



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto de Química

Valmir Silva de Miranda

**Fixação de Complexo de Ferro II em Matriz de Poli(acrilato de sódio)**

Rio de Janeiro

2010

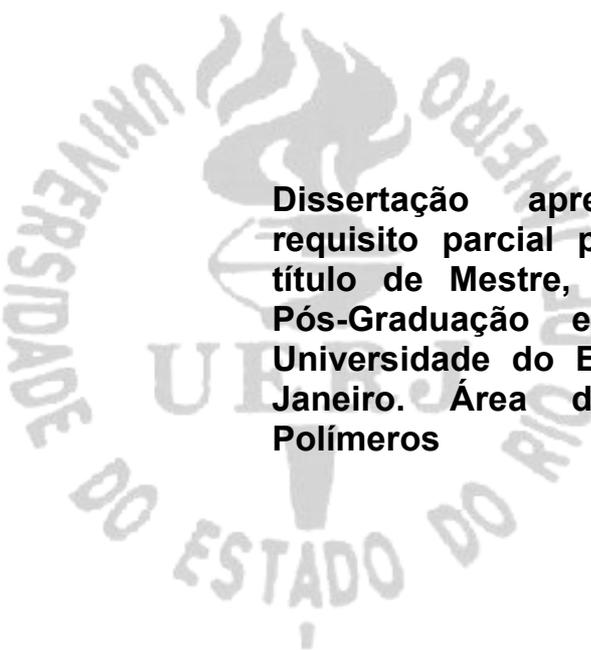
# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Valmir Silva de Miranda**

**Fixação de Complexo de Ferro II em Matriz de Poli(acrilato de sódio)**



**Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros**

**Orientador: Prof. Dr. Ayres Guimarães Dias**

**Rio de Janeiro**

**2010**

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/IQ

M672 Miranda, Valmir Silva de  
Fixação de Complexo de Ferro II em Matriz de  
Poli(acrilato de sódio). / Valmir Silva de Miranda. -  
2010.  
107 f.

Orientador: Ayres Guimarães Dias.  
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado  
do Rio de Janeiro, Instituto de Química

1. Polímeros - Teses. 2. Polímeros solúveis em  
água - Teses. 3. Complexos metálicos de transição -  
Teses. I. Dias, Ayres Guimarães. II Universidade do  
Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU541.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial  
desta dissertação.

---

Assinatura

---

Data

**Valmir Silva de Miranda**

**Fixação de Complexo de Ferro II em Matriz de Poli(acrilato de Sódio)**

**Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros**

Aprovado em: 27 de julho de 2010.

Banca Examinadora:

---

Prof. Doutor Ayres Guimarães Dias (Orientador)  
Instituto de Química da UERJ

---

Profa. Dra. Raquel Ana Capela Leão  
NPPN da UFRJ

---

Profa. Dra. Marcia Christina Amorim Moreira Leite  
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro  
2010

## DEDICATÓRIA

A minha mãe (*in memoriam*), as minhas irmãs, Valéria, Vânia e Vilma pelo imenso carinho, companheirismo, dedicação, exemplos de fé e confiança em Deus nas horas difíceis.

## AGRADECIMENTOS

- À Deus, pelo seu Amor e Bondade para que eu pudesse concluir esse objetivo com êxito.
- Ao mestre e orientador Professor Dr. Ayres Guimarães Dias pela confiança, ajuda, insistência, paciência e grande amizade.
- Ao Professor Dr. Pedro Ivo Canesso pelo apoio, conselhos, sugestões, revisões e amizade.
- À Professora Dra. Marcia Christina Amorim Moreira Leite pelo apoio e amizade.
- Ao Professor Dr. Andre Luiz Barbosa Formiga pelo apoio, confiança e amizade.
- Agradeço também a uma das professoras mais brilhantes que já conheci, um ícone do Instituto de Química da UERJ, a Professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho (*in memoriam*), pela sua atenção e carinho nos momentos difíceis. Esteja onde estiver, o meu muito obrigado e fique na paz.
- À Maria Rita Pinheiro de Sá pela seriedade e atenção nas análises de espectrometria na região do infravermelho (FTIR).
- À Flávia Lúcia Omena Bottini de Oliveira pela realização das análises termogravimétricas (TGA).
- À Lorna Rubenich pela realização das análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

- Aos coordenadores da pós-graduação, Dr. Luiz Claudio de Santa-Maria e Dr. Marcos Antonio da Silva Costa pelo incentivo e compreensão.
- Aos amigos Manoel Marcos da Costa, Paulo Osório Bittencourt Pimenta e Wemerson Vieira de Paula pela ajuda nas reações e organização do trabalho.
- À Viviane, Denise, Marize e Luiz pelo carinho no atendimento acadêmico e administrativo.
- A todos da secretaria do Instituto de Química da UERJ.
- A todos os professores do PPGQ que puderam passar suas informações com muita sabedoria e profissionalismo.
- Aos meus alunos, pelos momentos de incentivo mostrados ao longo desse trabalho.

Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.

***Charles Spenser Chaplin (1889-1977)***

*- Ator e diretor inglês -*

## RESUMO

Miranda, Valmir Silva de. *Fixação de complexos de ferro II em matriz de poli(acrilato de sódio)*. 2010. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Neste trabalho estudou-se a complexação do poli(acrilato de sódio), PAS, com aminopentacianoferrato de sódio,APCF. As reações de complexação ocorreram imediatamente com a formação de uma coloração amarela com total solubilização do polímero na solução 0,032 M molar do complexo. As soluções mostraram-se estáveis por 48 h e após esse período observou-se alterações na natureza do complexo polimérico com a formação de precipitado. O UV foi usado como ferramenta de caracterização do complexo. O máximo de absorção obtido após dissolução imediata foi de 405 nm com desvio para o azul (398 nm) e um pequeno efeito hipercrômico. As amostras mantidas à temperatura ambiente por mais de 48 h deram origem a precipitados, que como a solução, absorveram com máximo de 364, 389 e 398 nm. O Complexo PAS-APCF foi também caracterizado através de FTIR por ATR e apresentou pequenas variações no espectro do material de partida (PAS). Um incremento na intensidade da deformação axial assimétrica do grupo carboxilato ( $1651\text{ cm}^{-1}$ ) e a presença do estiramento em  $2055\text{ cm}^{-1}$  do grupo cianeto, diferentemente do APCF ( $2048\text{ cm}^{-1}$ ), confirmaram a formação do complexo PAS-APCF. As frequências de absorção observadas para o complexo foram compatíveis com a presença de estruturas mono e bidentadas de complexação. As análises de TGA e DSC também foram utilizadas para a caracterização das estruturas. O estudo modelo envolvendo a complexação de sais sódicos de diácidos orgânicos de diferentes tamanhos de cadeia (oxalato, malonato, succinato, glutarato e adipato), diferentemente do PAS, promoveu um desvio para o vermelho na frequência máxima de absorção junto de um pequeno efeito hipercrômico (421 nm). Esta variação pode também ser observada quando do emprego de acetato de sódio, indicando, provavelmente, apenas a formação de estruturas monodentadas.

Palavras-chave: Quelação. Agente de Complexação. Quelato polimérico. Complexação.

## ABSTRACT

In this work we studied the complexation of poly (sodium acrylate), PAS, with sodium amminepentacyanoferrate, APCF. The complexation reactions occurred immediately with the formation of a yellow color with complete solubility of the polymer solution in 0.032 M molar complex. The solutions were stable for 48 h and after this period saw changes in the nature of the polymeric complex with the formation of precipitate. The spectrophotometry was used as a tool for characterization of the complex. The maximum absorption was obtained immediately after dissolution of 405 nm with a shift to the blue (398 nm) and a small hyperchromic effect. The samples kept at room temperature for more than 48 h resulted in precipitates that as the solution, absorbed with a maximum of 364, 389 and 398 nm. Complex PAS-APCF was also characterized by using FTIR and ATR spectra showed small variations in the starting material (PAS). An increase in the intensity of the asymmetric axial deformation of the carboxylate group ( $1651\text{ cm}^{-1}$ ) and the stretch at  $2055\text{ cm}^{-1}$  group cyanide, unlike APCF ( $2048\text{ cm}^{-1}$ ), confirmed the formation of the PAS-APCF. The absorption frequencies observed for the complex were consistent with the presence of mono and bidentate complexation. The TGA and DSC were also used to characterize the structures. The study model involving the complexation of sodium salts of organic diacids of different chain sizes (oxalate, malonate, succinate, glutarate and adipate), unlike PAS, held a red shift in the frequency of maximum absorption with a small effect hyperchromic (421 nm). This variation may also be observed when employing sodium acetate, indicating probably the formation of only monodentate structures.

