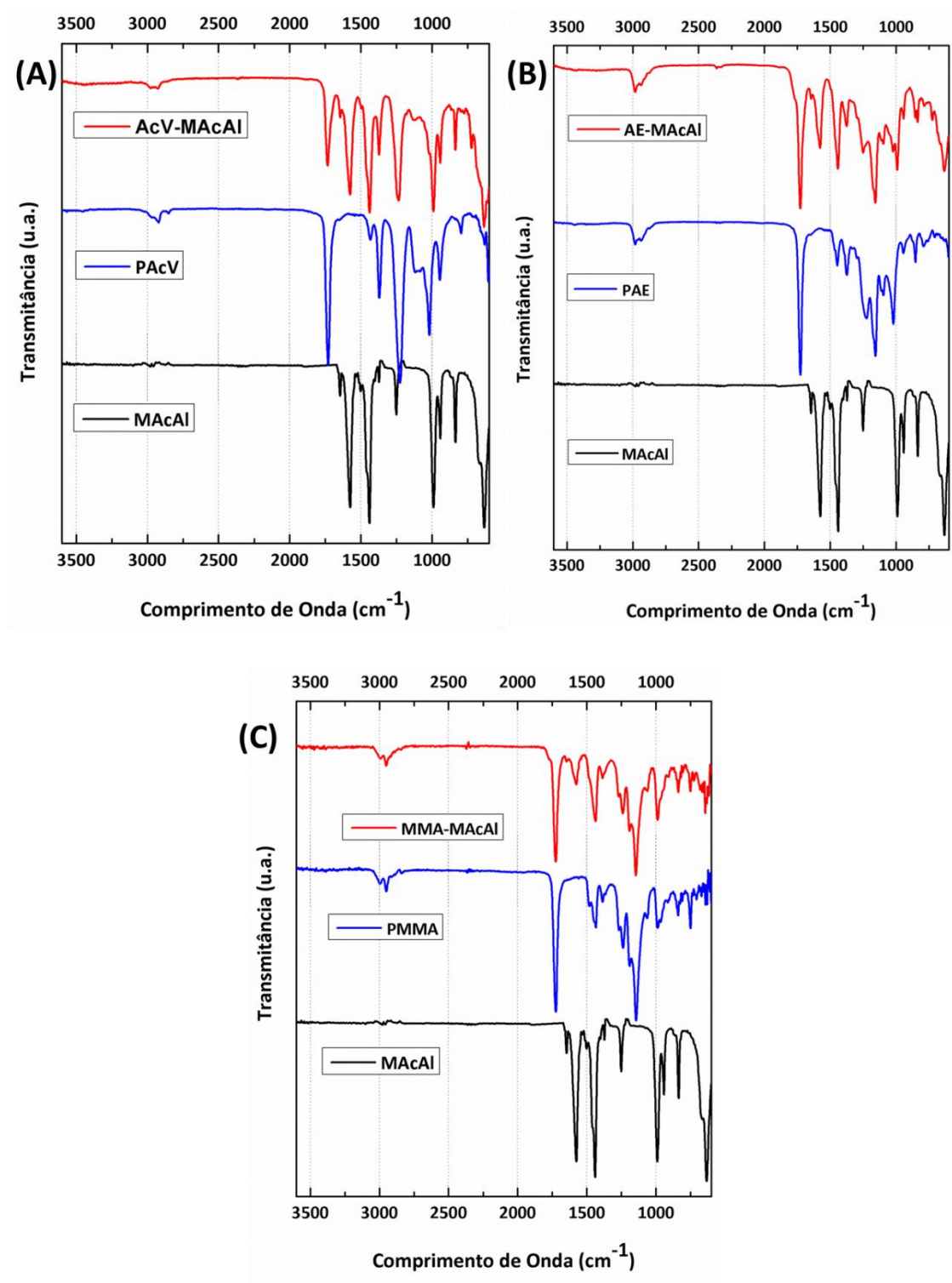
A Figura 19 mostra os espectros de infravermelho dos copolímeros de acetato de vinila-metacrilato de alumínio (AcV-MAcAl), acrilato de etila-metacrilato de alumínio (AE-MAcAl) e metacrilato de metila-metacrilato de alumínio (MMA-MAcAl) e os compara ao metacrilato de alumínio e aos polímeros puros poli(acetato de vinila) (PVAc), poli(acrilato de etila) (PAE) e poli(metacrilato de metila) (PMMA).

O infravermelho do metacrilato de alumínio apresenta bandas relativas ao estiramento C=C em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , estiramento assimétrico e simétrico do  $\text{COO}^-$  ( $1575$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$  respectivamente), estiramento C—O ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ), deformação C—H ( $990\text{ cm}^{-1}$ ), ligação Al—O ( $940\text{ cm}^{-1}$ ), vibração do tipo *scissoring*  $\text{COO}^-$  ( $835\text{ cm}^{-1}$ ) e *wagging*  $\text{COO}^-$  ( $640\text{ cm}^{-1}$ ). O valor de  $\Delta$  (comprimento de onda do estiramento assimétrico - comprimento de onda do estiramento simétrico) é  $135\text{ cm}^{-1}$ , que refere-se ao modo de coordenação em ponte dos íons carboxilato no complexo.<sup>37, 75-77</sup>

Para o poli(acetato de vinila) [Figura 19 (A)], observa-se as seguintes bandas: estiramento simétrico e assimétrico C—H  $\text{sp}^3$  ( $2940$ - $2970\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento C=O ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento C—O da carbonila ( $1217\text{ cm}^{-1}$ ) e deformação  $\text{CH}_3$  ( $1110\text{ cm}^{-1}$ ). O espectro do material híbrido AcV-MAcAl apresenta semelhanças tanto com o espectro do PAcV quanto com o MAcAl. O copolímero apresenta as bandas relativas ao PAcV em  $2940$ - $2970\text{ cm}^{-1}$ ;  $1722\text{ cm}^{-1}$ ;  $1217\text{ cm}^{-1}$ ;  $1110\text{ cm}^{-1}$  e também apresenta as bandas do MAcAl em  $1575\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440\text{ cm}^{-1}$ ,  $990\text{ cm}^{-1}$ ,  $835\text{ cm}^{-1}$  e  $635\text{ cm}^{-1}$ .<sup>76, 77</sup>

O infravermelho do poli(acrilato de etila) [Figura 19(B)] apresenta as seguintes bandas: estiramentos simétrico e assimétrico C—H  $\text{sp}^3$  ( $2860$ - $3030\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento C=O ( $1729\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento C—O—C da carbonila ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ). O copolímero apresenta bandas similares tanto para o PAE quanto para o MAcAl. As bandas relativas ao PAE são  $2860$ - $3030\text{ cm}^{-1}$ ;  $1729\text{ cm}^{-1}$ ;  $1160\text{ cm}^{-1}$  e as bandas relativas ao MAcAl são  $1645\text{ cm}^{-1}$ ,  $1575\text{ cm}^{-1}$ ,  $990\text{ cm}^{-1}$ ,  $940\text{ cm}^{-1}$ ,  $835\text{ cm}^{-1}$  e  $635\text{ cm}^{-1}$ .<sup>76, 77</sup>

O infravermelho do poli(metacrilato de metila) [Figura 19 (C)] apresenta as seguintes bandas: estiramento simétrico e assimétrico do C—H  $\text{sp}^3$  ( $2930$ - $3030\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento C=O ( $1723\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento O—C—O da carbonila ( $1190\text{ cm}^{-1}$ ) e vibração *rocking* da cadeia polimérica ( $1120\text{ cm}^{-1}$ ). As bandas do material híbrido relativas ao PMMA são  $3000$ - $2930\text{ cm}^{-1}$ ;  $1723\text{ cm}^{-1}$ ;  $1190\text{ cm}^{-1}$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$  e a banda relativa ao MAcAl em  $1575\text{ cm}^{-1}$ , mas também apresenta bandas com contribuição tanto do MAcAl quanto do metacrilato de metila em  $1440\text{ cm}^{-1}$ ,  $990\text{ cm}^{-1}$  e  $835\text{ cm}^{-1}$ .<sup>76, 77</sup>



**Figura 19.** Espectros de infravermelho dos materiais híbridos: (A) AcV-MAcAl, (B) AE-MAcAl e (C) MMA-MAcAl

### 4.3 Raman

A Figura 20 mostra os espectros Raman do monômero modificado e dos polímeros puros poli(acetato de vinila), poli(acrilato de etila) e poli(metacrilato

de metila), além dos copolímeros AcV-MAcAl, AE-MAcAl e MMA-MAcAl. O espectro Raman do metacrilato de alumínio apresenta as seguintes bandas: estiramento assimétrico da  $\text{COO}^-$  e estiramento  $\text{C}=\text{C}$  ( $1655\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento simétrico do  $\text{COO}^-$  ( $1435\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento do esqueleto  $\text{C}-\text{C}$  e  $\text{C}-\text{O}$  ( $1005\text{ cm}^{-1}$ ), ligação  $\text{Al}-\text{O}$  ( $945\text{ cm}^{-1}$ ), deformação  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  em fase ( $865\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>37, 76, 77</sup>

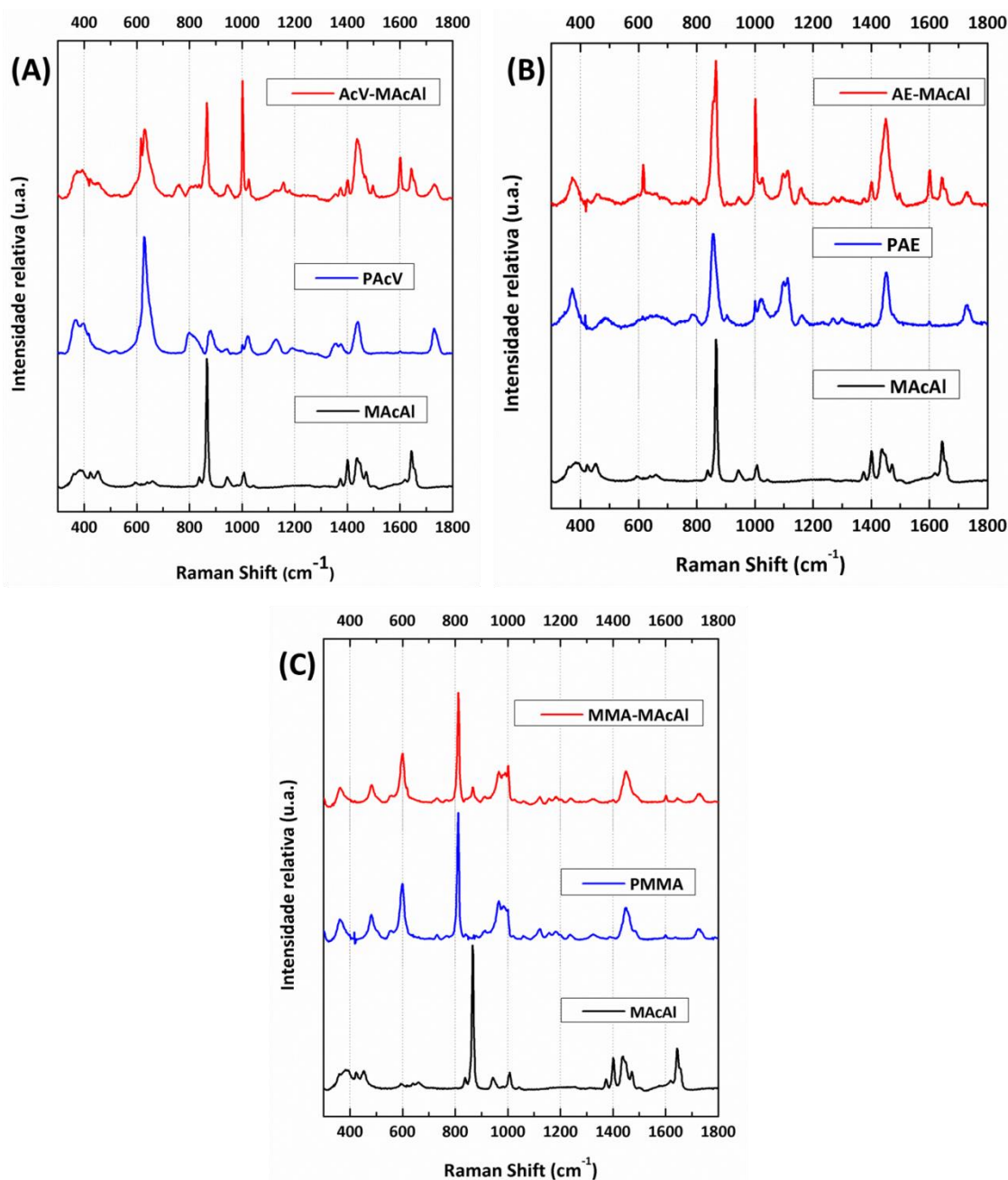
O Raman do poli(acetato de vinila) [Figura 20 (A)] apresenta as bandas relativas ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ), deformação do  $-\text{CH}_3$  ( $1372\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento assimétrico  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ( $1130\text{ cm}^{-1}$ ) e a vibração wagging  $\text{C}=\text{O}$  ( $625\text{ cm}^{-1}$ ). O copolímero AcV-MAcAl apresenta as bandas em  $1732\text{ cm}^{-1}$ ,  $1372\text{ cm}^{-1}$ ,  $1130\text{ cm}^{-1}$  e  $625\text{ cm}^{-1}$  relativas ao PVAc, já as bandas relativas ao MAcAl aparecem em  $1655\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$  e  $865\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $1435\text{ cm}^{-1}$  e  $1005\text{ cm}^{-1}$  aparecem tanto no espectro do MAcAl quanto no do PAcV.<sup>76, 77</sup>

O espectro Raman do poli(acrilato de etila) [Figura 20 (B)] apresenta as seguintes bandas: estiramento  $\text{C}=\text{O}$  ( $1723\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento assimétrico  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ) e estiramento  $\text{C}-\text{C}$  e  $\text{C}-\text{O}$  do esqueleto da estrutura ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ). O material híbrido AE-MAcAl apresenta as bandas  $1735\text{ cm}^{-1}$ ,  $1160\text{ cm}^{-1}$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  relativas ao PAE, enquanto as abandas relativas ao MAcAl são em  $1655\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$  e  $945\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1435\text{ cm}^{-1}$  e aparecem tanto no espectro do MAcAl quanto no do PAE.<sup>76, 77</sup>

O espectro do poli(metacrilato de metila) [Figura 20 (C)] apresenta bandas relativas ao estiramento de  $\text{C}=\text{O}$  ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ), a vibração rocking  $-\text{CH}$  ( $1323\text{ cm}^{-1}$ ), o estiramento  $\text{C}-\text{C}$  e  $\text{C}-\text{O}$  do esqueleto da estrutura ( $1023\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) e a dobramento  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  em fase ( $810\text{ cm}^{-1}$ ). As bandas relativas ao PMMA são  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1323\text{ cm}^{-1}$ ,  $1023\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  e  $810\text{ cm}^{-1}$ , enquanto as bandas relativas ao MAcAl são  $1655\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$  e  $940\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $1435\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  são contribuições tanto do PMMA quanto do MAcAl.<sup>76, 77</sup>

Todos os híbridos apresentaram bandas de média ou alta intensidade em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e em  $1000\text{ cm}^{-1}$ , na qual estas bandas são características do peróxido de benzoíla, que foi adicionado em grande quantidade para aumentar a conversão do copolímero. A banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$  é relativa ao estiramento quadrático do anel aromático e a em  $1000\text{ cm}^{-1}$  é relativa à deformação  $\text{C}-\text{H}$  no plano do anel aromático. No entanto, não se pode observar a banda em

840-850  $\text{cm}^{-1}$  relativa ao estiramento da ligação O—O, indicando que o radical do peróxido de benzoíla se ligou ao final da cadeia polimérica.<sup>78-80</sup>



**Figura 20.** Espectros de Raman dos materiais híbridos: (A) AcV-MAcAl, (B) AE-MAcAl e (C) MMA-MAcAl

Ao longo da reação, foram retiradas alíquotas para possibilitar a análise da conversão via resolução multivariada de curvas e assim, obter a conversão e os perfis de concentração da parte orgânica (polímero puro) e inorgânica (MAcAl) dos copolímeros.