Keywords: Chelation. Complexation agent. Chelate polymer. Complexation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de um poliânion	20
Figura 2 - Tipos de coordenações envolvendo o ligante carboxila	20
Figura 3 - Representação tridimensional de uma plastocianina e seu sitio ativo	22
Figura 4 - Representação das mesoestruturas de PB e alquilpiperazônio	24
Figura 5 - Estrutura monodentada de poli(vinilpiridina)/etilenodiamina e Co II	28
Figura 6 - Estrutura de coordenação contendo ligantes multidentados	29
Figura 7 - Ligantes polidentados com estrutura em ponte de ferrocenos poliméricos	29
Figura 8 - Quelatos intrapolímero e interpolímero	30
Figura 9 - Polímero de ligantes em rede linear	31
Figura 10 - Complexo de cobre poli(tiosemicarbazida)	32
Figura 11 - Complexo de cobre de poli( $\alpha$ -amino-ácidos) e derivados	32
Figura 12 - Estrutura de polímeros reticulados	33
Figura 13 - Complexos de poli(ftalocianato de cobre II) e poli(porfirinato de cobre II)	33
Figura 14 - Esquema de uma polimerização radicalar ou iniciação iônica	34
Figura 15 - Complexo de cobre com ligantes de azometina contendo grupo vinil	34
Figura 16 - Complexos de amin-cobalto III coordenados com metacrilatos	35
Figura 17 - Estrutura da resina quelante derivadas de poliestireno	36
Figura 18 - Monômeros complexos de vinil metalocenos de rutênio e ferro	37
Figura 19 - Monômero de cobalto e ligante contendo a porção estireno	38
Figura 20 - Polímero-ferro III porfirina e polímero-manganês II porfirina	39
Figura 21 - Quelato polimérico de azometina	40
Figura 22 - Resina de p-hidróxi-semicarbazona-acetofenona funcionalizada	41
Figura 23 - Resina de p-hidróxi-semicarbazona	43

Figura 24 - Polímeros catalisadores suportados em reações de hidroformilação	47
Figura 25 - Espectro de UV do complexo APCF	63
Figura 26 - Espectros de FTIR do complexo APCF	63
Figura 27 - Curva de viscosidade para o PAS	65
Figura 28 - Detalhamento dos espectros de FTIR do PAS	66
Figura 29 - Soluções aquosas de APCF e do complexo PAS-APCF	67
Figura 30 - Espectros de UV de soluções aquosas de APCF e PAS-APCF	67
Figura 31 - Espectros de UV de soluções aquosas de APCF e PAS-APCF	68
Figura 32 - Precipitação de solução aquosa de PAS-APCF após 48 h	69
Figura 33 - Espectro de UV da mistura PAS-APCF após 48 h	70
Figura 34 - Espectro de UV do PAS-APCF após 10 min isolado em MeOH	70
Figura 35 - Soluções de PAS-APCF redissolvidas em água	71
Figura 36 - Tipos de osciladores e frequências para IR de carboxilatos e complexos	72
Figura 37 - Possíveis novos osciladores para carboxilatos e complexos	72
Figura 38 - Caracterização dos osciladores e frequências para o PAS-APCF	73
Figura 39 - Curva de DSC do PAS	74
Figura 40 - Curva de DSC do complexo polímero-metal	75
Figura 41 - Análise termogravimétrica com registros TGA e DTG do PAS	77
Figura 42 - Análise termogravimétrica com registros TGA e DTG do PAS-APCF	77
Figura 43 - Ligantes poliméricos e suas possíveis estruturas quelantes	78
Figura 44 - Tipos de complexação com mono e dicarboxilatos	79
Figura I - Viscosímetro capilar Ubbelohde	97
Figura II - Espectro do FTIR do PAS	99

Figura III -Espectro de FTIR do PAS-APCF isolado com MeOH	99
Figura IV- Espectro do FTIR do APCF	100
Figura V - Espectro de UV da solução do APCF em água	100
Figura VI - Espectro de UV da solução do APCF x PAS-APCF	101
Figura VII - Espectro de UV do PAS-APCF com 2 h.	101
Figura VIII - Espectro de UV do PAS-APCF após 48 h	102
Figura IX - Espectro de UV do PAS-APCF isolado em MeOH	102
Figura X - Espectro de DSC do poli(acrilato de sódio)	103
Figura XI - Espectro de DSC do complexo polímero-metal	103
Figura XII- Espectro de análise termogravimétrica do PAS e PAS-APCF	104
Figura XIII - Espectro de análise termogravimétrica do PAS e PAS-APCF	104
Figura XIV - Espectro do acetato de sódio + APCF	105
Figura XV - Espectro do oxalato de sódio + APCF	105
Figura XVI - Espectro do malonato de sódio + APCF	106
Figura XVII - Espectro do succinato de sódio + APCF	106
Figura XVIII - Espectro do glutarato de sódio + APCF	107
Figura XIX - Espectro do adipato de sódio + APCF	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Polímeros quelantes classificados pela afinidade sobre íons metálicos	26
Tabela 2 - Polímeros quelantes classificados por grupos funcionais	27
Tabela 3 - Ensaio de solubilidade do PAS	64
Tabela 4 - Valores das grandezas viscosimétricas para o PAS	64
Tabela 5 - Porcentagem de ferro detectada nas amostras	73
Tabela 6 - Resultados de DSC do PAS e do APCF	75
Tabela 7 - Absorção máxima no UV das reações entre diácidos e APCF	79
Tabela I - Métodos empregados para a determinação de massa molecular de Polímeros	92
Tabela II - Tipos de viscosidade obtidos por viscosimetria	93

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Abs absorvância.
- DMF N,N-dimetilformamida.
- DMSO dimetilsulfóxido.
- MeOH metanol.
- DSC calorimetria diferencial de varredura.
- DTG termogravimetria derivativa.
- FTIR infravermelho com transformada de Fourier.
- GF grupo funcional.
- GFs grupos funcionais.
- IGF interconversão de grupos funcionais.
- IMA Instituto de Macromoléculas da UFRJ.
- IR radiação infravermelha.
- M massa molar.
- Mv massa molar viscosimétrica média.
- PAS poli(acrilato de sódio).
- APCF aminpentacianoferrato
- PAC poliânion acrilato
- RMN-1H ressonância magnética nuclear de hidrogênio.
- T transmitância.
- t.a. temperatura ambiente.
- Tg temperatura de transição vítrea.
- T<sub>m</sub> – temperatura de fusão cristalina.
- TGA análise termogravimétrica.
- THF tetra-hidrofurano.

# SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b>	19
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	25
<b>1.1. Classificação dos complexos polímero-metal</b>	25
1.1.1. <u>Complexação de ligantes poliméricos com íons metálicos.</u>	25
1.1.2. <u>Complexos de metais penderentes</u>	28
1.1.3. <u>Ponte inter / intra-molecular em complexos polímero-metal</u>	30
1.1.4. <u>Complexação de ligantes multidentados com um metal</u>	31
1.1.5. <u>Polimerização de monômeros contendo metais</u>	34
1.1.6. <u>Alguns exemplos de polímeros quelantes</u>	35
<b>1.2. Estrutura e reatividade</b>	36
<b>1.3. Complexos de polímero-metal</b>	37
<b>1.4. Aplicações de complexos de polímero-metal</b>	41
1.4.1. <u>Seletividade iônica</u>	41
1.4.2. <u>Atividade catalítica</u>	43
1.4.2.1. Reações oxidativas	45
1.4.2.2. Reações de hidrogenação	46
1.4.2.3. Hidrólises	46
1.4.2.4. Hidroformilação	47
1.4.2.5. Polímeros naturais quelantes	48
<b>2. OBJETIVO</b>	49
2.1. <b>Objetivo</b>	49
2.2. <b>Metodologia</b>	49
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	51
3.1. <b>Produtos químicos</b>	51
3.2. <b>Equipamentos</b>	52
3.3. <b>Procedimentos</b>	53
3.3.1. <u>Reação de obtenção do complexo aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado</u>	53

3.3.2. <u>Obtenção do complexo polímero-metal – poliacrilato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado</u>	54
3.3.3. <u>Obtenção do complexo polímero-metal – poliacrilato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado e isolamento com metanol</u>	54
3.3.4. <u>Obtenção e preparação dos complexos com sais sódicos de ácidos dicarboxílicos e aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado</u>	55
3.3.4.1. Obtenção do complexo oxalato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado	55
3.3.4.2. Obtenção do complexo malonato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado	55
3.3.4.3. Obtenção do complexo succinato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado	55
3.3.4.4. Obtenção do complexo glutarato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado	56
3.3.4.5. Obtenção do complexo adipato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado	56
3.3.4.6. Obtenção do complexo acetato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado	56
3.3.5. <u>Caracterização dos complexos polímero-metal – poliacrilato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado</u>	57
3.3.5.1. Espectroscopia na região do infravermelho	57
3.3.5.2. Calorimetria diferencial de varredura	58
3.3.5.3. Análise termogravimétrica	59
3.3.6. <u>Determinação da massa molecular do PAS empregado</u>	59
3.3.6.1. Determinação da massa molecular viscosimétrica média do PAS comercial	60
3.3.6.2. Ensaios de solubilidade do PAS comercial	61
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	62
<b>4.1. Preparação e caracterização do complexo APCF</b>	62
<b>4.2. Caracterização do PAS comercial</b>	64
<b>4.3. Reações de complexação do PAS comercial e o APCF</b>	66
<b>4.4. Análise térmica dos produtos de complexação do PAS com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado</b>	74

4.4. 1. <u>Calorimetria diferencial de varredura- DSC</u>	74
4.4. 2. <u>Análise termogravimétrica- TGA</u>	76
4.5. <b>Teste qualitativo de complexação entre o complexo APCF e ligantes de sais de ácidos dicarboxílicos</b>	78
<b>5. CONCLUSÕES</b>	80
<b>6. SUGESTÕES</b>	81
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	82
<b>ANEXO A - Massa molecular e distribuição de massa molecular de polímeros</b>	91
<b>ANEXO B - Espectros de FTIR e UV do PAS, dos polímeros-metal e complexos dos sais de diácidos</b>	99

## INTRODUÇÃO

As investigações e sínteses de polímeros contendo metais apresentam uma grande importância como catalisadores oferecendo vantagens, como baixo custo e facilidade no isolamento, sobre os complexos metálicos não poliméricos e sais metálicos numa variedade de reações químicas até hoje (Lohray, 1994; Bergbreiter, 2002; Gupta, 2009).

Polímeros quelantes proporcionam um ambiente exclusivo para a complexação e a presença de funcionalidade que possam atuar como ligantes multidentados são construídos para essa finalidade (Elsonbati, 1995).

Quelatos poliméricos metálicos, entretanto, são de grande significância em múltiplas áreas da química: reações catalíticas, separação seletiva em mineração, bioquímica, medicina, química ambiental e etc. (Lindsay, 1969; Tsuchida et al., 1974; Angelova et al., 1995; Kamble, 1995; Raj 1995; Kobayashi, 1985).

A complexação de cada ligante é determinada por vários fatores: a natureza da cadeia polimérica, a distância dos ligantes pendentes na cadeia polimérica e a natureza do agente complexante.

Dois principais mecanismos de adsorção, em superfície podem ser identificados pela utilização da espectroscopia vibracional: ligação de hidrogênio e complexação. Hamilton e Ibers (1968) descobriram que quando ponte de hidrogênio é envolvida ocorrerão mudanças na frequência do estiramento O-H ou na largura da banda.

Polímeros possuidores de cargas positivas ou negativas como o poli(acrilato de sódio) são denominados polieletrólitos, macro-íons ou poliions. Polieletrólitos podem ser poliânions ou policátions que fazem interação eletrostática com a água e geralmente, quando suas estruturas apresentam alto grau de linearidade, são solúveis nesta. A água interage fortemente com poliânions, tais como o ânion de poli(acrilato), PAC, *via* ligações de hidrogênio aos grupos aniônicos (tais como os oxigênios do grupo carboxilato no PAC), ajudando na dissolução do polímero como mostrado na Figura 1.

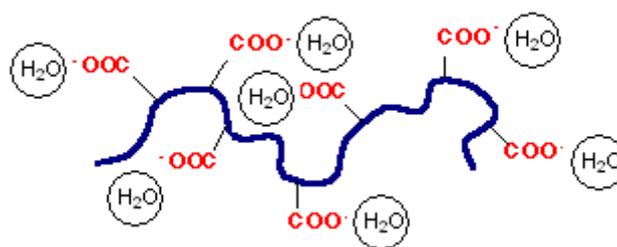


Figura 1- Estrutura de um poliânion

Alguns estudos demonstraram que ácidos carboxílicos e seus sais, adsorvem como carboxilatos em superfícies inorgânicas mostrando alteração na frequência (Kaliyappan & Kannan,2000).

Quando grupos carboxilatos estão diretamente envolvidos na adsorção é possível discriminar estruturas monodentadas (I), quelação bidentada (II) e ponte bidentada (III), com base no estiramento de carboxilatos assimétricos e simétricos e sua separação, Figura 2.

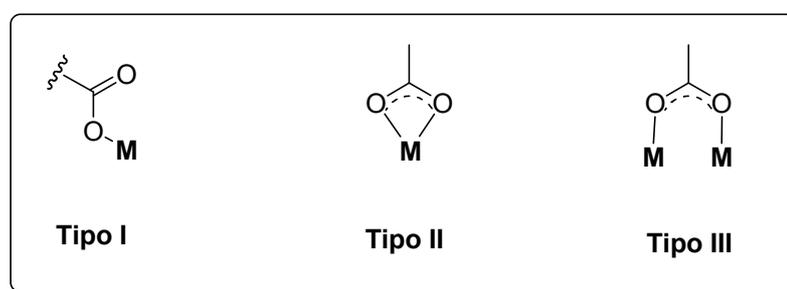


Figura 2 – Tipos de coordenações envolvendo o ligante carboxila

O poli(acrilato de sódio), é um polímero formado por monômeros do tipo  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CO}_2\text{Na})$ . É encontrado como um sólido branco e inodoro. Pode aumentar seu volume até mil vezes, agregado às moléculas de água. A capacidade de absorver grandes quantidades de água deve-se aos grupos carboxilatos pendurados na cadeia polimérica. Estes grupos, ao entrar em contato com o solvente, despreendem o cátion metálico deixando o íon carboxilato livre. Os íons negativos se repelem, esticando a cadeia polimérica provocando o aumento do seu volume. Para que a estrutura recupere sua estabilidade, os íons negativos captam as moléculas (Lucas, 2001). Esse polímero tem uma variedade de usos industriais que incluem:

agente sequestrante em detergente, espessantes, revestimentos, dispersantes em sistemas de circulação de água fria em usinas, fábricas de ferro e aço, fábricas de fertilizantes químicos, refinarias e polímeros super absorventes devido à sua grande capacidade em absorver água (Whitmore, 2003). Pode ser obtido através da reação do poli(ácido acrílico) com solução aquosa de hidróxido de sódio (Hua, 2001).

A ciência de polímeros surgiu como uma disciplina da ciência dos materiais. Isso afeta campos em áreas de *commodities*, engenharia e polímeros especiais, estimulando o interesse de todo o mundo na exploração de novos domínios. Um ramo que de tal forma surgiu é o de complexos polímero-metal que compreende um polímero orgânico contendo sítios de coordenação, complexado com metais. Apresenta uma abordagem interdisciplinar, nas áreas de química, metalurgia, ciências ambientais e materiais (Dioos et al., 2006).

Um composto de coordenação pode ser definido como um composto contendo um átomo ou íon central, que estão ligados com moléculas ou íons cujo número geralmente excede o número correspondente ao número de oxidação ou valência do átomo central ou íon. Os grupos que estão ligados ao metal central ou íon em uma forma simétrica orientada por coordenação ou ligação covalente coordenada, são chamados "ligantes". Por muito tempo, os compostos de coordenação foram considerados como uma classe rara e especial, mas posteriormente se tornaram versáteis (Farias et al., 2005).

A química dos compostos de coordenação está atualmente em fase de desenvolvimento rápido em diversas disciplinas. O impulso para o progresso nesta área tem resultado muitas aplicações biológicas. Quelatos metálicos desempenham um papel fundamental na química da matéria viva, como clorofila (complexo de Mg II) e hemoglobina (complexo de Fe II) (Vernon & Seely, 1966). Um grande número de proteínas metálicas e outros complexos metálicos de importância biológica têm sido estudados.

Além do campo biológico, compostos de coordenação desempenham um papel essencial nas indústrias químicas. Por exemplo, em 1963, o prêmio Nobel de química foi concedido em conjunto para K. Ziegler do Instituto Max Plank, na Alemanha e G. Natta, da Universidade de Milão, na Itália para o desenvolvimento de um novo complexo metálico catalisador, contendo alumínio e titânio. Esse catalisador revolucionou a síntese do polímero (Kaliyappan & Kannan, 2000).

Metaloenzima (Figura 3) é um tipo de complexo polimérico, de natureza protéica, onde um metal rodeado de aminoácidos é o responsável direto ou indireto pela ação catalítica da macroestrutura. Um exemplo típico de uma metaloenzima cuja estrutura foi determinada é a plastocianina (Colman et al., 1978).