O MCR é uma extensão da lei de Lambert-Beer como mostrado na equação (1), que envolve os seguintes termos: absorvância (A), absortividade molar ( $\epsilon$ ), concentração molar (c) e o caminho óptico (l). No entanto, a lei de Lambert-Beer funciona para apenas uma molécula e uma única variável (ou número de onda). Enquanto o MCR trabalha com misturas de várias moléculas, demonstrado na equação (2)  $A_{nm} = \epsilon_{nm} c_{nm} \rightarrow D = C_k S_k^T + E$  (2), onde k é o número de compostos envolvidos no sistema e em diferentes números de onda (n) com diferentes moléculas (m).<sup>81</sup>

$$A = \epsilon c l \quad (1)$$

$$A_{nm} = \epsilon_{nm} c_{nm} \rightarrow D = C_k S_k^T + E \quad (2)$$

Assim, o MCR é baseado em uma decomposição bilinear dos dados originais (D) em duas matrizes. Através de métodos iterativos de regressão linear, é possível obter uma matriz correspondente a um perfil de concentrações (C) e uma outra matriz no qual o resultado são os espectros puros (S) de cada um dos k-componentes presentes na mistura. Através, desta técnica, pode-se monitorar um processo químico, avaliando a formação dos produtos e consumo dos reagentes.<sup>82</sup>

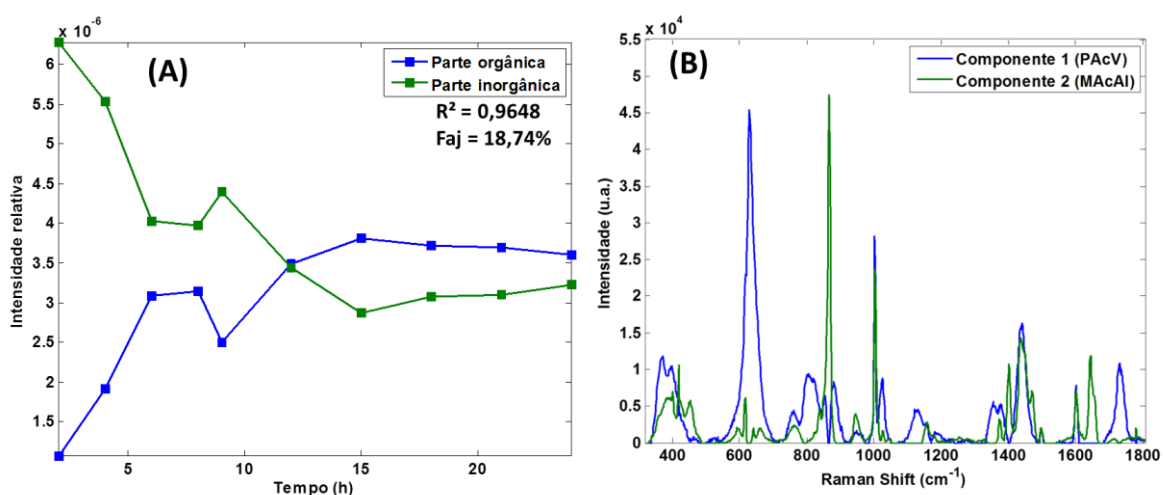
As alíquotas retiradas em diferentes tempos de reação possibilitaram uma análise do comportamento da conversão para os híbridos sintetizados. Os dados dos híbridos de metacrilato de alumínio relativos ao perfil de concentrações e aos espectros puros são mostrados nas Figura 21 a Figura 23.

Para converter os valores em conversão tanto para o polímero orgânico quanto inorgânico, utilizou-se a equação (3), na qual fez-se uma normalização do perfil de concentração (C) de cada amostra (i) seja da parte orgânica ou inorgânica (j) em relação ao perfil de concentração da parte orgânica (P.O.) com a parte inorgânica (P. I.).<sup>81</sup>

$$\text{Conversão } (i,j) = \frac{C(i,j)}{C(i,P.O.+P.I.)} * 100 \quad (3)$$



A Figura 21 mostra o perfil de concentrações e o espectro recuperado dos constituintes do AcV-MAcAl. Por meio do perfil de concentrações, pode-se notar o comportamento da conversão. Conforme aumenta-se o tempo de reação, observa-se um aumento na porcentagem do polímero orgânico e uma diminuição da porcentagem da parte inorgânica, pois o acetato de vinila polimeriza aumentando a concentração no meio, enquanto a concentração do metacrilato de metila permanece constante. O ponto em 9 horas está fora da tendência, sendo este ponto *outlier* originado por um erro de amostragem.



**Figura 21.** Dados do AcV-MAcAl obtidos a partir do MCR, na qual se mostra em (A) o perfil de concentrações e em (B) o perfil espectral recuperado pelo modelo

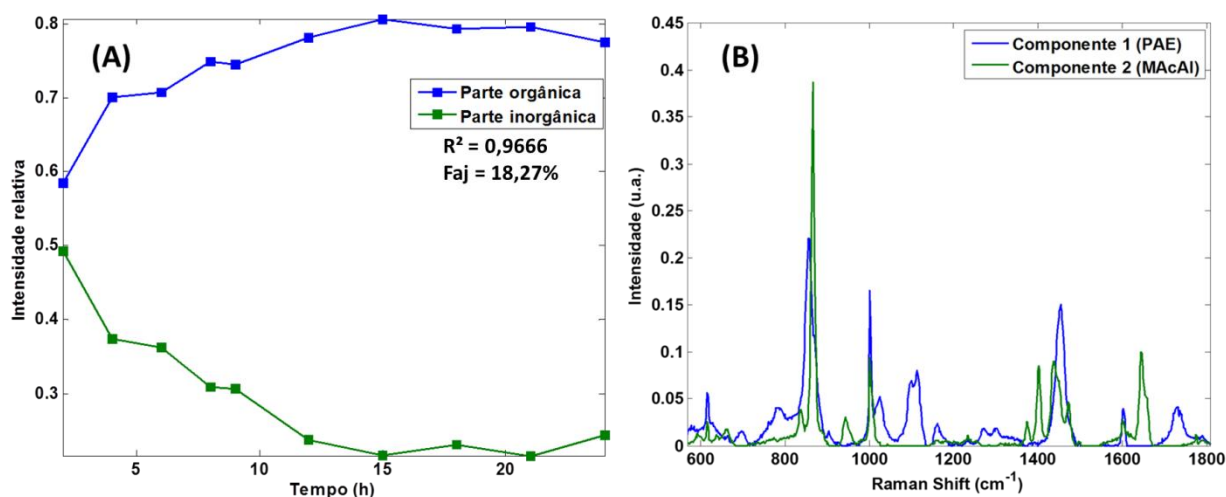
A polimerização ocorre de forma lenta, na qual a conversão da parte orgânica estabiliza em cerca de 60 % para o polímero orgânico (mostrado na Tabela 2) a partir de 15 horas de reação. A reação, mesmo sob alta concentração de iniciador radicalar, é lenta devido a menor reatividade de monômeros modificados com metal e conversão menor que para reações de homopolimerização do acetato de vinila.<sup>21</sup> Os dados recuperados mostraram uma boa concordância entre o modelo e os dados originais, com porcentagem de variância explicada ( $R^2$ ) de 96,48 % e com falta de ajuste de 18,74%.

**Tabela 2.** Valores de conversão estimados para o AcV-MAcAI

Tempo de reação (h)	Conversão		Tempo de reação (h)	Conversão	
	Parte Inorgânica (%)	Parte Orgânica (%)		Parte Inorgânica (%)	Parte Orgânica (%)
2	81,37	18,67	12	42,42	57,58
4	68,21	31,79	15	35,91	64,09
6	49,24	50,76	18	38,19	61,81
8	48,41	51,59	21	38,46	61,54
9	56,67	43,33	24	40,02	59,98

O perfil espectral e o perfil de concentrações para o AE-MAcAI é mostrado na Figura 22. Os dados recuperados mostraram uma boa concordância entre o modelo e os dados originais, com porcentagem de variância explicada ( $R^2$ ) de 96,66 % e com falta de ajuste de 18,27%. Por meio do perfil de concentração, pode-se observar que a conversão ocorreu de forma mais rápida que para o AcV-MAcAI, na qual conversão estabilizou na com 12 horas de reação em cerca de 66% da formação do polímero orgânico (mostrado na Tabela 3).

Por meio da Tabela 3, também vê-se que nas duas primeiras horas de reação formou-se 40% de polímero orgânico. Esta conversão alta para um tempo pequeno de reação indica uma menor incorporação da parte inorgânica na matriz orgânica. No entanto, no decorrer da reação (entre 4 e 12 horas), observa-se uma diminuição da taxa de reação, o que é um indício de que o monômero modificado está polimerizando e por isso a reação tornou-se mais lenta neste intervalo de tempo.

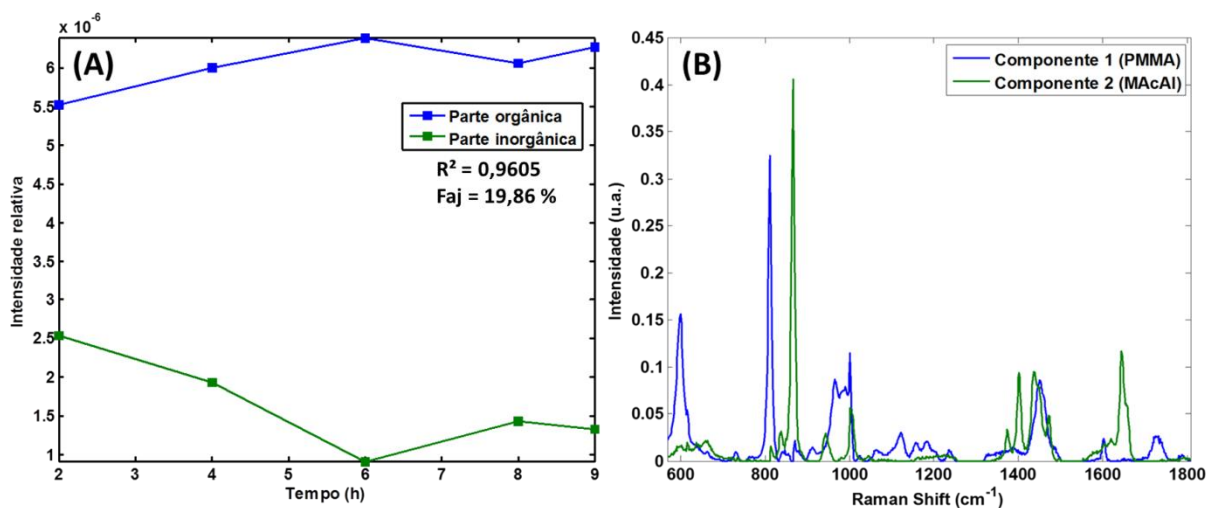


**Figura 22.** Dados do AE-MAcAl obtidos a partir do MCR, na qual se mostra em (A) o perfil de concentrações e em (B) o perfil espectral recuperado pelo modelo

**Tabela 3.** Valores de conversão estimados para o AE-MAcAl

Tempo de reação (h)	Conversão		Tempo de reação (h)	Conversão	
	Parte Inorgânica (%)	Parte Orgânica (%)		Parte Inorgânica (%)	Parte Orgânico (%)
2 h	59,80	40,20	12 h	34,93	65,07
4 h	48,46	51,54	15 h	32,07	67,93
6 h	47,48	52,51	18 h	33,93	66,07
8 h	42,12	57,88	21 h	32,33	67,66
9 h	41,99	58,01	24 h	35,65	64,34

A Figura 23 mostra os perfis espectrais do poli(metacrilato de metila) puro e do metacrilato de alumínio, assim como os perfis de concentração destes dois componentes no híbrido MMA-MAcAl. A reação ocorreu de forma rápida em relação as reações anteriores (AcV-MAcAl e AE-MAcAl), alcançando 79% de conversão para o parte orgânica em 6 horas, mostrado na Tabela 4. A reação estabilizou em torno de 75%. Os dados recuperados mostraram uma boa concordância entre o modelo e os dados originais, com porcentagem de variância explicada ( $R^2$ ) de 96,05 % e com falta de ajuste de 19,86 %.



**Figura 23.** Dados do MMA-MAcAI obtidos a partir do MCR, na qual se mostra em (A) o perfil de concentrações e em (B) o perfil espectral recuperado pelo modelo

A rapidez da reação e a alta conversão indicam uma possível menor incorporação do monômero modificado com metal, pois as taxas de reação foram altas.

**Tabela 4.** Valores de conversão estimados para o MMA-MAcAI

Tempo de reação (h)	Conversão	
	Parte Inorgânica (%)	Parte Orgânica (%)
2 h	45,28	54,72
4 h	36,68	63,32
6 h	20,37	79,63
8 h	29,72	70,28
9 h	27,44	72,56

O MCR para o estudo deste experimento é vantajoso, pois ao utilizar vários números de onda, torna-se um método mais robusto quando comparado a análise de apenas um número de onda. Além disso, o espalhamento Raman para as três amostras (polímero puro, monômero modificado e híbrido orgânico-inorgânico) ocorre na mesma ordem de grandeza ao se utilizar a mesma potência de laser, podendo então estimar os valores de conversão em

cada momento da reação. Como vantagens adicionais, o MCR consegue desconsiderar a interferência da radiação espúria e da linha de base, pois considera estes dois fatores como erro da análise, e até mesmo consegue identificar o número de componentes presentes no meio reacional, avaliando a presença de possíveis interferentes ou compostos não pretendidos pela reação.

Também por meio desta análise, avaliou-se o comportamento da conversão e os valores obtidos por meio dos perfis de concentração. Lembrando-se que os valores obtidos são estimativas, uma vez que o MCR retorna valores relativos a intensidade do espectro e não sua concentração final, porém devido aos componentes presentes no modelo apresentarem um espalhamento Raman com intensidades semelhantes pode-se prever os valores de conversão, que possuem valores próximos dos reais. Desta forma, esta técnica é vantajosa em relação a outras técnicas, como a termogravimetria, ao se estimar valores para a conversão, nota-se que eles são imprecisos, pois há muitos erros associados a baixa massa utilizada e a quantidade da amostra usada nos ensaios que necessariamente pode não representar a amostra como um todo.

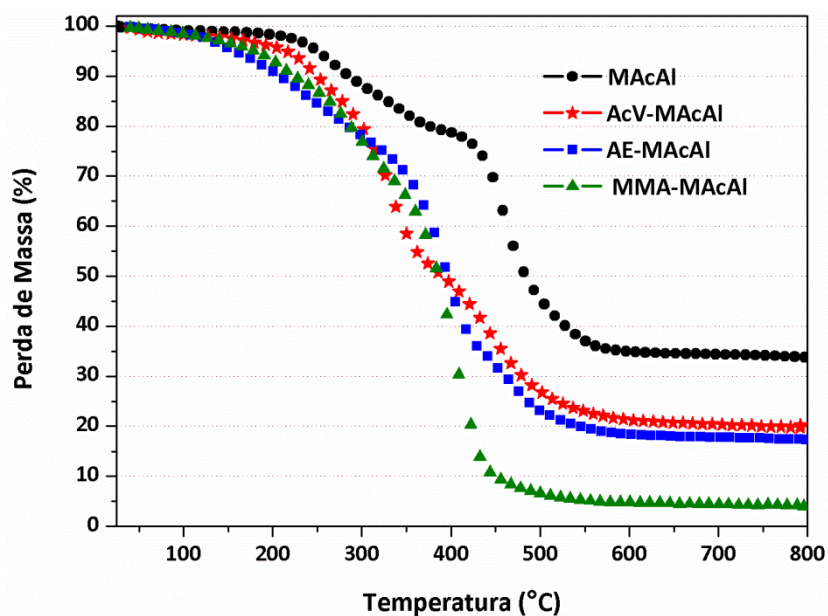
#### **4.4 Termogravimetria**

A termogravimetria é útil na avaliação das perdas de massa com o aumento da temperatura de modo que pode-se avaliar a estabilidade térmica do material. A Figura 24 mostra as perdas de massas dos materiais sintetizados com o aumento da temperatura em atmosfera inerte de modo que se possa compará-los a perda de massa do metacrilato de alumínio e dos polímeros puros, os últimos apresentados na Figura 25.