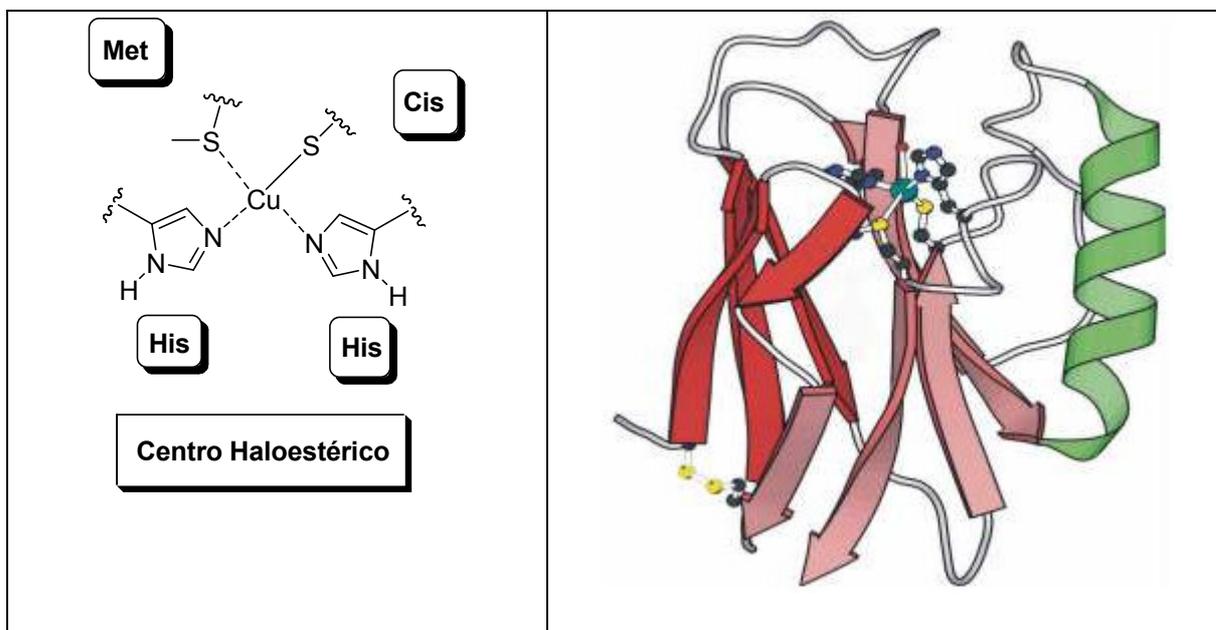


Figura 3 – Representação tridimensional de uma plastocianina e seu sitio ativo

Na plastocianina o íon cobre apresenta uma estrutura tetraédrica distorcida e é coordenado pelo átomo de enxofre da metionina (Figura 3), o que não é normal e nem usual em complexos metálicos de baixo peso molecular. Esse comportamento anormal de coordenação em um ambiente hidrofóbico em torno do íon cobre interposto pela molécula de proteína gigante causa um comportamento redox incomum ao íon cobre. Geralmente, a proteína na metaloenzima não só decide a estrutura química, mas também provoca um efeito alostérico (alteração na estrutura terciária ou quaternária de uma enzima) através da mudança conformacional de sua cadeia polimérica. A fim de elucidar o efeito da proteína em torno de íons metálicos, intensos estudos sobre a estrutura e atividade catalítica de complexos de polímero-metal sintéticos foram iniciados.

Complexos de polímero-metal vêm sendo motivo de estudo para muitos pesquisadores, durante as últimas décadas do século passado, à luz das suas potenciais aplicações em áreas diversificadas como, síntese orgânica (Samuelson,

1963; Castro, 2009), tratamento de águas residuais (Bolto, 1980), hidrometalurgia (Vernon, 1976), polímeros enxertados com medicamentos (Ramires & Andrade, 1974), recuperação de vestígios de íons metálicos (Coleman, 1975) e química nuclear (Schmuckler, 1965). Além disso, eles também são usados como modelos para as enzimas (Banazak et al., 1965; Plumbo & Terbojevich, 1978).

Um complexo de polímero-metal é composto por polímeros sintéticos e íons metálicos, em que os íons metálicos estão ligados ao polímero ligante por uma ligação coordenada. Um polímero ligante contém sítios de ancoragem como nitrogênio, oxigênio ou enxofre obtido por polimerização de um monômero possuindo um sítio de coordenação ou por uma reação química entre um polímero e um composto de baixo peso molecular tendo capacidade de coordenação. A síntese resulta em um polímero orgânico com funções inorgânicas. Os átomos do metal que acompanha a espinha dorsal do polímero são obrigados a apresentar um comportamento característico catalítico, que são muito diferentes dos seus análogos de baixo peso molecular. Com esse efeito, muitos complexos de polímero-metal sintéticos têm sido encontrados contendo alta eficiência catalítica (Leadbeater, 2002), além de semicondutores, resistência ao calor e potencialidades biomédicas.

A preparação de novos materiais com ênfase em nanoestruturas constitui um capítulo a parte no moderno desenvolvimento da química. Os complexos organometálicos representam um amplo campo de pesquisa nesta área, tendo o hexacianoferrato(II) de ferro (III), azul da Prússia (PB), um papel de destaque (Luiza et al., 2004). Roy e colaboradores, recentemente relataram uma estratégia para sintetizar complexos de coordenação mesoestruturados com base no PB e análogos (Roy et al., 2008).

Vários autores ilustram a diversidade desses novos produtos com exemplos representativos de novos materiais monometálicos e bimetálicos capazes de formar lamela, e fases cúbicas e hexagonais a partir deste importante composto de coordenação. Os materiais formados a partir de complexos de Fe III/Fe II são os primeiros exemplos de cristais líquidos mesoestruturados sólidos a exibir deslocalização de valência e interações magnéticas. Nestes materiais o ligante cianeto possui um papel intercalador entre as espécies metálicas devido a sua propriedade de ligante bidentado, Figura 4.

O PB foi o primeiro composto de coordenação sintético preparado acidentalmente por Diesbach e Dippel em 1704 e possui um papel de destaque

dentro da história da química (Dunbar & Heintz, 1997). Devido à sua intensa cor azul, o PB foi muito utilizado como corante em tintas utilizadas pelos artistas, como Picasso, Monet e Van Gogh. A estrutura tridimensional do PB é de uma rede cúbica,  $[\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , em que os átomos de ferro se encontram nos pontos centrais da rede e os cianetos são os grupos de transição, como ligante bidentado. A família de compostos e estruturas mesoméricas hoje inclui uma série de cianometalatos de estrutura diversificada, com fórmulas gerais semelhantes.

Uma série de análogos de PB vem sendo empregados como revestimentos (Karyakin, 2001), interruptores fotomagnéticos (Sato et al., 1996), eletrocatalisadores (Chen, 2002) e fotosensores (Beauvais et al., 2000). Ainda que cristalitos volumosos de PB possam ainda ser adequados a estas aplicações, o desenvolvimento de nanoestruturados de PB pode dar origem a materiais com elevada área superficial, possuidores de propriedades de porosidade e comportamento magnético anisotrópico, desejáveis a outras aplicações. Nanocristais de PB, nanofios, e monocamadas de Langmuir foram relatados, mas até o momento nenhum exemplo de PB mesoestruturado é conhecido.

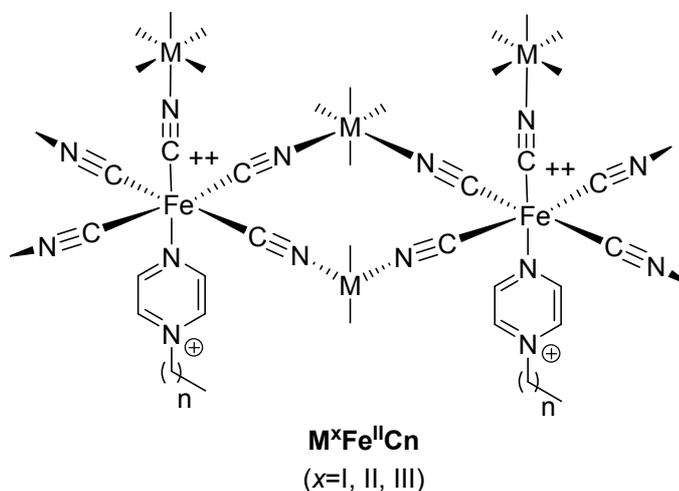


Figura 4 – Representação das mesoestruturas de PB e alquimpiperazônio

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Classificação dos complexos polímero-metal

Os complexos polímero-metal podem ser classificados em diferentes grupos de acordo com a posição ocupada pelo metal sendo este posicionamento determinado pelo método de preparação. Os métodos incluem a complexação entre uma função ligante ancorada em uma matriz de polímero e íons metálicos, reação de vários ligantes da matriz polimérica com íons metálicos e de polimerização de complexos metálicos monoméricos. Nos dois primeiros a matriz polimérica já se encontra pronta enquanto no último o complexo monomérico sofre polimerização *a posteriori*.

#### 1.1.1. Complexação de ligantes poliméricos com íons metálicos

As aplicações analíticas de polímeros quelantes dependem de muitos fatores. Normalmente, um íon metálico dissolvido em água existe na forma de um íon hidratado, ou como um complexo de espécies em associação com vários ânions, com pouca ou nenhuma tendência de transferir para a matriz de um polímero quelante. Para extrair um íon metálico de uma solução sua carga deve ser neutralizada e algumas, ou todas, as suas águas de hidratação devem ser substituídas.

A natureza das espécies metálicas é, portanto, de importância fundamental em sistemas extrativos. Os parâmetros mais significativos envolvendo os ligantes poliméricos estão relacionados à natureza do grupo funcional e/ou o tipo de átomo doador da função capazes de formar complexos com íons metálicos em solução, Tabela 1.

Tabela 1 – Polímeros quelantes classificados pela afinidade sobre íons metálicos (Kaliyappan & Kannan, 2000)

Sistema e grupo ativo	Íons metálicos	Observações
Chelex -100, Dowex A-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{-N} \\   \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni Cu, Zn, Y, Mo, Ag, Cd, In lantanídeos, W, Re, Pb, Bi, Th, U, Al, Sn, Ti
Quitina	Co, Sb, Au, Hg	Adsorção em pH 7
Quitosana	Co, Zn, Cu, Mo, Pd, Sb, Cs, Ir, Au, Hg, U	Adsorção em pH 7
Amidoxima	$\begin{array}{c} \text{N-OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Na, Mg, Ca, V, Fe, Cu, Sr, Ba, Au, U
Duolite C <sub>5</sub> -100 (ácido carboxílico e grupo hidroxila fenólica)	Cs, Sr	Alcalino de baixo nível de resíduos radioativos.
Poli(tetraetilenopentamina) resina poliureia	Ni, Cu, Zn	Próximo a recuperação quantitativa em pH neutro da água do mar
Amberlite CG400—CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SCN	Ti, Co	Adsorção após complexação with SCN <sup>-</sup>
Poliestireno ligado à 1,3-dicetona	UO <sub>2</sub> , Cu, Ni, Fe	
Tiazolina em poliestireno	Hg	Extração em pH 1; completa eluição com HCl 0,1 M contendo 5% de tiourea

É possível então classificar os ligantes poliméricos em função dos grupos funcionais, átomos presentes nestas funcionalidades e os respectivos íons capazes de interagir, Tabela 2.