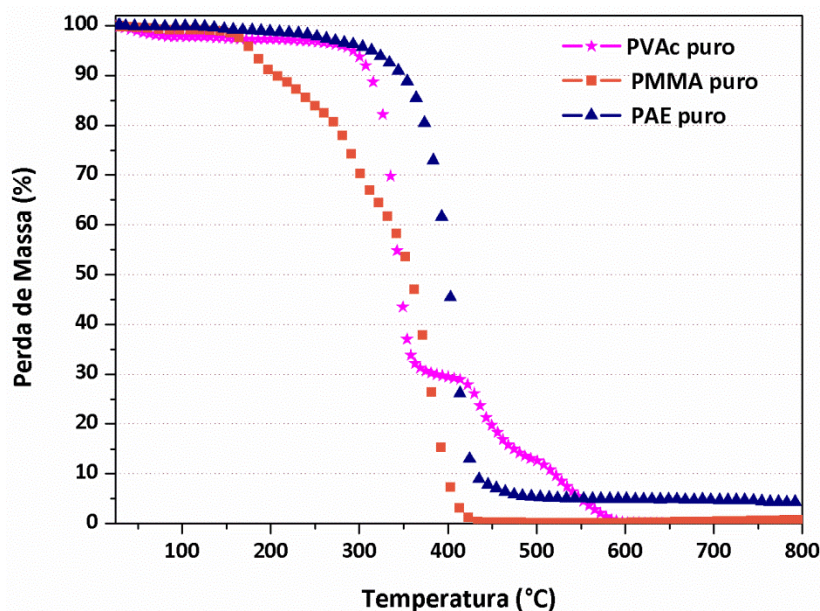
O metacrilato de alumínio apresenta duas grandes perdas de massa, a primeira na faixa de 210-370 °C e a segunda de 400-600 °C, na qual ambas as perdas referem-se a degradação do ligante metacrilato. Desta forma, quando a temperatura está acima de 600 °C, tem-se 35 % de resíduo inorgânico.

O material AcV-MAcAl apresenta duas perdas entre 200-370 °C e entre 370-640 °C com resíduo inorgânico de 20 %. Comparando-se este polímero

com o poli(acetato de vinila) puro, vê-se uma diminuição da estabilidade em relação ao polímero puro, pois o PVAc começa a degradar em 270 °C, e também em relação ao metacrilato de alumínio. O resíduo final deve-se unicamente ao resíduo final do metacrilato de alumínio, pois o resíduo do PVAc é zero.



**Figura 24.** Curvas termogravimétricas do metacrilato de alumínio e dos copolímeros



**Figura 25.** Curvas termogravimétricas dos polímeros puros

O AE-MAcAl apresenta também duas principais perdas de massa entre 110-330 °C e 330-580 °C e apresenta uma porcentagem residual de 18%. Este

material apresenta uma estabilidade térmica menor do que o poli(acrilato de etila), pois o início da perda é em cerca de 250 °C e do que o metacrilato de alumínio. Enquanto a perda residual vem tanto do poli(acrilato de etila) (que apresenta um porcentagem de massa de 5% ao final devido as ramificações de sua cadeia polimérica) tanto quanto a metacrilato de alumínio.

O MMA-MAcAl apresenta uma única perda de 130-570 °C e com porcentagem de material final em cerca de 5%. Este polímero é menos estável que o seu precursor e que o polímero puro, pois o poli(metacrilato de metila) começa a degradar em cerca de 160 °C e a porcentagem de resíduo inorgânico é devido somente ao MAcAl, pois não há material final para o poli(metacrilato de metila).

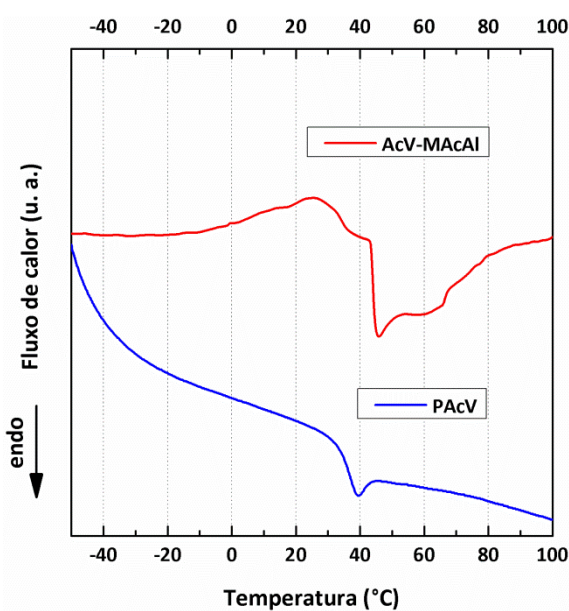
Todos os híbridos apresentaram menor estabilidade térmica que os polímeros puros. Isto ocorre devido à alta quantidade de iniciador radicalar utilizada na polimerização, que diminui os tamanhos das cadeias poliméricas e conseqüentemente a estabilidade térmica deste. Infelizmente, não se pôde medir o peso molecular dos materiais híbridos devido a dificuldade de se achar um solvente que solubilizasse estes materiais, necessário para fazer a cromatografia de permeação em gel. A grande quantidade de iniciador adicionada favorece a degradação pelas extremidades da cadeia, onde ficam localizados o estér aromático proveniente do radical do peróxido de benzoíla.

Com os dados de resíduo final, pode-se fazer uma comparação qualitativa apenas da conversão da parte orgânica dos polímeros. Como o resíduo final apresenta-se crescente na ordem: MMA-MAcAl < AcV-MAcAl  $\approx$  AE-MAcAl. A conversão apresenta-se crescente na ordem: MMA-MAcAl > AcV-MAcAl  $\approx$  AE-MAcAl. Uma vez que quanto maior o conteúdo de resíduo (devido em maior parte ao MAcAl), menor a quantidade de parte orgânica. Ou seja, menor parte do monômero tradicional (acetato de vinila, acrilato de etila e metacrilato de metila) foi convertido em polímero e este monômero que não polimerizou evapora durante a secagem e por isso não contribui para o aumento da parte orgânica.

## 4.5 Calorimetria diferencial de varredura

Por meio da calorimetria diferencial de varredura, pode-se observar a temperatura de transição vítrea dos materiais ( $T_g$ ). A transição vítrea é uma transição termodinâmica de segunda ordem, em que há mudança na capacidade calorífica da amostra, fazendo com que haja uma mudança na linha de base do DSC. A transição vítrea mostra o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas.

A Figura 26 mostra o DSC dos materiais AcV-MAcAl e do PVAc puro, na qual pode-se observar as transições vítreas em 44 °C e 35 °C, respectivamente. O aumento da transição vítrea para o híbrido deve-se a uma maior rigidez causada pela inserção do metacrilato de alumínio. Pois este monômero modificado possui uma estrutura octaédrica rígida, na qual pode ocorrer polimerização nas ligações duplas dos três ligantes metacrilato. Com a copolimerização, o metacrilato de metila gera pontos rígidos na cadeia polimérica, diminuindo a mobilidade e conseqüentemente aumentando a  $T_g$ .

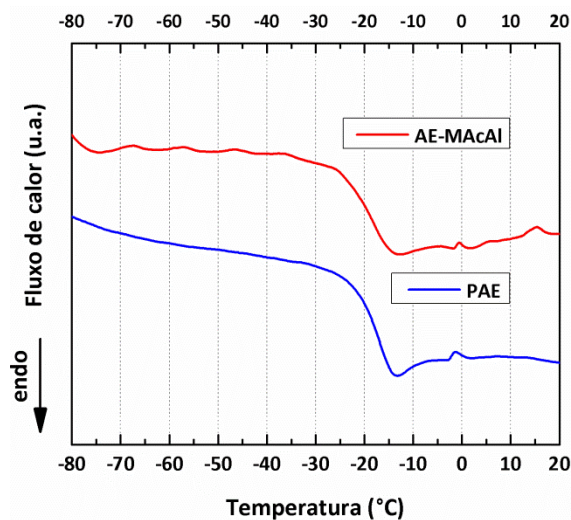


**Figura 26.** Calorimetria diferencial de varredura do poli(acetato de vinila) e do híbrido contendo acetato de vinila-metacrilato de alumínio.

A Figura 27 mostra o DSC do material AE-MAcAl e do PAE puro, na qual pode-se ver que as temperaturas de transição vítrea são bastante próximas, sendo em -20 °C e -18 °C, respectivamente. Como a temperatura de transição

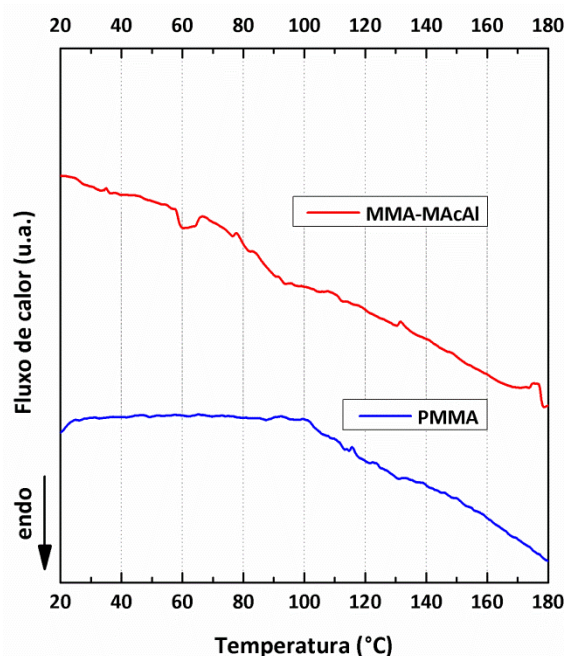


estão bastante próximas, não se pode observar nenhum efeito na mobilidade da cadeia com a inserção do MAcAl.



**Figura 27.** Calorimetria diferencial de varredura do poli(acrilato de etila) e do híbrido contendo acrilato de etila-metacrilato de alumínio

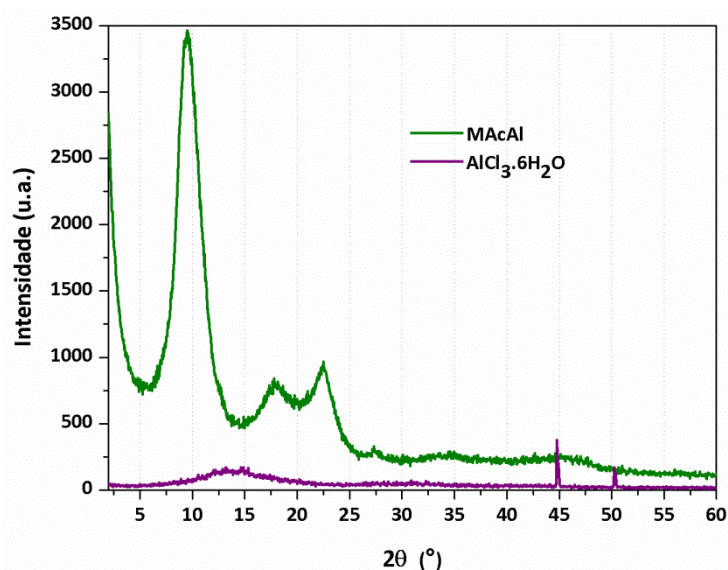
A Figura 28 mostra o DSC dos materiais MMA-MAcAl e do PMMA puro, na qual não se consegue observar as temperaturas de transição vítrea, uma vez que elas não são muito claras.



**Figura 28.** Calorimetria diferencial de varredura do poli(metacrilato de metila) e do híbrido contendo metacrilato de metila-metacrilato de alumínio

## 4.6 Difração de raios X

A Figura 29 mostra o DRX do metacrilato de alumínio e do cloreto de alumínio, reagente precursor. Pode-se observar que a difração do MAcAl apresenta 3 picos largos em 9,5°, 17,9° e 22,5°. Os picos largos indicam baixa cristalinidade do material, além de serem cristais grandes devido a uma alta intensidade comparada com a do precursor. Os picos são bastante diferentes do  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que apresenta dois picos finos em 44,8° e 50,2°.

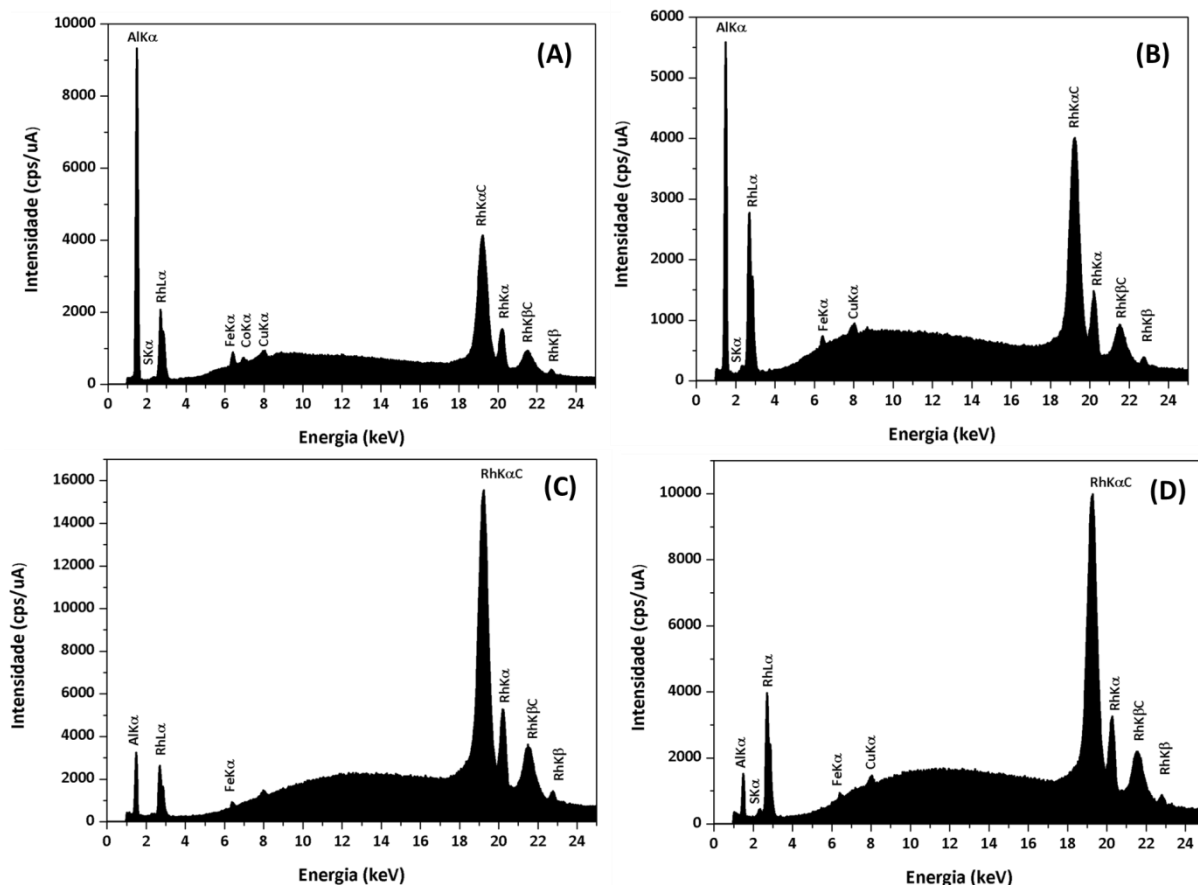


**Figura 29.** Difração de raios X do metacrilato de alumínio e do precursor cloreto de alumínio hexahidratado

## 4.7 Fluorescência de raios X

A Figura 30 mostra o EDX dos materiais a base de metacrilato de alumínio. Os resultados mostram o pico Al K $\alpha$  bastante intenso em 1,46 keV para o canal Ti-U. Todas as amostras com exceção do MMA-MAcAl apresentaram uma porcentagem de alumínio acima de 97 %. O material MMA-MAcAl apresentou 83 % de alumínio, mas uma contaminação de 12 % de sódio.

Os picos referentes ao Rh, tais como Rh L $\alpha$ , Rh L $\beta$ , Rh L $\alpha$ C e Rh L $\beta$ C, são bastante intensos, são decorrentes do ânodo do equipamento e por isso não foram quantificados.

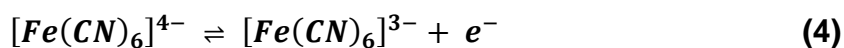


**Figura 30.** Fluorescência de raios X dos materiais: (A) MAcAl, (B) AcV-MAcAl, (C) AE-MAcAl e (D) MMA-MAcAl

## 4.8 Voltametria cíclica

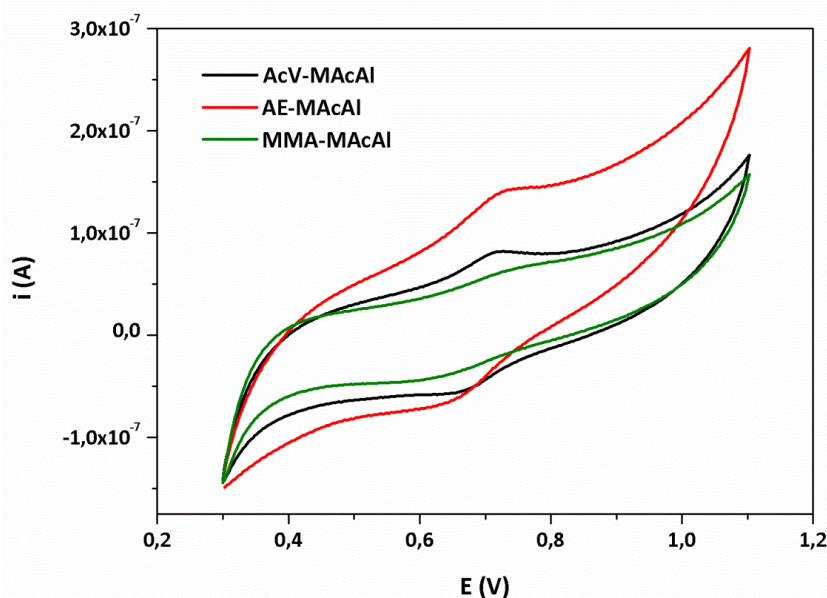
Com o intuito de identificar propriedades eletroquímicas que permitam a aplicação do polímero na fabricação de sensores eletroquímicos, foi confeccionado um sensor baseado na deposição de um filme do polímero na superfície de um eletrodo de carbono vítreo.

Para sua caracterização eletroquímica, foi usada uma solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  preparada em KCl  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e usada a voltametria cíclica como técnica de caracterização. Como apresentado na Figura 31, observa-se um ciclo voltamograma que apresenta a oxidação e posterior redução reversível do  $Fe^{2+}$  para eletrodos contendo AcV-MAcAl em 0,73 V e 0,66V respectivamente e AE-MAcAl em 0,72 V e 0,68 V respectivamente. A equação (4) descreve a oxidação e a redução é mostrada abaixo:

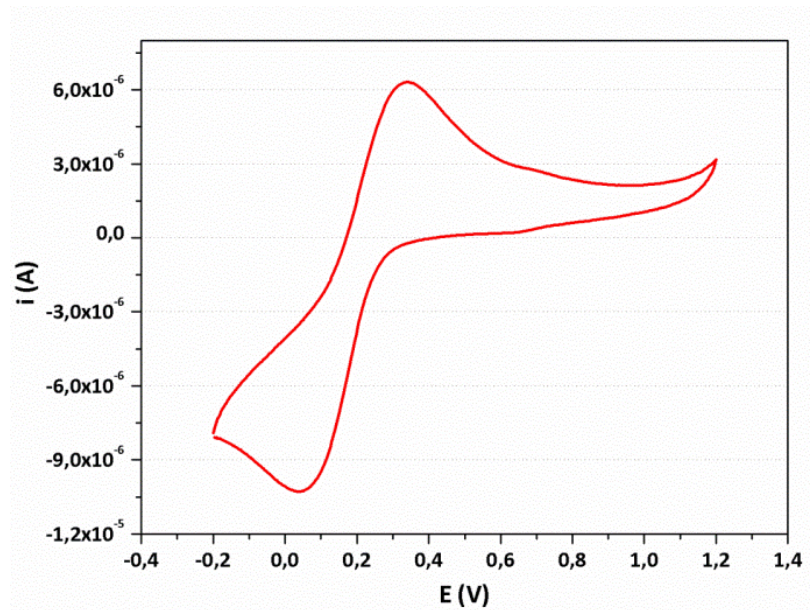


Quando comparado os ciclovoltagemogramas para os copolímeros com MAcAl (Figura 31) com o ciclovoltagemograma utilizando o eletrodo de carbono vítreo sem modificação (Figura 32), nota-se uma diminuição de intensidade tanto nos picos de oxidação quanto nos de redução no eletrodo modificado, indicando que a presença do polímero diminui a transferência de elétrons na superfície do eletrodo. A presença do  $Al^{3+}$  na superfície polimérica do eletrodo modificado também desloca a oxidação e redução dos íons de  $Fe^{2+}$  para potenciais mais altos.

Apesar da diminuição na corrente dos voltamogramas utilizando os copolímeros de MAcAl, estes demonstram boas propriedades adesivas e uma alta interação com o carbono vítreo, na qual pode ser aplicado como substrato suporte para nanotubos de carbono ou nanopartículas metálicas, melhorando a eficiência do eletrodo de carbono vítreo. No entanto, para os copolímeros contendo alumínio, observou-se uma dificuldade na reprodutibilidade do sinal que espera-se ser contornado com a inserção das nanocargas nos filmes como descrito.



**Figura 31.** Voltamograma cíclico dos copolímeros baseados em metacrilato de alumínio para o analito  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



**Figura 32.** Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo para o analito  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

**5. SÍNTESE E  
APLICAÇÃO DE  
COPOLÍMEROS  
CONTENDO  
METACRILATO DE  
COBRE**

## 5.1 Considerações Iniciais

Para observar o comportamento da reação com outros metais, fez-se a copolimerização do metacrilato de cobre e de ferro (discutido no capítulo 6). De modo a se estabelecer uma comparação, utilizou-se a mesma condição de síntese estabelecida para o metacrilato de alumínio.

## 5.2 Infravermelho

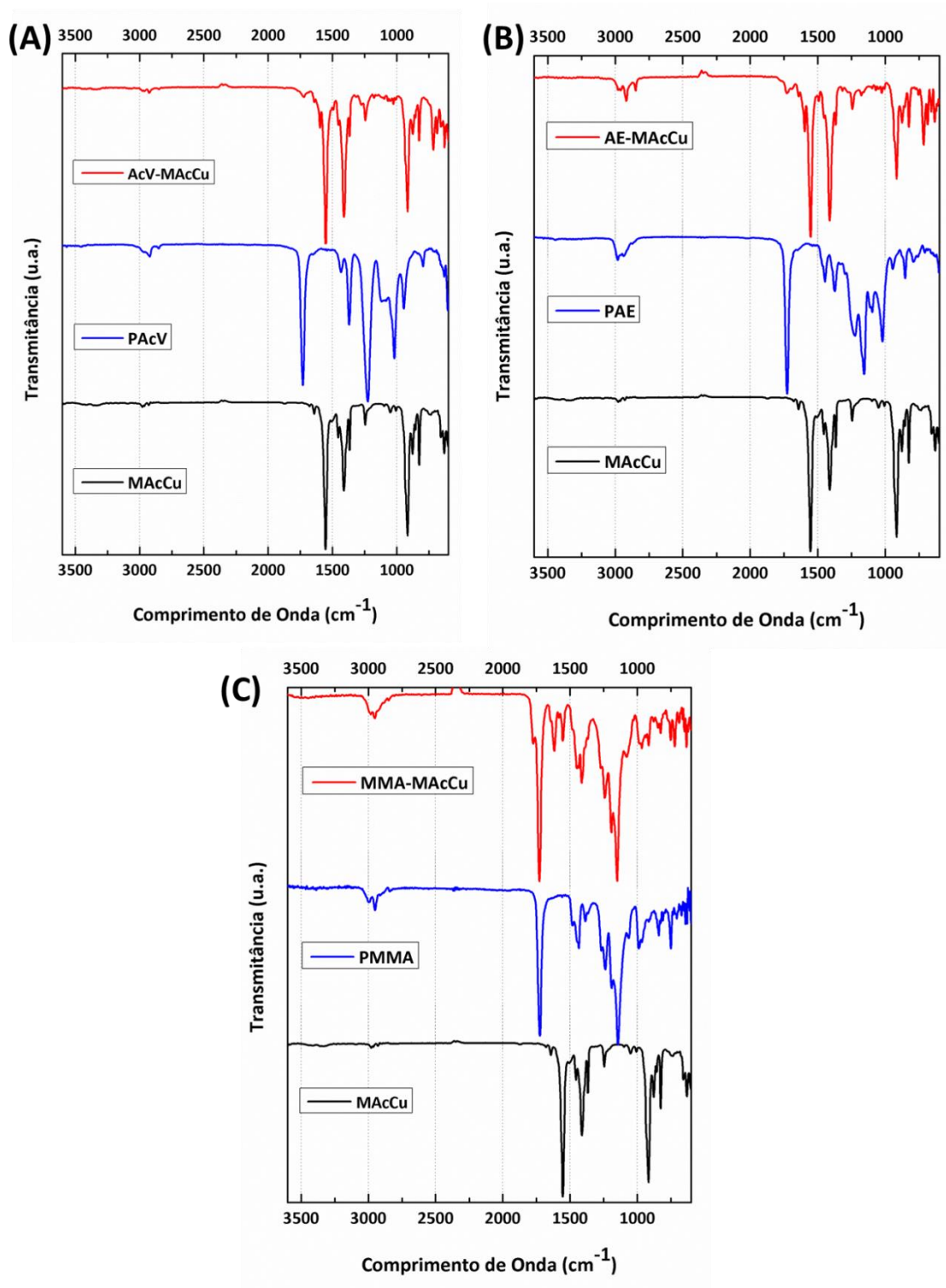
A Figura 33 mostra os espectros de infravermelho dos copolímeros de acetato de vinila-metacrilato de cobre (AcV-MACu), acrilato de etila-metacrilato de cobre (AE-MACu) e metacrilato de metila-metacrilato de cobre (MMA-MACu) e compara-os ao metacrilato de alumínio e aos polímeros puros PVAc, PAE e PMMA.

O infravermelho do metacrilato de cobre mostra as bandas relativas ao estiramento C=C ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento assimétrico e simétrico do  $\text{COO}^-$  ( $1555$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$  respectivamente), estiramento e dobramentos relativos ao C—H e C—C na região entre  $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . O valor de  $\Delta$  é  $145\text{ cm}^{-1}$ , que refere-se ao modo em ponte de coordenação dos íons carboxilatos no complexo.<sup>43, 75-77</sup> A banda relativo ao Cu—O não aparece no espectro de infravermelho por reflectância total atenuada, pois fica próxima a  $400\text{ cm}^{-1}$ , pois o ATR corta o espectro em regiões abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$ .<sup>83</sup>

Para o material AcV-MACu [Figura 33 (A)], pode-se observar bandas relativas tanto ao poli(acetato de vinila) puro quanto relacionadas ao metacrilato de cobre. As bandas relativas ao MACu aparecem em  $1555\text{ cm}^{-1}$ ,  $1410\text{ cm}^{-1}$  e algumas bandas pouco intensas na região de  $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . As bandas relativas ao PAcV são  $2940\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico e assimétrico C—H  $\text{sp}^3$ ),  $1725\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O). A banda em  $1230\text{ cm}^{-1}$  é relativa tanto ao MACu quanto ao PAcV e deve-se ao estiramento C—O.<sup>43, 75-77</sup>

Para o material AE-MACu [Figura 33(B)], pode-se observar bandas relativas ao poli(acrilato de etila puro) e ao metacrilato de cobre. As bandas relativas ao MACu aparecem em  $1550\text{ cm}^{-1}$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$  e algumas bandas

pouco intensas na região de  $1000\text{-}900\text{cm}^{-1}$ . As bandas relativas ao PAE são  $3050\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico e assimétrico C—H  $\text{sp}^3$ ),  $1720\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O).<sup>43, 75-77</sup>



**Figura 33.** Espectros de infravermelho dos materiais híbridos: (A) AcV-MACu, (B) AE-MACu e (C) MMA-MACu



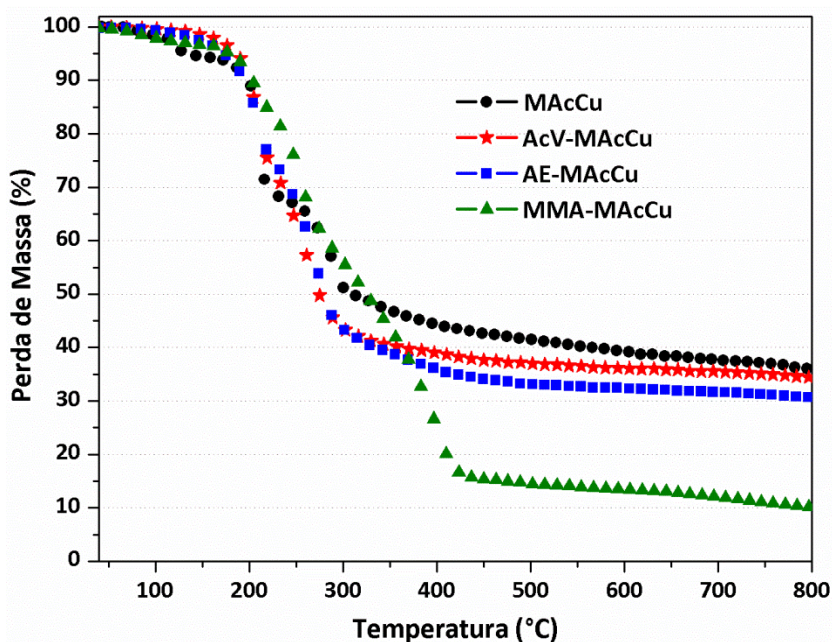
Para o material MMA-MAcCu [Figura 33(C)], também se observa bandas relativas ao PMMA e MAcCu. As bandas referentes ao MAcCu são em  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1410\text{ cm}^{-1}$ . As bandas referentes ao poli(metacrilato de metila) são em  $2930\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico e assimétrico  $\text{C—H sp}^3$ ),  $1720\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{C=O}$ ), e  $1190\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{O—C—O}$  da carbonila) e  $1120\text{ cm}^{-1}$  (vibração rocking da cadeia polimérica).<sup>43, 75-77</sup>.

### 5.3 Termogravimetria

A Figura 34 mostra as perdas de massas dos materiais baseados em metacrilato de cobre com o aumento da temperatura em atmosfera inerte.

O metacrilato de cobre apresenta três perdas de massa principais. A primeira perda na faixa de  $90\text{-}130\text{ }^{\circ}\text{C}$  (referente a evaporação do etanol, solvente da reação), a segunda entre  $160\text{-}230\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a terceira entre  $230\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O resíduo inorgânico final ficou em torno de 38 %.

O material AcV-MAcCu apresenta uma única perda entre  $130\text{-}380\text{ }^{\circ}\text{C}$  com resíduo 36 % relativo unicamente ao MAcCu. Comparando-se este polímero, vê-se uma diminuição da estabilidade em relação ao PVAc, que começa a degradar em  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  (mostrado na Figura 25).



**Figura 34.** Curvas termogravimétricas do metacrilato de cobre e dos copolímeros

O AE-MAcCu apresenta uma grande perda entre 100-500 °C com resíduo inorgânico final de 32 %, na qual a porcentagem mássica restante deve-se tanto ao resíduo de cobre e orgânico do MAcCu quanto ao resíduo orgânico do PAE, que forma coque ao degradar. Este material apresenta uma estabilidade térmica menor que a do PAE puro que começa a degradar em 250 °C (mostrado na Figura 25).