Este método de classificação não significa que estes sistemas sejam mutuamente exclusivos. Na verdade, alguns polímeros podem pertencer a mais de uma classe, dependendo das condições experimentais (Kantipuly et al., 1990). Entre os muitos ligantes Kaliyappan e colaboradores (1999) introduziram a 8-acriloiloxiquinolina.

Estes tipos de complexos de polímero-metal são preparados pela reação química de um polímero, contendo ligantes com íons de metal. Exemplos típicos são apresentados na Tabela 2.

Geralmente, a reação de um ligante polimérico com um íon metálico ou um complexo de metal estável, em que um sítio de coordenação continua a ser vago, resulta em diferentes estruturas que podem ser agrupados por ligações de pontes inter/intra-moleculares nos complexos de polímero metal (Tsuchida et al., 1977).

Tabela 2 – Polímeros quelantes classificados por grupos funcionais (Kaliyappan & Kannan,2000)

grupos de coordenação	unidades de repetição de ligantes poliméricos
1 Alcoois - OH Ácidos carboxílicos - COOH	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}-, -\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-, -\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{S-H}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-, -\text{NH}-\underset{\text{C}=\text{S}}{\text{N}}-,$
2 Tióis - SH	$-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2\text{SH}$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{SH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{SH}}{\text{CH}}-$
3 Aminas $-\text{NH}_2, >\text{NH}, \geq\text{N}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-, \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH}}-, -\text{N}(\text{CH}_2)_2-$
4 Nitrogênio de heterocíclico	$-\text{CH}_2-\underset{\text{N}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{N}=\text{N}}{\text{CH}}-, -\text{NH}-\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CO}-,$ $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-$
5 Base Schiff $>\text{C}=\text{N}-$	$-\text{N}=\text{C}(\text{H}_2\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R})-, -\text{R}-\text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{H}, -\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ $-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{NH}_2, -\text{C}(\text{OH})=\text{N}-\text{OH}, -\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{OH}, -\text{CH}_2-\underset{\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
6 Cetonas, ésteres, amidas $>\text{C}=\text{O}$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CR}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}}-$ $-\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}, -\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-$
7 Ácidos poliamino carboxílicos	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2}{\text{CH}}-, -\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
8 Ácidos fosfóricos $-\text{PO}(\text{OH})_2$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2)-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{NHCH}_2-\text{P}(\text{OH})_2$

### 1.1.2. Complexos de metais pendentos.

Um complexo metálico pendente é aquele em que o íon metálico está ligado a matriz polimérica através de uma funcionalidade acrescentada a macromolécula por uma funcionalização prévia. Baseado na capacidade quelante dos ligantes, complexos pendente são classificados como complexos polímero-metal monodentados ou polidentados.

Os complexos de polímero-metal monodentados são formados a partir de um íon de metal ou complexo de metal estável em que o íon metálico central já está envolvido com ligantes de baixo peso molecular com exceção de um coordenador local que fica vago. Nesses complexos, os efeitos das cadeias do polímero são expostos de forma clara e os complexos polímero-metal são frequentemente solúveis em água ou em solventes orgânicos, pois contém poucas estruturas em ponte que reduzem a solubilidade.

Mesmo que o íon de metal ou complexo de metal tenha mais de dois ligantes lábeis, muitas vezes é possível formar um complexo monodentado selecionando uma condição adequada de reação. Quando a reação entre o íon de metal ou complexo de metal e do ligante polimérico é realizado com o excesso de metal ou complexo de metal, a probabilidade da substituição do segundo ligante lábil do íon metálico seria muito menor, resultando predominantemente em monodentados, Figura 5. (Kurimara et al., 1971).

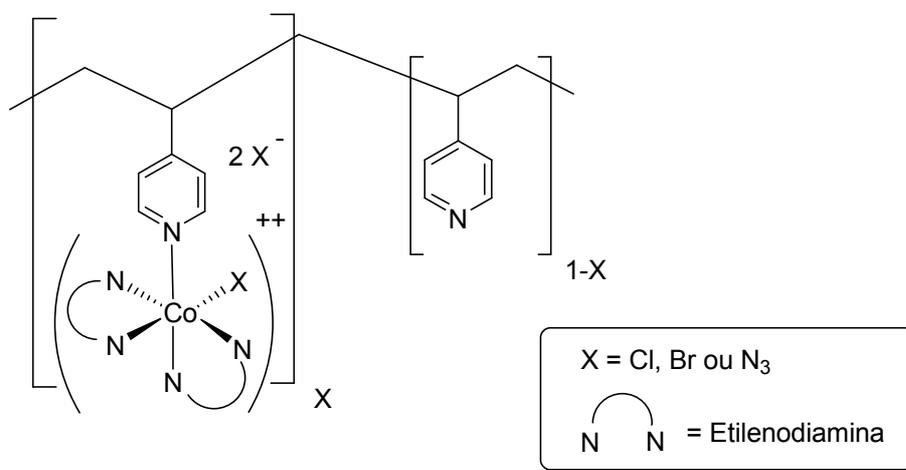


Figura 5 – Estrutura monodentada de poli(vinilpiridina)/etilenodiamina e Co II

Quando o polímero contém ligantes multidentados a estrutura de coordenação do complexo polímero-metal pode ser representado pelo esquema da Figura 6.

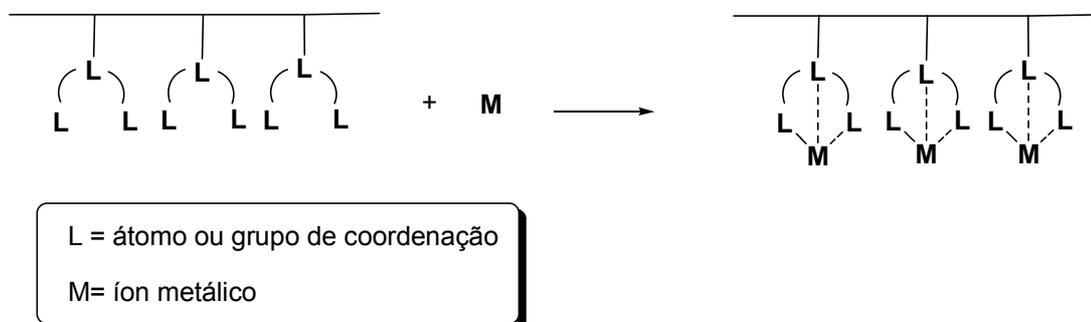


Figura 6 – Estrutura de coordenação contendo ligantes multidentados.

Ligantes polidentados muitas vezes resultam na formação de complexos metálicos estáveis com estrutura em ponte, Figura 7.

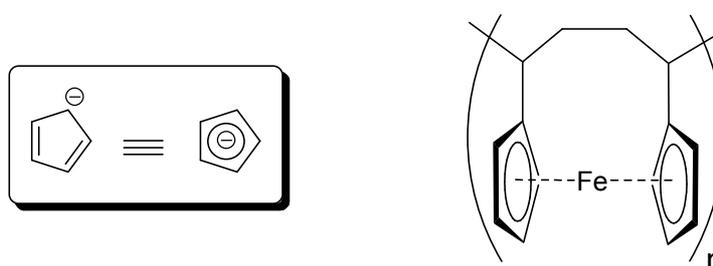


Figura 7 – Ligantes polidentados com estrutura em ponte de ferrocenos poliméricos

A maioria das resinas quelantes entra nesta categoria e são caracterizadas pela suas estruturas de coordenação relativamente bem definidas. Neste caso, o efeito da cadeia do polímero é o mais predominante (Pitman et al., 1971). A estrutura do complexo mostra-se, neste caso, totalmente dependente da matriz polimérica.

### 1.1.3. Ponte inter / intra-molecular em complexos polímero-metal

Quando um polímero ligante é misturado diretamente com íons metálicos, onde geralmente pode-se encontrar de quatro a seis sítios de ligação por coordenação, o complexo polímero-metal formado pode ser denominado como do tipo quelato intrapolímero ou quelato interpolímero como mostrado na Figura 8.

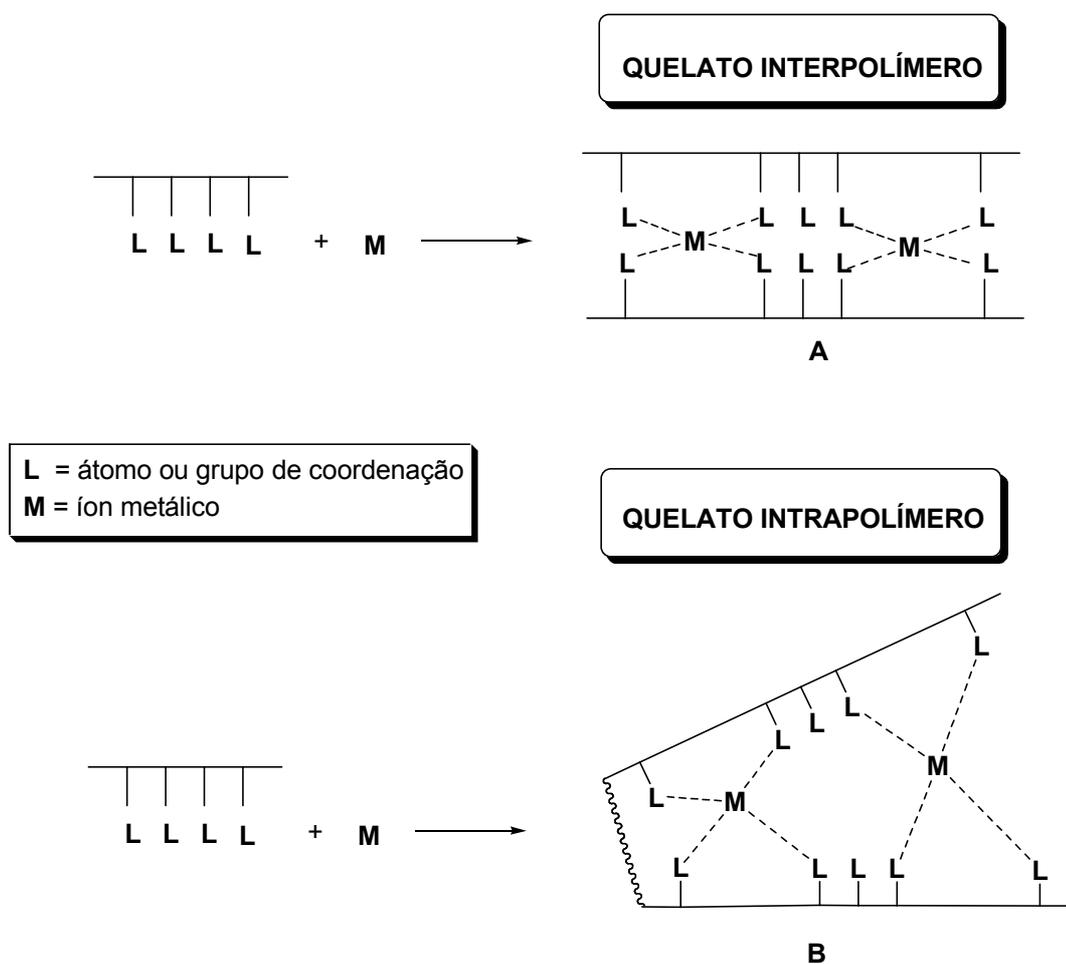


Figura 8 - Quelatos intrapolímero e interpolímero

A estrutura de coordenação deste tipo de complexo polímero-metal não é clara e muitas vezes é difícil distinguir entre pontes inter e intra-molecular. Desta forma a correlação entre propriedades macroscópicas e a natureza da complexação torna-se muito difícil. O complexo metal/Intra-polímero é solúvel, por vezes, enquanto complexo metal/inter-polímero resulta na precipitação de complexos

polímero-metal lineares exemplificado pelo poli(ácido acrílico)-Cu II (Tsuchida et al., 1974).

#### 1.1.4. Complexação de ligantes multidentados com um metal

Polímeros de coordenação têm sido usados já há bastante tempo, embora o reconhecimento de tal emprego tenha sido somente compreendido nas últimas décadas. Por exemplo, o curtimento de couro depende da coordenação de íons metálicos com as proteínas que compõem a pele. Estes complexos de proteínas-íon metálicos resistem a ataques bacterianos, e as intempéries o que não acontece nas peles de animais não-curtidas. Metais ligados a outros polímeros naturais, incluindo proteínas, afetam várias interações enzimáticas e membrana (Vallee et al., 1978).

Um composto de baixo peso molecular com ligantes multifuncionais em ambas as extremidades das moléculas pode crescer dando origem a macroestruturas poliméricas na forma de rede linear. A cadeia deste tipo particular de polímero é composta de ligações coordenadas e o ligante é a unidade de ponte conforme mostra a Figura 9.

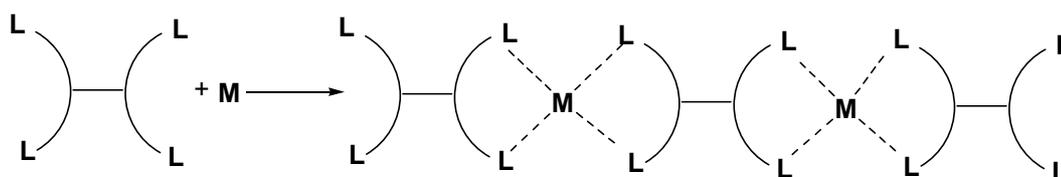


Figura 9 – Polímero de ligantes em rede linear.

Ligantes multifuncionais capazes de formar este tipo de polímero de coordenação são classificados como: polímeros coordenados lineares ou polímeros coordenados em rede.

Polímeros coordenados lineares podem ser de dois tipos. O primeiro ocorre quando a cadeia polimérica é composta de ligantes bifuncionais e íons metálicos como exemplificado pelo complexo de cobre poli(tiosemicarbazida), (Tomic et al., 1962; Donaruna et al., 1979), Figura 10.

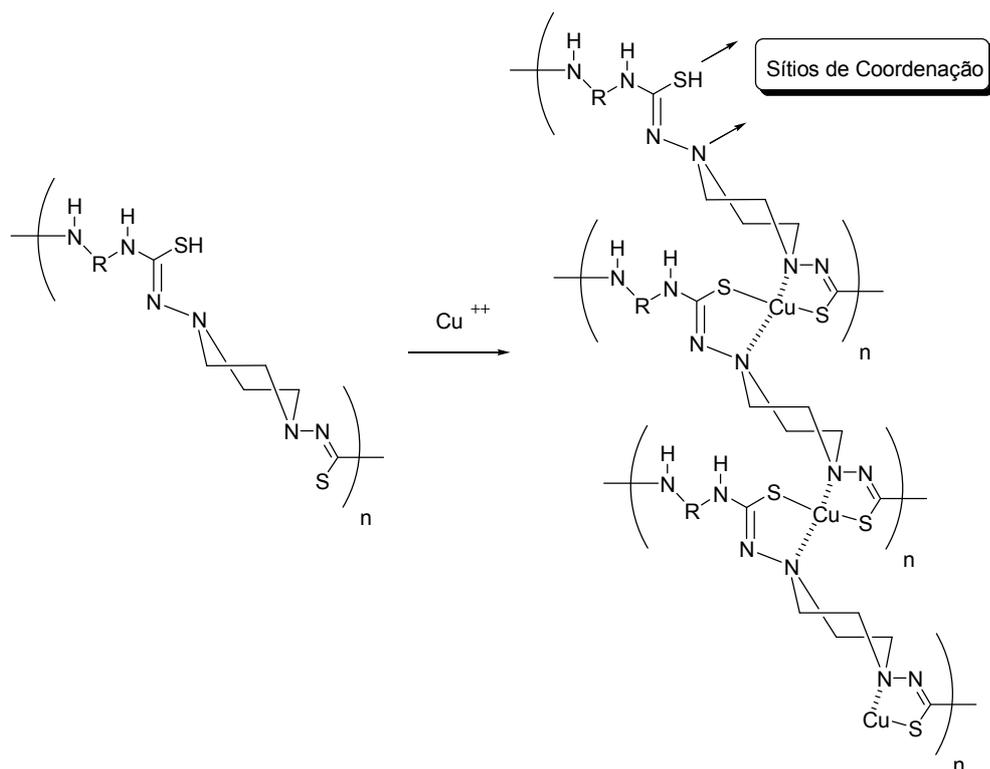


Figura 10 - Complexo de cobre poli(tiosemicarbazida)

Em um segundo caso, um composto simples ou íon pode funcionar como uma ponte iônica dando origem a uma estrutura polimérica, como no caso do complexo de cobre de poli( $\alpha$ -amino-ácidos) (Palumbo et al., 1978), Figura 11.

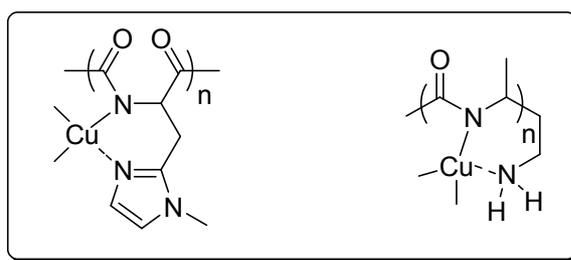


Figura 11- Complexo de cobre de poli( $\alpha$ -amino-ácidos) e derivados

Polímeros reticulados contendo metais são planos, estruturas macromoleculares em que um metal está completamente envolvido. Este tipo de complexo polímero-metal é formado através de "reação modelo" entre dois grupos funcionais do ligante, induzindo a coordenação de íons metálicos, resultando em um tipo de arranjo quelado (Figura 12).