O MMA-MAcCu apresenta uma perda significativa 160-450 °C com perda de material final em torno de 12 %, relativa apenas ao resíduo do metacrilato de cobre. Este polímero possui estabilidade térmica igual ao do PMMA puro (mostrado na Figura 25).

Neste caso, pode-se prever que a menor estabilidade para o AcV-MAcCu e AE-MAcCu em relação ao polímero puro ocorre também pela menor tamanho das cadeias poliméricas. Mas assim, como para os polímeros contendo metacrilato de alumínio não conseguiu solubilizar satisfatoriamente a amostra em nenhum solvente para a realização da cromatografia de permeação em gel. Também pode-se prever que o éster do peróxido está no final da cadeia, assim como para os polímeros contendo MAcAl, mas não se pode fazer as medidas de Raman para comprovar, pois todos os polímeros baseados em MAcCu e o MAcFe são queimados pelo laser do Raman mesmo em baixas potências. A dificuldade está no fato da amostra absorver energia e por não dissipá-la facilmente, a transforma em calor, que acaba por queimar a amostra. Este fato é bem recorrente em amostras com coloração escura, como é o caso dos materiais híbridos contendo MAcCu pois tanto os materiais híbridos quanto o precursor MAcCu são azuis.

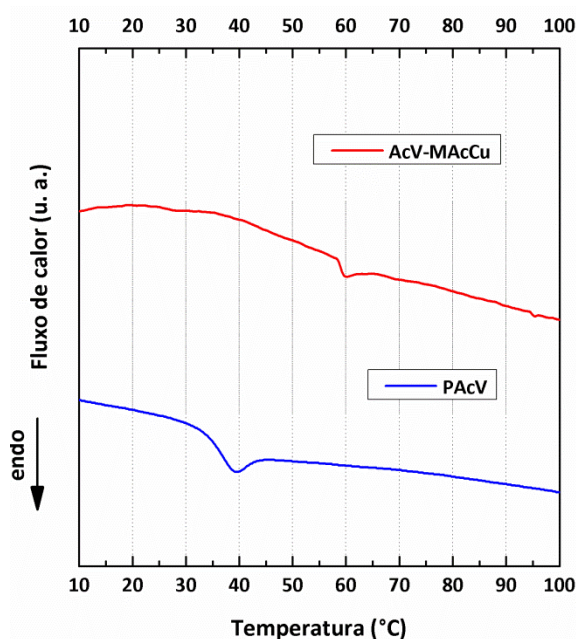
Sem os dados de Raman, pode-se apenas fazer uma comparação qualitativa da conversão da parte orgânica dos polímeros por meio dos dados finais de porcentagem de resíduo. Como o resíduo final apresenta-se crescente na ordem: MMA-MAcCu < AcV-MAcCu  $\approx$  AE-MAcCu. A conversão apresenta-se crescente na ordem: MMA-MAcCu > AcV-MAcCu  $\approx$  AE-MAcCu. Uma vez que quanto maior o conteúdo de resíduo (devido em maior parte ao MAcCu), menor a quantidade de parte orgânica. A ordem de conversão é igual à obtida para o MAcAl.

Por meio da Figura 34, pode-se perceber que a porcentagem de resíduo do AcV-MAcCu e AE-MAcCu são bastante próximas da porcentagem para o

MAcCu, o que indica que a reatividade do acetato de vinila e do acrilato de etila é baixa. Enquanto a reatividade do metacrilato de metila é bastante alta comparativamente.

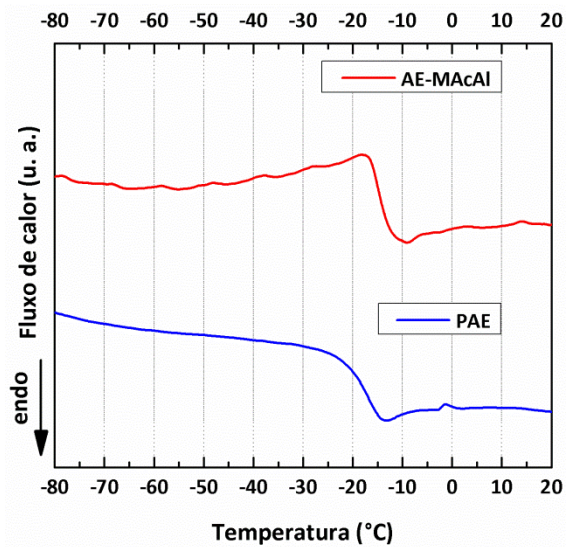
## 5.4 Calorimetria diferencial de varredura

A Figura 35 mostra o DSC dos materiais AcV-MAcCu e PVAc puro. A transição vítrea do AcV-MAcCu é em 59 °C, enquanto a do PVAc puro é 35 °C. Este aumento da transição vítrea, assim como ocorre para o AcV-MAcAl, é devido a maior rigidez da cadeia devido a inserção do metacrilato de cobre. O aumento da transição vítrea e da rigidez foi mais acentuado no cobre, pois o metacrilato de cobre gerou um aumento da transição vítrea de 24 °C, enquanto o metacrilato de alumínio o aumento foi de 9 °C.



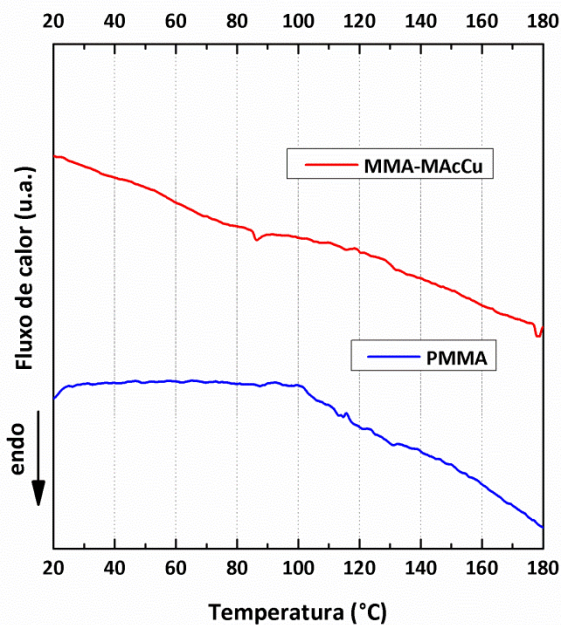
**Figura 35.** Calorimetria diferencial de varredura do poli(acetato de vinila) e do híbrido contendo acetato de vinila-metacrilato de cobre

A Figura 36 apresenta o DSC dos materiais AE-MAcCu e PAE puro, na qual pode-se ver que a transição vítrea do material híbrido ocorre em -14 °C, enquanto a temperatura de transição vítrea do PAE é -18 °C. Este pequeno aumento é devido a diminuição da mobilidade das cadeias do polímero, assim como ocorre para o híbridos contendo acetato de vinila.



**Figura 36.** Calorimetria diferencial de varredura do poli(acrilato de etila) e do híbrido contendo acrilato de etila-metacrilato de cobre

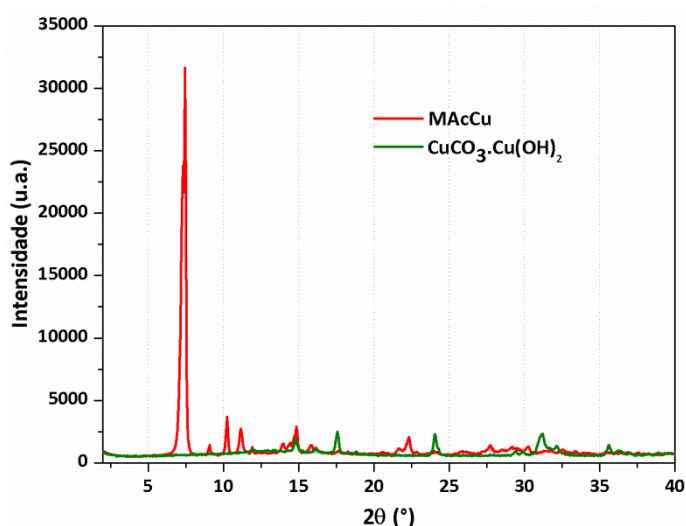
A Figura 37 apresenta o DSC dos materiais MMA-MACu e do PMMA puro, na qual não se consegue determinar as temperaturas de transição vítrea, pois estas não são observadas com clareza.



**Figura 37.** Calorimetria diferencial de varredura do poli(metacrilato de metila) e do híbrido contendo metacrilato de metila-metacrilato de cobre

## 5.5 Difração de raios X

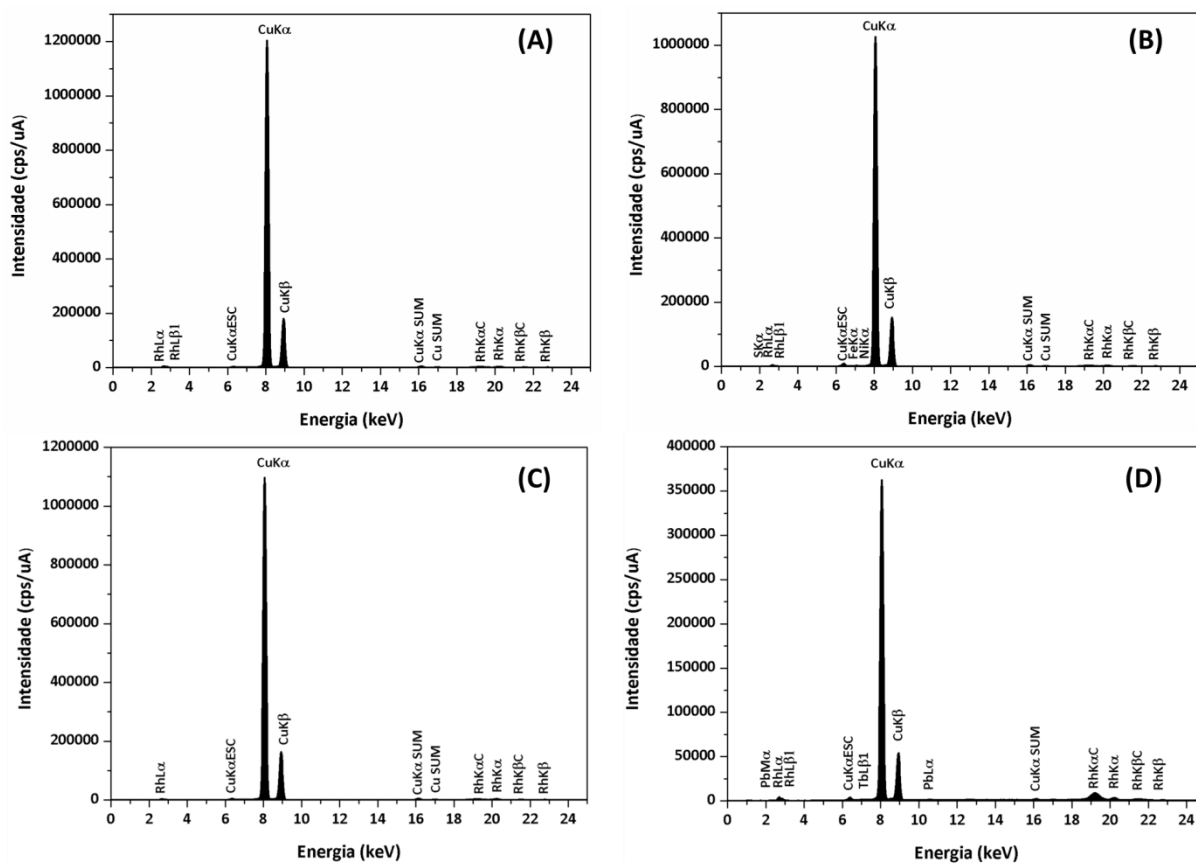
A Figura 38 mostra o DRX do metacrilato de cobre e do carbonato básico de cobre ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), o reagente de partida. Os principais picos do  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  são  $11,9^\circ$ ,  $14,7^\circ$ ,  $16,1^\circ$ ,  $17,6^\circ$ ,  $18,9^\circ$ ,  $24,0^\circ$ ,  $29,4^\circ$ ,  $29,9^\circ$ ,  $31,2^\circ$ ,  $32,1^\circ$ ,  $35,6^\circ$ ,  $36,3^\circ$ ,  $37,0^\circ$ ,  $38,2^\circ$  e  $41,3^\circ$ . Os principais picos do metacrilato de cobre são  $7,4^\circ$ ,  $9,1^\circ$ ,  $10,2^\circ$ ,  $11,2^\circ$ ,  $11,9^\circ$ ,  $13,9^\circ$ ,  $14,0^\circ$ ,  $14,7^\circ$ ;  $15,9^\circ$ ,  $16,1^\circ$ ,  $17,6^\circ$ ,  $21,6^\circ$ ,  $22,4^\circ$ ,  $24,0^\circ$ ,  $25,7^\circ$ ,  $27,7^\circ$ ,  $28,5^\circ$ ,  $29,1^\circ$ ,  $30,2^\circ$ ,  $31,6^\circ$ ,  $32,6^\circ$  e  $33,7^\circ$ . Alguns picos são similares entre o MAcCu e o precursor, sendo eles:  $11,9^\circ$ ,  $14,7^\circ$ ,  $16,1^\circ$ ,  $17,6^\circ$ ,  $24,0^\circ$ . Como os picos são finos existe indício de alta cristalinidade.



**Figura 38.** Difração de raios X do metacrilato de cobre e do precursor carbonato básico de cobre

## 5.6 Fluorescência de raios X

A Figura 39 mostra o EDX dos materiais a base de metacrilato de cobre. Os resultados mostram que os picos mais intensos ocorrem em  $8,04 \text{ keV}$  relativo ao pico  $\text{Cu K}\alpha$  e  $8,90 \text{ keV}$  relativo ao  $\text{Cu K}\beta$ , ambos relativos ao canal Ti-U. Todas as amostras apresentaram porcentagem acima de 99 % de cobre, indicando pureza bastante alta das amostras.



**Figura 39.** Fluorescência de raios X dos materiais: (A) MAcCu, (B) AcV-MAcCu, (C) AE-MAcCu e (D) MMA-MAcCu

## 5.7 Voltametria cíclica

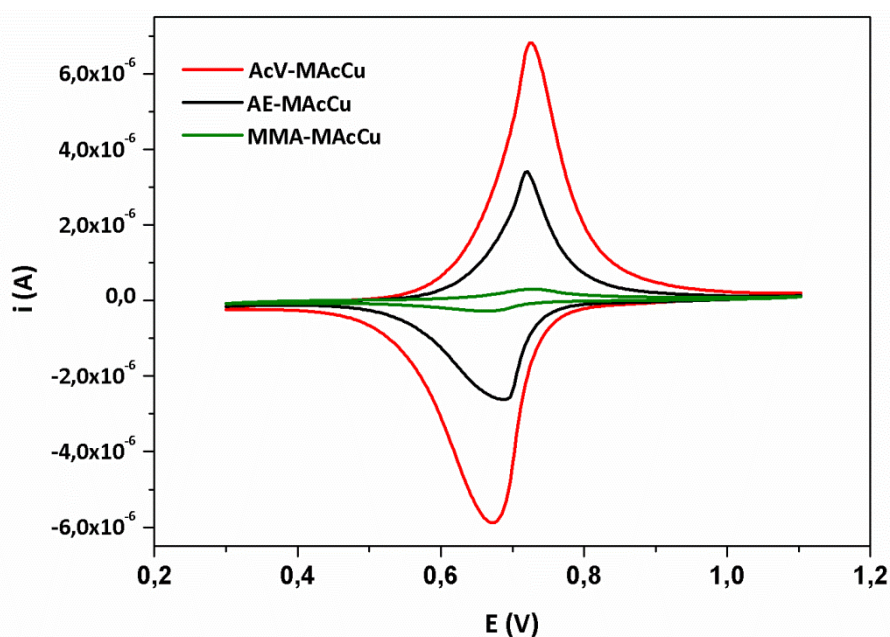
Da mesma forma que para o MAcAl, utilizou-se uma solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  preparada em  $KCl$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  na caracterização eletroquímica dos copolímeros baseados em MAcCu e foi usada, como técnica para a caracterização, a voltametria cíclica.