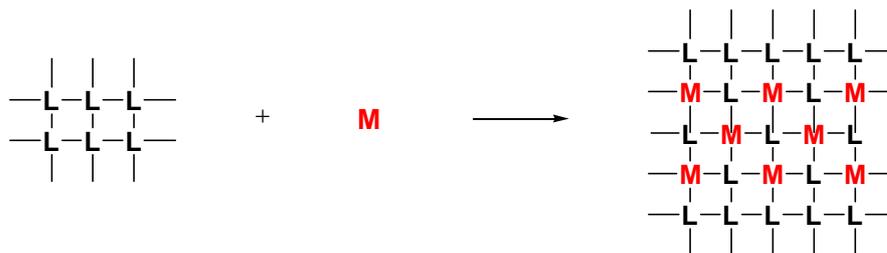


Figura 12 – Estrutura de polímeros reticulados

Complexos de poli(ftalocianato de cobre II) e poli(porfirinato de cobre II) (Figura 13) são os exemplos mais comuns deste tipo de estrutura, tendo papel destacado na bioquímica da vida.

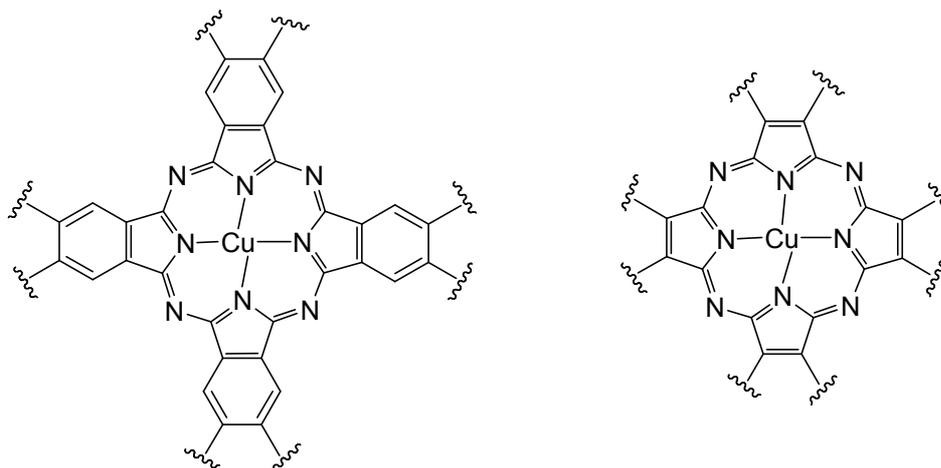


Figura 13 - Complexos de poli(ftalocianato de cobre II) e poli(porfirinato de cobre II)

O complexo de poli(ftalocianato de cobre II) é formado pela reação do dianidrido de piromelita, cloreto cúprico e uréia na presença de um catalisador à 180° C (Drinkard et al., 1959). O complexo varia do verde ao preto na sua cor e tem peso molecular na faixa de 4000 g/mol. Já o complexo de poli(porfirinato de cobre II) é formado por reação de acetilacetato de cobre II com tetracianoetileno à 200° C sob vácuo (Sharpe, 1976). Estes polímeros são de grande interesse devido à sua estabilidade térmica, propriedades elétricas e similaridades com as hemoproteínas.

### 1.1.5. Polimerização de monômeros contendo metais

Estes tipos de complexos polímero-metal são conhecidos por sua estrutura de coordenação clara. A polimerização ocorre por *via* radical ou iniciação iônica para formar um polímero de alto peso molecular (Figura 14).

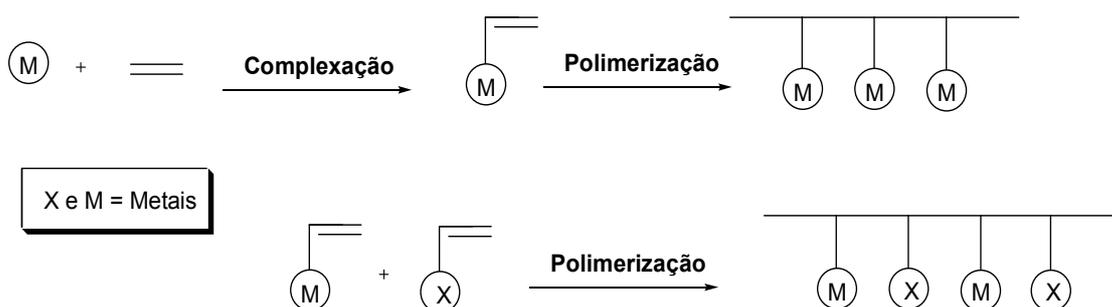


Figura 14 – Esquema de uma polimerização radicalar ou iniciação iônica

Tsuchida e colaboradores (1974) relataram a formação de polímeros contendo complexos de cobre a partir da complexação destes com a função azometina presente no monômero (Figura 15).

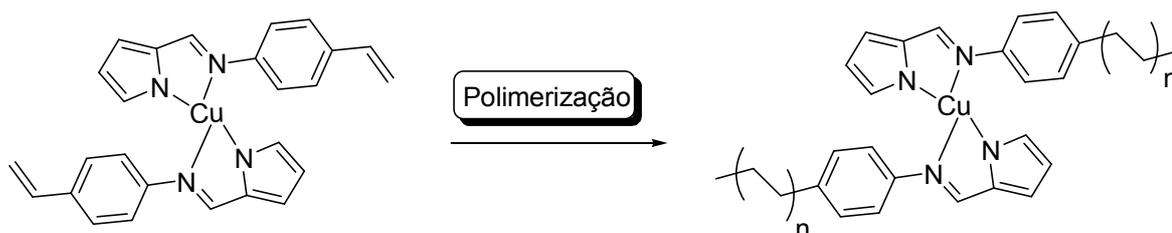


Figura 15 - Complexo de cobre com ligantes de azometina contendo grupo vinil

Metacrilatos podem coordenar com complexos de amin-cobalto III para formar perclorato de metacrilato-pentamin-cobalto III e perclorato cis-dimetacrilato-tetramin-cobalto III (Figura 16). Homo e co-polimerização desses complexos polímero-metal com ácido metacrílico foram realizadas utilizando iniciadores redox (Osada, 1975).

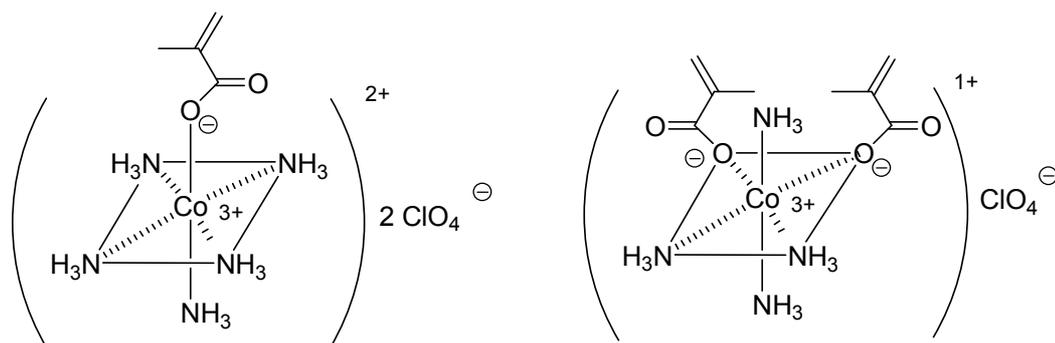


Figura 16 – Complexos de amin-cobalto III coordenados com metacrilatos

#### 1.1.6. Alguns exemplos de polímeros quelantes

Entre as primeiras resinas quelantes a serem estudadas foram as análogas do EDTA, como, Dowex A-1, Chelex-100 e Chelex-20. Estas resinas continuaram a ser úteis em uma ampla variedade de sistemas. Alguns dos metais extraídos da água do mar e outros sistemas com Chelex-100 e Dowex A-1 estão listadas na Tabela 1.

Kaczvinsky e colaboradores (1985) descreveram a síntese de polímeros porosos fenol-formaldeído, contendo ácido iminodiacético. A porosidade foi introduzida pela adição de um material sólido finamente dividido, que era insolúvel nas condições de reação e foi removido por dissolução após completada a polimerização. Sílica gel, carbonatos e vários outros sais foram utilizados como modelos.

Resinas contendo diferentes fenóis foram sintetizados e sua eficácia para a remoção de céσιο e estrôncio radioativos de soluções alcalinas concentradas de sal sódico foram analisadas.

Uma resina quelante de poli( $\beta$ -dicetona), solúvel em água, foi preparada pela oxidação controlada de poli(álcool vinílico) (PVAI) com ácido crômico. O polímero forma complexos estáveis com cátions divalentes e trivalentes, tais como Co II, Cu II, Mn II, Ni II, Fe II, Au III e UO<sub>2</sub> II e remove-los completamente de soluções aquosas diluídas. Os íons podem ser recuperados quantitativamente do complexo resina por

eluição com solução aquosa ácida diluída e afirma-se que a resina foi reutilizável (Marmor & Kidane, 1978).

Sugii e Ogawa (1979) sintetizaram uma resina quelante de poliestireno macrorreticular com oxima e grupos funcionais da dietilamina (Figura 17). A resina é estável em soluções ácidas e alcalinas.