Na Figura 40, é observado um ciclo voltamograma que apresenta a oxidação e posterior redução reversível do  $Fe^{2+}$  em  $0,72 \text{ V}$  e  $0,68 \text{ V}$  respectivamente para todos os polímeros contendo MAcCu. Quando comparado com o ciclo voltamograma (Figura 32) usando o eletrodo de carbono vítreo puro, observa-se um aumento de intensidade nos picos de oxidação e redução no eletrodo modificado, indicando que a presença do polímero na superfície do eletrodo aumenta a área efetiva do eletrodo. A presença do  $Cu^{2+}$  na superfície polimérica do eletrodo modificado possivelmente aumenta os

sítios ativos deste, evidenciado no aumento de intensidade nos picos de oxidação e redução.

Foram construídos diferentes eletrodos modificados, nos quais, para cada um, foi depositado um polímero com diferente composição orgânico inorgânico. Vê-se que os polímeros com uma conversão menor apresentam tem como consequência ao aumento na intensidade dos picos de oxidação e redução. A menor na taxa de conversão do polímero implica o aumento no número de átomos de  $\text{Cu}^{2+}$  no polímero, aumentando a condutividade e a área efetiva do eletrodo melhorando as condições para a oxidação e redução do  $\text{Fe}^{2+}$ .

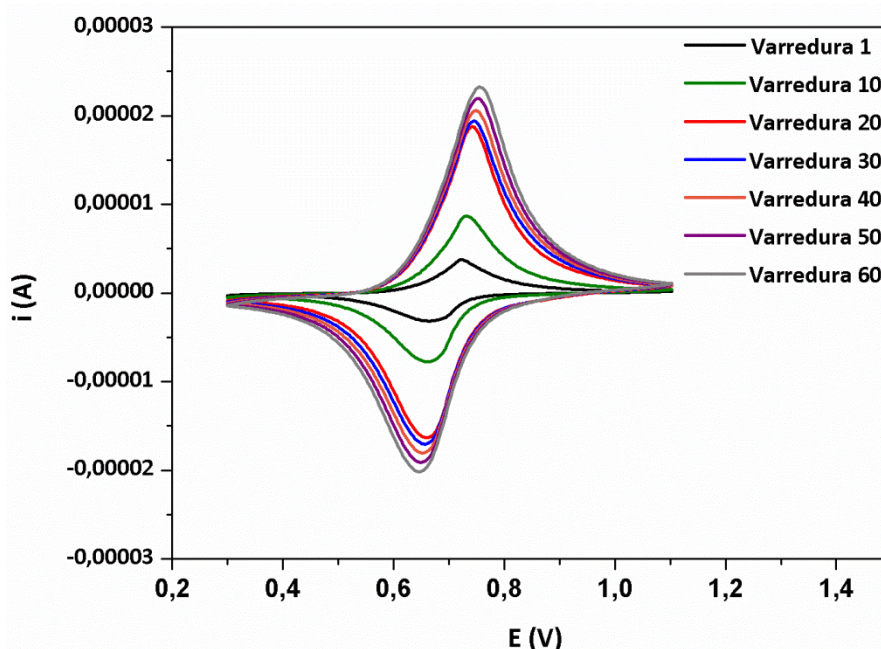
Estes resultados nos permitem afirmar que o AcV-MAcCu é um material promissor para ser aplicado na fabricação de sensores eletroquímicos para a determinação de moléculas de interesse analítico. Este material pode ser usado na modificação de eletrodos por deposição de filme.



**Figura 40.** Voltamograma cíclico dos copolímeros baseados em metacrilato de alumínio para o analito  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Como o AcV-MAcCu apresentou os melhores resultados, fez-se um teste de estabilidade do filme. O teste (Figura 41) mostra diversos voltamogramas cíclicos realizados em sequências, ou seja, as varreduras. Por meio destas varreduras, pode-se avaliar que o sinal se mantém estável a partir

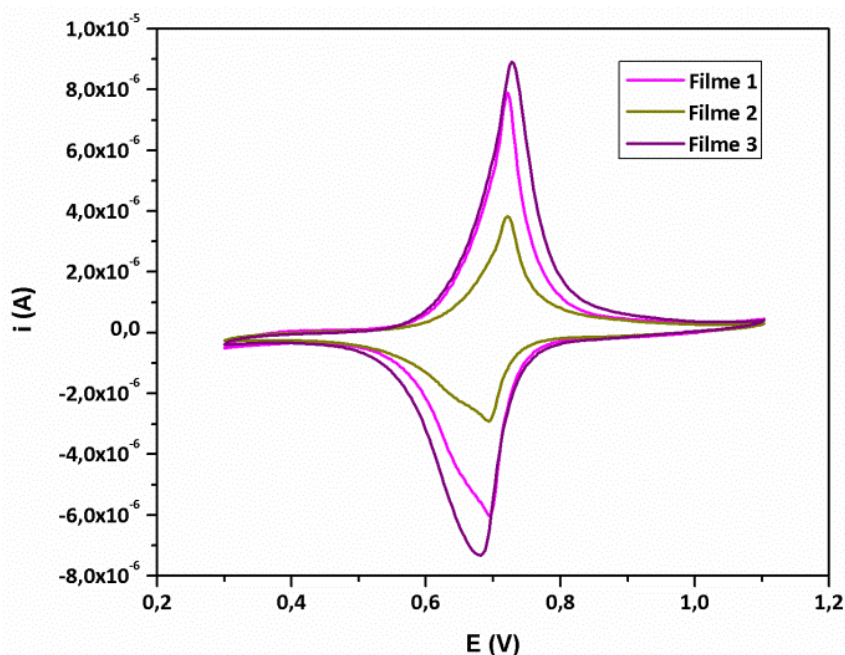
da 20ª varredura, mostrando que este copolímero atinge a sua estabilidade em pequena quantidade de ciclos e mantém esta mesma estabilidade até 60 varreduras. Não se testou o número máximo de varreduras que o filme suportaria, pois achou-se satisfatório a análise para 60 medidas.



**Figura 41.** Estabilidade eletroquímica para o filme de AcV-MACu depositado no eletrodo de carbono vítreo para o analito  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

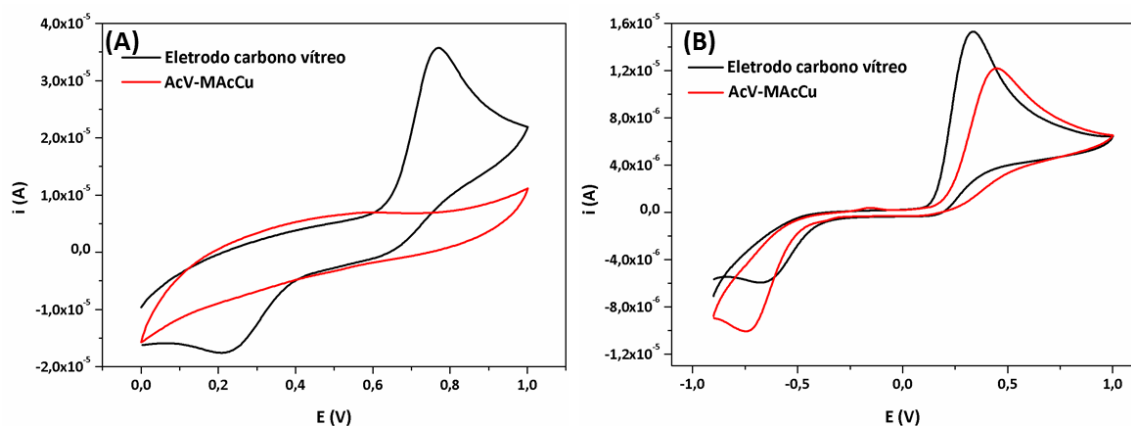
Com o melhor filme, fez-se um teste de reprodutibilidade do sinal para soluções contendo  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $K_3[Fe(CN)_6]$ , na qual fez-se 3 dispersões do AcV-MACu em dias diferentes e consecutivos para observar o comportamento do sinal (teste de estabilidade interdias). O resultado é mostrado na Figura 42, na qual pode-se ver que o sinal não se manteve constante ao longo dos três dias. Este fato deve-se a dificuldade para a obtenção de uma dispersão estável para a formação do filme. Assim, para análises quantitativas futuras utilizando este filme ou os outros filmes contendo copolímeros contendo metais é necessário haver a otimização da dispersão do filme. Esta otimização na formação do filme garante a homogeneidade deste sobre o eletrodo, aumentando a reprodutibilidade do sinal para o hexacianoferrato (III) de potássio.





**Figura 42.** Teste de reprodutibilidade do sinal para o filme de AcV-MACu depositado no eletrodo de carbono vítreo para o analito  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Também foram feitos testes para detecção das moléculas orgânicas dopamina e ácido ascórbico, mas não se obteve bons resultados quando comparado aos obtidos usando simplesmente o eletrodo de carbono vítreo sem modificação como mostrados na Figura 43. Para o ácido ascórbico, utilizou-se o mesmo eletrólito suporte que para o hexacianoferrato (III) de potássio. Para a dopamina, utilizou-se uma solução  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $H_2SO_4$  como eletrólito suporte. Para a dopamina, não se observou nenhum pico (mostrado na Figura 43 (A)). Para o ácido ascórbico, observou-se o pico relativo a oxidação (Figura 43 (B)), mas este pico aparece com menor intensidade que para o eletrodo de carbono vítreo puro, desta forma para aumentar a intensidade do sinal pode-se adicionar nanopartículas metálicas ou nanotubos de carbono, assim como sugerido para os copolímeros contendo alumínio.



**Figura 43.** Resposta dos eletrodos de carbono vítreo puro e modificado com o copolímero AcV-MACu aos analitos em concentração de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  (A) dopamina e (B) ácido ascórbico

**6. SÍNTESIS DE  
COPOLÍMEROS  
CONTENDO  
METACRILATO DE  
FERRO**

## 6.1 Considerações Iniciais

Para observar o comportamento da reação com o ferro, fez-se a copolimerização do metacrilato de ferro com o AcV, AE e MMA, seguindo os mesmos parâmetros de síntese que para a copolimerização contendo metacrilato de alumínio (capítulo 4) e metacrilato de cobre (capítulo 5).

No entanto, não se pode fazer Raman das amostras contendo metacrilato de ferro. Pois ao incidir o laser sobre a amostra mesmo a baixa potência, a amostra é queimada devido ao fato de ser marrom escuro, fazendo com que absorva a radiação e a transforma em calor, degradando tanto o metacrilato de ferro quanto os copolímeros.

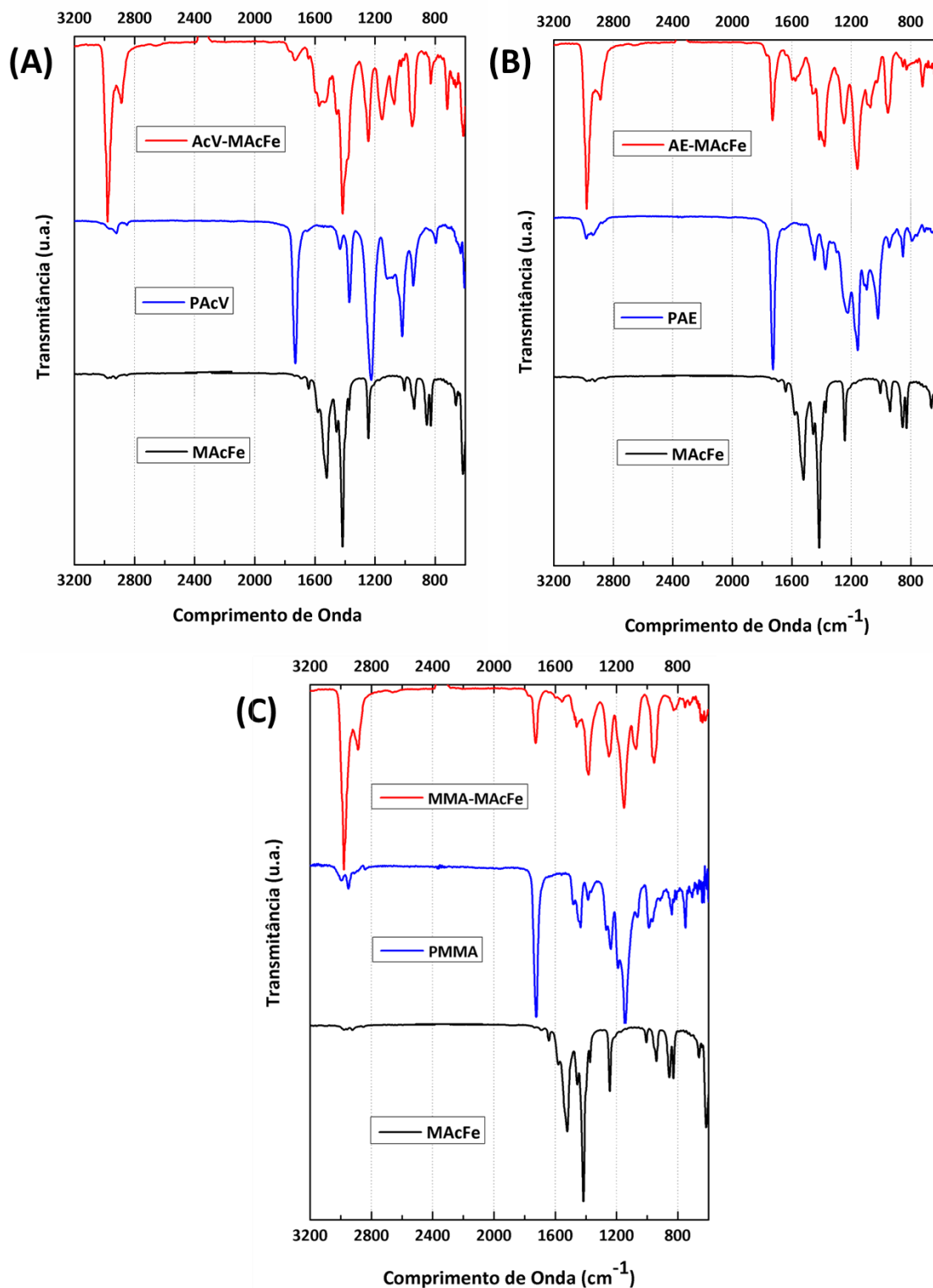
Para a voltametria cíclica, é necessário preparar as dispersões dos copolímeros em algum solvente. Diversos solventes foram testados, entre eles: tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, água, etanol e metanol, mas não se obteve uma dispersão estável de forma que não foram feitos testes eletroquímicos. A estabilidade da dispersão é necessária para a formação de um filme homogêneo sobre o eletrodo de modo a garantir a reprodutibilidade da análise.

## 6.2 Infravermelho

A Figura 44 apresenta os espectros de infravermelho dos copolímeros de acetato de vinila-metacrilato de ferro (AcV-MAcFe), acrilato de etila-metacrilato de ferro (AE-MAcFe) e metacrilato de metila-metacrilato de ferro (MMA-MAcFe) e compara-os ao metacrilato de alumínio e aos polímeros puros PVAc, PAE e PMMA.

O infravermelho do metacrilato de ferro mostra as bandas relativas ao estiramento C=C ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento assimétrico e simétrico do  $\text{COO}^-$  ( $1580$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  respectivamente), estiramento e dobramentos relativos ao C—H e C—C em  $1245\text{ cm}^{-1}$  e na região entre  $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . O valor de  $\Delta$  (estiramento assimétrico-estiramento simétrico) é  $120\text{ cm}^{-1}$ , que refere-se ao modo de coordenação do tipo ponte do íon carboxilato no complexo.<sup>57, 75-77</sup> A

banda relativo ao Fe—O não aparece no espectro de infravermelho por refletância total atenuada, pois fica próxima a  $500\text{ cm}^{-1}$ .<sup>84</sup>



**Figura 44.** Espectros de infravermelho dos materiais híbridos: (A) AcV-MAcFe, (B) AE-MAcFe e (C) MMA-MAcFe

Para o material AcV-MAcFe [Figura 44 (A)], pode-se observar bandas relativas tanto ao poli(acetato de vinila) puro quanto relacionadas ao metacrilato de ferro. As bandas relativas ao MAcCu aparecem em  $1580\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$ . As bandas relativas ao PAcV são  $2940\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico e assimétrico C—H  $\text{sp}^3$ ),  $1730\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O). A banda em  $1245\text{ cm}^{-1}$  é relativa tanto ao MAcFe quanto ao PAcV e deve-se ao estiramento C—O e dobramento  $\text{CH}_2$ .<sup>57, 75-77</sup>

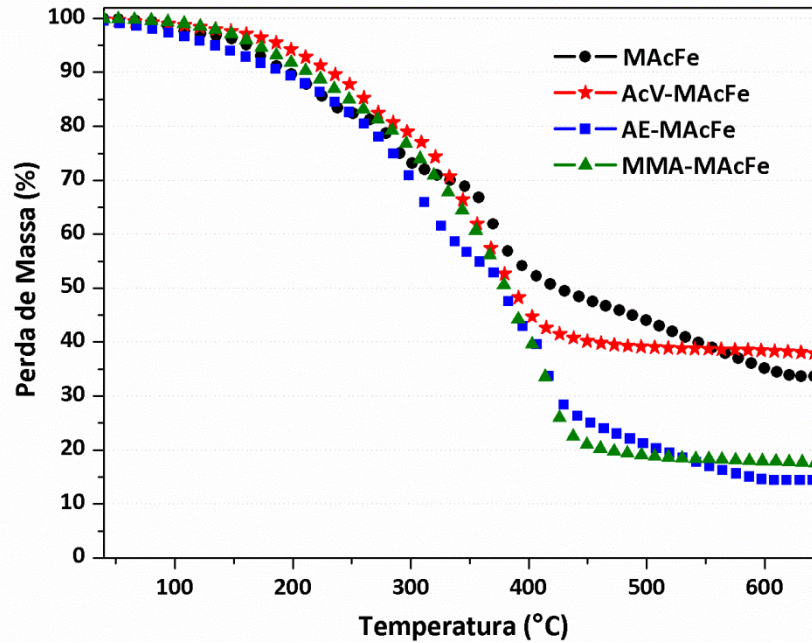
Para o material AE-MAcFe, [Figura 44 (B)], ressalta-se as bandas relativas ao poli(acrilato de etila) puro e ao metacrilato de ferro. As bandas relativas ao MAcFe aparecem em  $1580\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$ . As bandas relativas ao PAE são em  $2970\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico e assimétrico C—H  $\text{sp}^3$ ),  $1720\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O). A banda em  $1245\text{ cm}^{-1}$  é relativa tanto ao MAcFe quanto ao PAcV e deve-se ao estiramento C-O e dobramento  $\text{CH}_2$ .<sup>57, 75-77</sup>

Para o material MMA-MAcFe [Figura 44 (C)], também se observa bandas relativas ao PMMA e MAcFe. As bandas referentes ao MAcFe aparece somente em  $1460\text{ cm}^{-1}$ , já a banda em  $1580\text{ cm}^{-1}$  não aparece no copolímero. As bandas em  $2980\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico e assimétrico C—H  $\text{sp}^3$ ),  $1720\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O). A banda em  $1245\text{ cm}^{-1}$  é relativa tanto ao MAcFe quanto ao PAcV e deve-se ao estiramento C-O e dobramento  $\text{CH}_2$ .<sup>57, 75-77</sup>

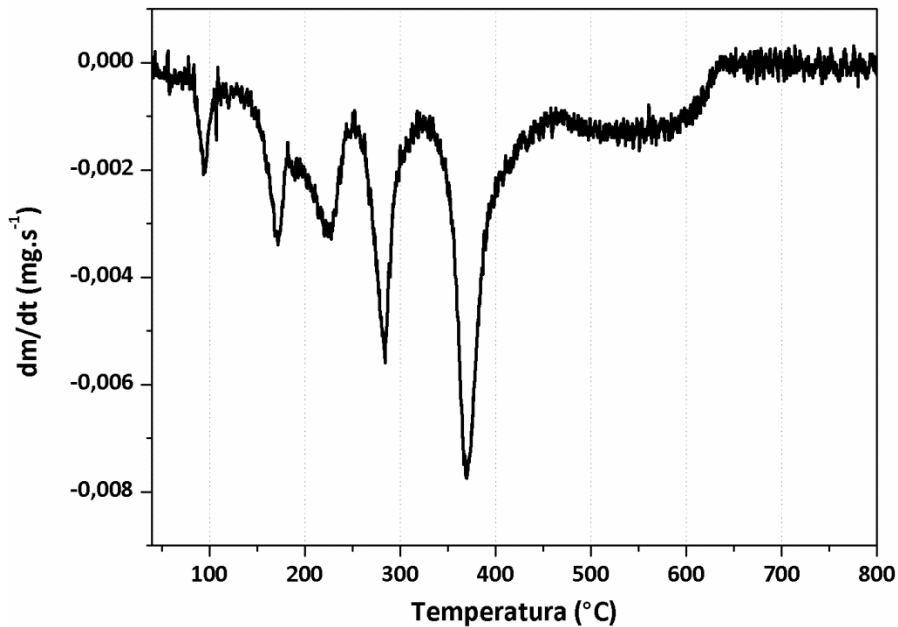
### 6.3 Termogravimetria

A Figura 45 mostra as principais perdas de massas dos materiais baseados em metacrilato de ferro com o aumento da temperatura em atmosfera inerte. O metacrilato de ferro apresenta diversas perdas sucessivas, mostrado na Figura 45, que não se apresentam claras. Para se observar quantas e quais perdas são significativas, pode-se fazer um gráfico com a derivada da massa pelo tempo contra a temperatura como mostrado na Figura 46. Nesta figura, observa-se 6 perdas (5 picos e uma banda). Logo, pode-se observar a temperatura destas perdas. A primeira perda ocorre em  $85\text{-}115\text{ }^\circ\text{C}$  (referente a 3 % de perda de massa), a segunda e a terceira perda aparecem juntas em  $140\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$  (referente a 15 % de perda de massa), a quarta perda

em 250-325 °C (referente a 12 % perda de massa), quinta perda e maior perda em 325-460 °C (referente a 23 % de perda de massa) e a última perda de 460-640 °C (referente a 13% de perda de massa). O resíduo inorgânico final é de 34 %. A primeira perda deve-se possivelmente a perda de água residual livre e as demais perdas referem-se a degradação do material.



**Figura 45.** Curvas termogravimétricas do metacrilato de ferro e dos copolímeros



**Figura 46.** Derivada da massa pelo tempo versus a temperatura para o metacrilato de ferro

O AcV-MAcFe (Figura 45) apresenta duas perdas significativas em 150-450 °C (referente a perda de 59 % da massa) e 740-790 °C (referente a 13 % de perda de massa). O resíduo final foi de 23 % de massa referente apenas ao resíduo do metacrilato de ferro. Comparando-se este polímero ao poli(acetato de vinila), vê-se uma diminuição da estabilidade em relação ao polímero puro (mostrado na Figura 25).

O AE-MAcFe (Figura 45) apresenta uma grande perda de 70-600 °C apresentando uma massa final de 15 %, na qual o resíduo deve-se tanto ao coque formado durante a queima quanto ao resíduo referente ao metacrilato de ferro. Este material apresenta uma estabilidade térmica menor que a do PAE puro que começa a degradar em 250 °C (mostrado na Figura 25).

O MMA-MAcCu apresenta duas perdas significativas em 100-470 °C (referente a 78 % de perda de massa) e a segunda em 650-720 °C (referente a 6 % de perda de massa). O resíduo final é de 12 %, referente apenas ao resíduo do metacrilato de cobre. Este polímero possui estabilidade térmica igual ao do PMMA puro (mostrado na Figura 25).

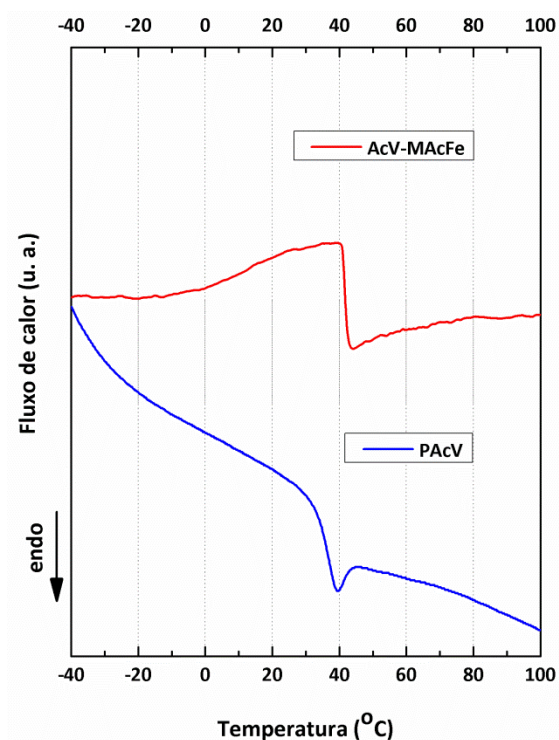
Neste caso, pode-se prever que a menor estabilidade para todos os copolímeros contendo ferro em relação ao polímero puro. Este efeito também é devido ao menor tamanho das cadeias poliméricas, fato que não pode ser comprovado por cromatografia de permeação em gel pela dificuldade na solubilização dos copolímeros. Também pode-se prever que o éster do peróxido está no final da cadeia diminui a estabilidade térmica do polímero.

Sem os dados de Raman, pode-se apenas fazer uma comparação qualitativa da conversão da parte orgânica dos polímeros por meio dos dados finais de porcentagem de resíduo. Como o resíduo final apresenta-se crescente na ordem: MMA-MAcFe  $\approx$  AE-MAFe < AcV-MAcFe. A conversão apresenta-se crescente na ordem: MMA-MAcFe  $\approx$  AE-MAcFe > AcV-MAFe. Uma vez que quanto maior o conteúdo de resíduo (devido em maior parte ao MAcFe), menor a quantidade de parte orgânica. A ordem de conversão é similar à obtida para o MAcAl e MAcCu.



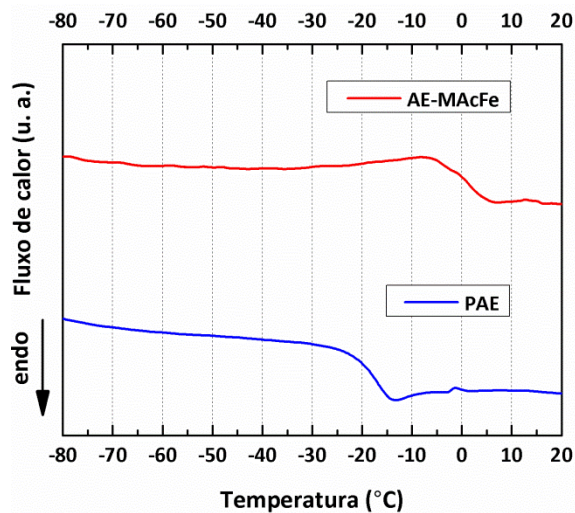
## 6.4 Calorimetria diferencial de varredura

A Figura 47 mostra o DSC dos materiais AcV-MAcFe e PVAc puro. A transição vítrea do AcV-MAcFe ocorre em 42 °C, enquanto a do PVAc puro é em 35 °C. Um aumento de 9 °C, que também indica aumento da rigidez da cadeia assim como ocorre para o AcV-MAcAl e para AcV-MAcCu. O aumento da transição vítrea para este copolímero é devido a inserção do metacrilato de ferro na cadeia polimérica. Um fato observado para todos os copolímeros contendo acetato de vinila.



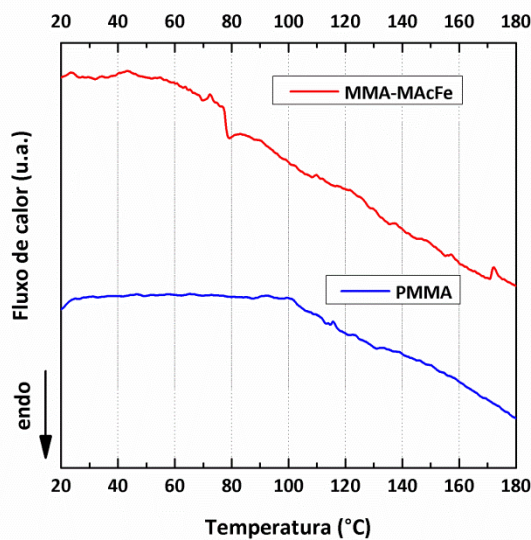
**Figura 47.** Calorimetria diferencial de varredura do poli(acetato de vinila) e do híbrido contendo acetato de vinila-metacrilato de ferro

A Figura 48 apresenta o DSC dos materiais AE-MAcFe e PAE puro. A transição vítrea para o material contendo ferro ocorre em 0 °C, temperatura bastante maior que a para o poli(acrilato de etila) puro que ocorre em -18 °C. Logo, há uma aumento na rigidez do material, como ocorre para o AE-MAcCu.



**Figura 48.** Calorimetria diferencial de varredura do poli(acrilato de etila) e do híbrido contendo acrilato de etila-metacrilato de ferro

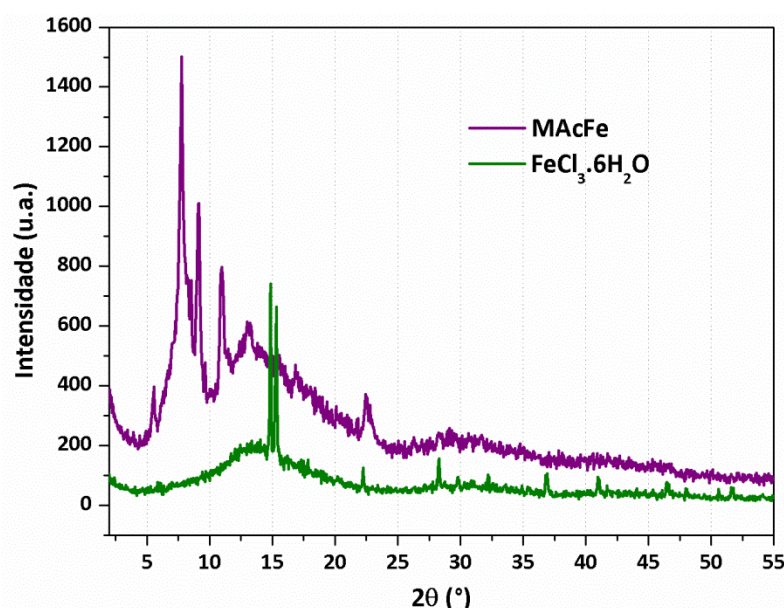
A Figura 49 apresenta o DSC dos materiais MMA-MAcFe e do PMMA puro. A temperatura de transição vítrea para o material MMA-MAcFe é 78 °C, no entanto não se pode comparar com a do poli(metacrilato de metila) puro, pois este não aparece claramente no gráfico.



**Figura 49.** Calorimetria diferencial de varredura do poli(metacrilato de metila) e do híbrido contendo metacrilato de metila-metacrilato de ferro

## 6.5 Difração de raios X

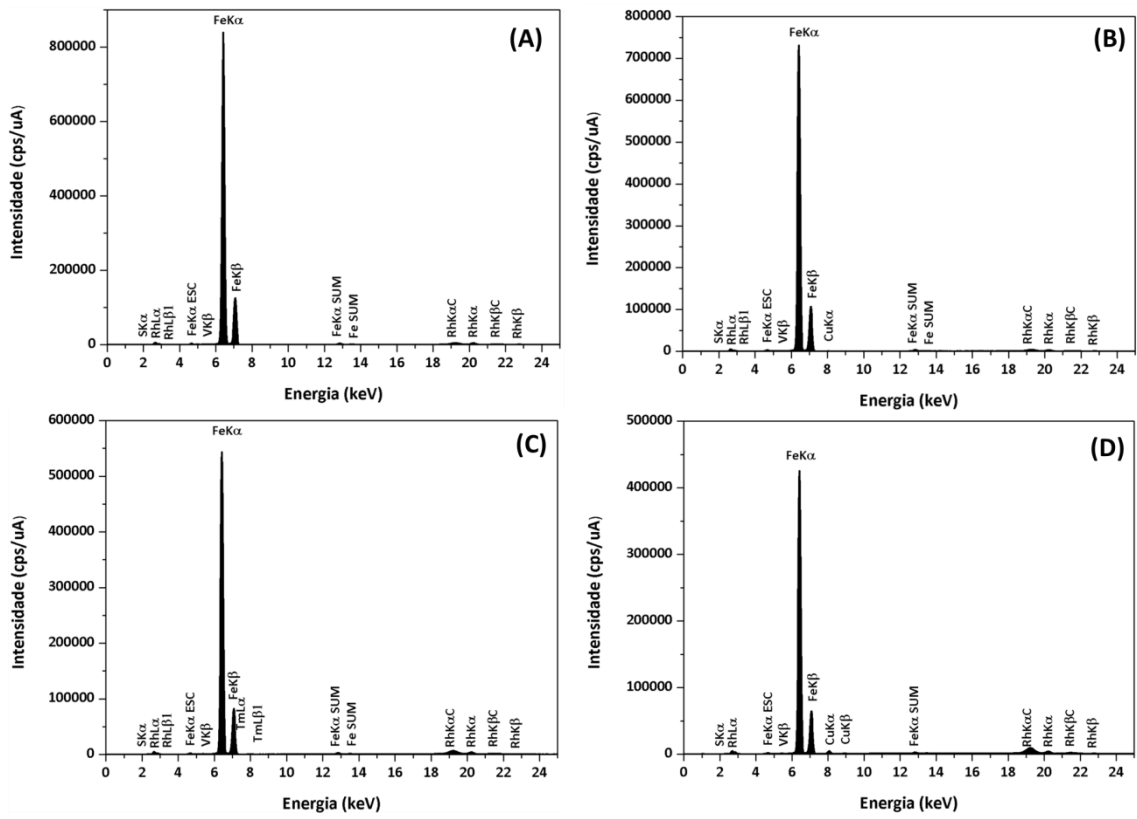
A Figura 50 mostra o DRX do metacrilato de ferro e do  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , o reagente de partida. Os picos relativos ao cloreto de ferro (III) hexahidratado aparecem em:  $14,9^\circ$ ,  $15,4^\circ$ ,  $22,3^\circ$ ,  $28,2^\circ$ ,  $36,8^\circ$ ,  $37,0^\circ$ ,  $41,0^\circ$ ,  $46,5^\circ$ ,  $48,2^\circ$ ,  $50,6^\circ$  e  $51,5^\circ$ . Os picos relativos ao metacrilato de ferro são  $5,5^\circ$ ,  $7,8^\circ$ ,  $9,2^\circ$ ,  $11,8^\circ$ ,  $13,1^\circ$ ,  $16,9^\circ$  e  $22,5^\circ$ . Os picos do MAcFe são bastante diferentes do cloreto de ferro, indicando que não há contaminação pelo reagente. Para o MAcFe, existe uma região amorfa e os alguns picos não são muito definidos.



**Figura 50.** Difração de raios X do metacrilato de ferro e do precursor cloreto de ferro (III) hexahidratado

## 6.6 Fluorescência de raios X

A Figura 51 mostra o EDX dos materiais a base de metacrilato de ferro. Os resultados mostram que os picos mais intensos ocorrem em 6,40 keV e 7,06 keV relativos ao pico  $\text{Fe K}\alpha$  e  $\text{Fe K}\beta$  respectivamente, ambos relativos ao canal Ti-U. Todas as amostras apresentam porcentagem acima de 98 %, exceto a amostra de MMA-MAcFe que apresenta 90 % de ferro e 8 % de sódio.



**Figura 51.** Fluorescência de raios X dos materiais: (A) MAcFe, (B) AcV-MAcFe, (C) AE-MAcFe e (D) MMA-MAcFe

# **7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

O presente trabalho ajudou na compreensão de polímeros contendo metais. Esta área é ainda pouco estudada, por isso fez-se um estudo das propriedades dos copolímeros contendo monômeros convencionais e os monômeros modificados com metal.

Obteve-se com sucesso os copolímeros de metais comprovado por infravermelho e Raman. Para o infravermelho, observou-se que os polímeros contendo cobre (II) tem deslocamentos hipsocrômicos em relação ao alumínio (III) e ferro (III).

Os polímeros contendo ferro são os menos estáveis termicamente dentre todos os copolímeros. Os polímeros contendo cobre degradam-se em temperatura inferiores aos polímeros contendo alumínio. Todos os copolímeros se degradam em temperaturas inferiores ao dos polímeros puros devido a inserção deste monômero modificado, exceto para o MMA-MAcCu que se degrada na mesma temperatura que o PMMA puro. Os copolímeros de acetato de vinila são os mais estáveis, seguidos pelos metacrilatos de metila e por fim os de acrilato de etila.

Uma análise comparativa entre o comportamento térmico dos materiais evidencia que entre os homopolímeros o PVAc, seguida do PAE e do PMMA. Para os demais casos, os copolímeros formados apresentaram uma estabilidade térmica menor que dos que os seus respectivos homopolímeros (PVAc, PAE e PMMA).

Os polímeros AcV-MAcAl, AcV-MAcCu, AcV-MAcFe, AE-MAcCu, AE-MAcFe possuem uma temperatura de transição vítrea maior que a do polímero puro devido ao aumento da rigidez da cadeia. O AE-MAcAl possui  $T_g$  igual ao da AE puro. Para o PMMA, MMA-MAcAl e MMA-MAcCu não foi possível identificar a  $T_g$ .

O estudo voltamétrico para os eletrodos de copolímeros de cobre e alumínio mostraram que eles são promissores para serem usados em estudos eletroanalíticos na detecção de hexacianoferrato (III) de potássio. Os voltamogramas para os eletrodos contendo copolímeros cobre apresentaram-se melhores que os do alumínio. Os eletrodos de alumínio podem ser melhorados com a adição de nanopartículas metálicas ou nanotubos de carbono, devido ao seu alto poder adesivo.

Como a continuação deste trabalho, pretende-se avaliar as características mecânicas do material para a melhor avaliação dos filmes, assim como o estudo mais aprofundado da estrutura dos copolímeros por ressonância magnética em estado sólido.

Quanto a voltametria cíclica, deve-se estudar com maior profundidade a funcionalidade deste material de modo a otimizar a dispersão e garantir uma maior homogeneidade do filme para todas as análises. Outros analitos também podem ser avaliados, tanto orgânicos quanto inorgânicos, potencialmente sensíveis a presença dos filmes sobre os eletrodos, de modo que o recobrimento do eletrodo possa auxiliar na quantificação das amostras, de modo que aumente a sensibilidade da técnica.

Também pode-se fazer estudo de metacrilato de outros metais para se observar as propriedades do metal. Outra ideia seria usar o ácido acrílico e modificá-lo com os sais de ferro (III), cobre (II) e alumínio.

# **8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



1. Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696.
2. Gomez-Romero, P.; *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 163.
3. Chibac, A.; Melinte, V.; Buruiana, T.; Balan, L.; Buruiana, E. C.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *200*, 577.
4. José, N.; Prado, L.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 281.
5. Catauro, M.; Bollino, F.; Cristina Mozzati, M.; Ferrara, C.; Mustarelli, P.; *J. Solid State Chem.* **2013**, *203*, 92.
6. Liao, W.; Teng, H.; Qu, J.; Masuda, T.; *Prog. Org. Coat.* **2011**, *71*, 376.
7. Ferri, E., M. Sc. Dissertation, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.
8. Moraes, E., M. Sc. Dissertation, Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2002.
9. Hiratsuka, R.; Santilli, C.; Pulcinelli, S.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 171.
10. Judeinstein, P.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
11. Kawano, S.; Sei, A.; Kunitake, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *352*, 348.
12. Normatov, J.; Silverstein, M. S.; *Polymer* **2007**, *48*, 6648.
13. Ren, J.; Zhang, S.; Liu, Y.; Wang, Y.; Pang, J.; Wang, Q.; Wang, G.; *J. Membr. Sci.* **2013**, *434*, 161.
14. Ren, J.; Zhang, S.; Wang, Q.; Geng, Z.; Wang, G.; *High Perform. Polym.* **2013**, *25*, 188.
15. Mahkam, M.; Vakhshouri, L.; *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 1546.
16. Fu, R.-Q.; Woo, J.-J.; Seo, S.-J.; Lee, J.-S.; Moon, S.-H.; *J. Power Sourc.* **2008**, *179*, 458.
17. Guo, R.; Du, X.; Zhang, R.; Deng, L.; Dong, A.; Zhang, J.; *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2011**, *79*, 574.
18. Pomogailo, A. D.; *Macromol. Symp.* **1998**, *131*, 115.
19. Pomogailo, A. D.; Savostyanov, V. S.; *J. Macromol. Sci. R. M. C.* **1985**, *C25*, 375.
20. Dell'anna, M. M.; Romanazzi, G.; Mastroilli, P.; *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 1236.
21. Savostyanov, V. S.; Pomogailo, A. D.; Kritskaya, D. A.; Ponomarev, A. N.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 1935.
22. Mapolie, S. F.; Moss, J. R.; Smith, G. S.; *J. Inorg. Organomet. P.* **1997**, *7*, 233.
23. Cheong, W. J.; Yang, S. H.; Ali, F.; *J. Sep. Sci.* **2013**, *36*, 609.
24. Ramstrom, O.; Ansell, R. J.; *Chirality* **1998**, *10*, 195.
25. Sreenivasan, K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 2795.
26. Lee, J.; Bernard, S.; Liu, X.-C.; *React. Funct. Polym.* **2009**, *69*, 650.
27. Pomogailo, A. D.; Dzhardimalieva, G. I.; *J. Catal.* **2013**, *2013*, 12.
28. Minutolo, F.; Pini, D.; Petri, A.; Salvadori, P.; *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2293.
29. David, G.; Simionescu, B.; Simionescu, C.; *Rev. Roum. Chim.* **2007**, *52*, 875.
30. Chen, L.; Yang, Y.; Jiang, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9138.
31. Vilchis-Nestor, A. R.; Ureña-Núñez, F.; Sánchez-Mendieta, V.; Pérez-Hernández, R.; *Rad. Phys. Chem.* **2011**, *80*, 1151.
32. Aldoshin, S. M.; Dzhardimalieva, G. I.; Pomogailo, A. D.; Abuzin, Y. A.; *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 1871.

33. Apblett, A. W., *Aluminum: Inorganic Chemistry*, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
34. Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; Grocott, S. C.; **1999**, *146*, 359.
35. <http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/#data> accessed in October 2013
36. Greenwood, N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann; Oxford, 1997.
37. Vilchis-Nestor, A. R.; Sanchez-Mendieta, V.; Urena-Nunez, F.; Lopez-Castanares, R.; Ascencio, J. A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 5212.
38. Icsg; *The World Copper Factbook 2013* Lisbon, 2013.
39. Conry, R. R., *Copper: Inorganic & Coordination Chemistry*, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
40. Iakovidis, I.; Delimaris, I.; Piperakis, S. M.; *Mol. Biol. Int.* **2011**, *2011*.
41. Linder, M. C.; Hazeghazam, M.; *Am. J. Clin. Nutr.* **1996**, *63*, S797.
42. Shulga, Y. M.; Roschupkina, O. S.; Dzhardimalieva, G. I.; Pomogailo, A. D.; *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1498.
43. Aleksandrova, E. I.; Dzhardimalieva, G. I.; Rosenberg, A. S.; Pomogailo, A. D.; *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 259.
44. Uflyand, I. E.; Kokoreva, I. V.; Sheinker, V. N.; Kuzharov, A. S.; *Transition Met. Chem.* **1992**, *17*, 360.
45. Dam, A. H.; Kim, D. J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 14.
46. Burgess, J.; Twigg, M. V., *Iron: Inorganic & Coordination Chemistry*, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
47. Usgs; *Mineral Commodity Summaries: Iron Ore* Washington, 2013.
48. Bolm, C.; Legros, J.; Le Paih, J.; Zani, L.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217.
49. Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; *Quim. Nova*, **2013**, *36*, 123.
50. Rodriguez, M. M.; Bill, E.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; *Science* **2011**, *334*, 780.
51. Asami, K.; Iwasa, A.; Igarashi, N.; Takemiya, S.; Yamamoto, K.; Fujimoto, K.; *Catal. Today* **2013**, *215*, 80.
52. Li, J.; Zheng, L.; Cai, H.; Sun, W.; Shen, M.; Zhang, G.; Shi, X.; *Biomaterials* **2013**, *34*, 8382.
53. Ferreira, G. R.; Segura, T.; De Souza Jr, F. G.; Umpierre, A. P.; Machado, F.; *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 2050.
54. Walker, F. A.; Simonis, U., *Iron Porphyrin Chemistry*, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
55. Galvan-Sanchez, A.; Urena-Nunez, F.; Flores-Llamas, H.; Lopez-Castanares, R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 995.
56. Sarma, P. R.; Tripathi, K. C.; Gupta, H. M.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1980**, *18*, 2609.
57. Rozenberg, A. S.; Aleksandrova, E. I.; Dzhardimalieva, G. I.; Titkov, A. N.; Pomogailo, A. D.; *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1666.
58. Girma, K. B.; Lorenz, V.; Blaurock, S.; Edelman, F. T.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2763.
59. Odian, G., in *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc. p. 198, 2004.
60. Chern, C. S.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 443.
61. Qun, W.; Shoukuan, F.; Tongyin, Y.; *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 703.
62. Machado, F.; Lima, E. L.; Pinto, J. C.; *Polimeros* **2007**, *17*, 166.

63. Pinto, M. C. C.; Santos, J. G. F.; Machado, F.; Pinto, J. C., *Suspension Polymerization Processes*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2013.
64. Lu, Y. Y.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1988**, *26*, 1187.
65. Holler, F.; Skoog, D.; Crouch, S.; *Principios de Análise Instrumental*, Bookman; Porto Alegre, 2009.
66. Kamyabi, M. A.; Hajari, N.; Turner, A. P. F.; Tiwari, A.; *Talanta* **2013**, *116*, 801.
67. Murray, R. W.; Ewing, A. G.; Durst, R. A.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 379A.
68. Ardila, J. A.; Oliveira, G. G.; Medeiros, R. A.; Fatibello-Filho, O.; *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *690*, 32.
69. Galal, A.; Darwish, S.; Ahmed, R.; *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 531.
70. Gavrilov, A. B.; Movchan, T. I.; Pomogailo, A. D.; *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 232.
71. <http://www.ub.edu/mcr/ndownload.htm> accessed in September 2012
72. Campelo, N. M.; Machado, F.; *Polímeros* **2013**, *23*, 212.
73. Zhang, B.; Ma, Y.; Chen, D.; Xu, J.; Yang, W.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 113.
74. Xu, J.; Ke, Y.; Zhou, Q.; Hu, X.; *J. Polym. Res.* **2013**, *20*, 1.
75. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd: Hoboken, 2006.
76. Larkin, P. J.; *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier; San Diego, 2011.
77. Socrates, G.; *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, John Wiley & Sons; New York, 2001.
78. [http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_94-36-0\\_Raman.htm](http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_94-36-0_Raman.htm) accessed in November 2013
79. Zabicky, J., *Analytical and Safety Aspects of Organic Peroxides and Related Functional Groups*, in *The Chemistry of Peroxides*, John Wiley & Sons, Ltd. p. 597, 2006.
80. Vacque, V.; Sombret, B.; Huvenne, J. P.; Legrand, P.; Suc, S.; *Spectrochim. Acta, Part A* **1997**, *53*, 55.
81. Mas, S.; De Juan, A.; Lacorte, S.; Tauler, R.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, *618*, 18.
82. De Juan, A.; Tauler, R.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *500*, 195.
83. Pajtášová, M.; Ondrušová, D.; Jóna, E.; Mojumdar, S. C.; L'alíková, S.; Bazyláková, T.; Gregor, M.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, *100*, 769.
84. Singh, A. K.; Singh, A. K.; *Spectrochim. Acta Part A* **2012**, *96*, 986.