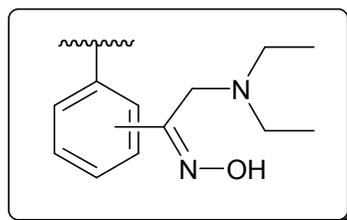


Figura 17 – Estrutura da resina quelante derivadas de poliestireno

Kaliyappan e colaboradores (1979) estudaram a capacidade de formação de complexos de íons metálicos bivalentes similar a resina formol-formaldeído derivada do 2-hidróxi-4(metil)acrilóiloxiacetofenona.

## 1.2. Estrutura e reatividade

Apesar de muitas intensas as investigações em complexos polímero-metal que têm sido relatadas, a maioria destes complexos são difíceis de serem discutidos quantitativamente devido a não uniformidade da sua estrutura. Esses compostos incluem não só os complexos de macromoléculas, mas também o complexo de metal estruturalmente instável. Informações detalhadas podem ser obtidas sobre as propriedades dos complexos polímero-metal, especialmente sobre a reatividade e atividade catalítica, para elucidar sua estrutura. Um complexo de polímero-metal com uma estrutura uniforme pode ser definido como se segue:

- A estrutura dentro da esfera de coordenação é uniforme, ou seja, as espécies e a composição do ligante e sua configuração são idênticas em qualquer unidade complexa existente no complexo polímero-metal.
- A estrutura primária do polímero ligante é conhecida.

Se a estrutura dentro da esfera de coordenação é idêntica, em um complexo de polímero-metal e um complexo de monômeros, sua reatividade deve ser a mesma, embora o complexo esteja ligado a uma cadeia polimérica. No entanto, é evidente que a reação às vezes é fortemente afetada pelo ligante de polímero que existe fora da esfera de coordenação e circunda o complexo metal. O efeito dos polímeros ligantes pode ser explicado em termos de dois fatores:

- O efeito estérico, que é determinada pela conformação e densidade da cadeia polímero ligante;
- Sua topologia é constituída por um domínio do polímero ligante.

Assim, é possível preparar complexos de polímero-metal com aplicações finais diferentes, variando o uso da cadeia polimérica, a natureza do ligante e os íons metálicos (Kantipuly et al., 1990).

### 1.3. Complexos de polímero-metal

Polímeros contendo metal como parte de um dente ou grupo substituinte pode ser formado quando um complexo que possui ligantes funcionalizados sofrerem polimerização. Os complexos mais estudados são vinil metaloceno e seus derivados, formado através da polimerização radicalar do monômero vinil contendo os íons metálicos de transição (Pttman, 1977). Figura 18.



Figura 18 – Monômeros complexos de vinil-metalocenos de rutênio e ferro

A polimerização radicalar do complexo de cobre com ligante azometina que contém o grupo vinil foi relatada por Tomono & Tsuchida (1974). Nishikawa e Yanada (1964) sintetizaram compostos de organocobalto contendo grupos de vinil (Figura 19), que não puderam ser homopolimerizados. No entanto, eles foram copolimerizados com estireno. As reações e foto decomposição destes polímeros também foram estudados e comparados com os dos complexos monoméricos de organocobalto e vitamina B<sub>12</sub>.

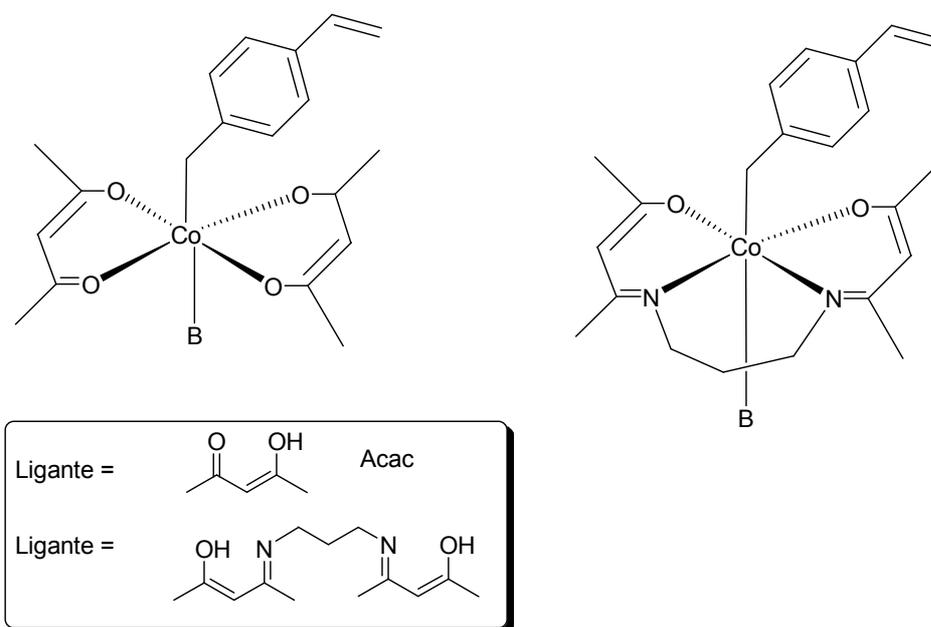


Figura 19 – Monômero de cobalto e ligante contendo a porção estireno

Uma das vantagens de incorporar metais em suportes poliméricos é exemplificado pela ampla utilização de um conjunto de complexos titanocênicos. Complexos titanocênicos solúveis possuem uma baixa atividade catalítica em reações de hidrogenação, devido à formação de dímeros. O emprego de resinas titanocênicas, com 2 % de ligação cruzada, produziu um complexo-resina que apresentou apenas 15 % de atividade catalítica em comparação com o complexo homogêneo. Em contraste os complexos com ligantes poliméricos contendo 20 % de ligação cruzada foram capazes de produzir um catalisador 60 vezes mais ativos que catalisadores homogêneos (Grubbs & Kroll, 1971).

A modificação de poliestireno-2 % divinilbenzeno com 2,2'-dipiridilamina proporcionou a formação de um sistema quelante imobilizado. Uma série de

complexos de metais de transição do polímero foram preparados e avaliados. A seletividade exclusiva para Fe III em meio orgânico foi observado na mistura de íons metálicos (Kratz & Hendricker, 1986). Gitzel e colaboradores. (1986) estudaram a reação de transferência de elétrons entre um polímero-ferro III porfirina e um polímero-manganês II porfirina (Figura 20) e relatou que as cadeias de polímero desempenham um importante papel.

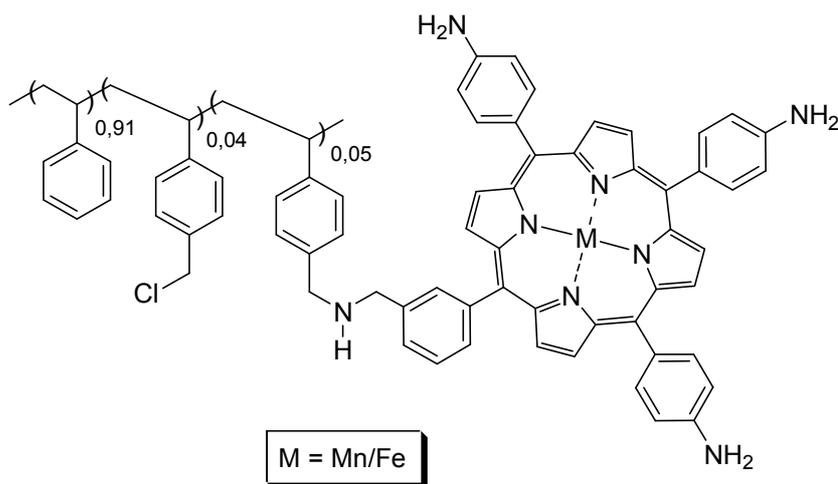


Figura 20 - Polímero-ferro III porfirina e polímero-manganês II porfirina

Complexos poliméricos de tricarbonil-cromo benzeno foram sintetizados por copolimerização radicalar de tricarbonil-cromo-benzilacrilato com estireno e por uma reação de tricarbonil cromo (dimetilamina) com ácido poli(estireno-co-ácido acrílico). Os complexos poliméricos de cromo formaram filmes transparentes e na radiação UV sob nitrogênio levaram à dinitrocromo. Uma característica predominante dos complexos poliméricos de dinitrogênio foi a sua elevada estabilidade no ar em comparação com os correspondentes de baixo peso molecular (Pittman et al., 1973). Sais de Európio e térbio de ácido metacrílico (MA) e de ácido octanóico (OCA) foram preparados e espectroscopia de fluorescência do polímero sob excitação de luz UV / visível foi investigada. A intensidade de fluorescência do íon de metal de terra rara aumentou com os teores de metais de terras raras (Bank et al., 1980).

Ganeshpure e colaboradores. (1989) relataram a epoxidação de alcenos com iodosilbenzeno catalisada por quelatos poliméricos de azometina (Base Schiff), nos quais íons metálicos, Mn II, Cr II e Fe III, foram ancorados na espinha dorsal polimérica. As atividades catalíticas dos quelatos poliméricos de azometina (Figura

21) para a epoxidação de alcenos foram comparadas utilizando estireno e norboranos como substratos. Complexos de Mn II foi superior a Cr III e Fe III

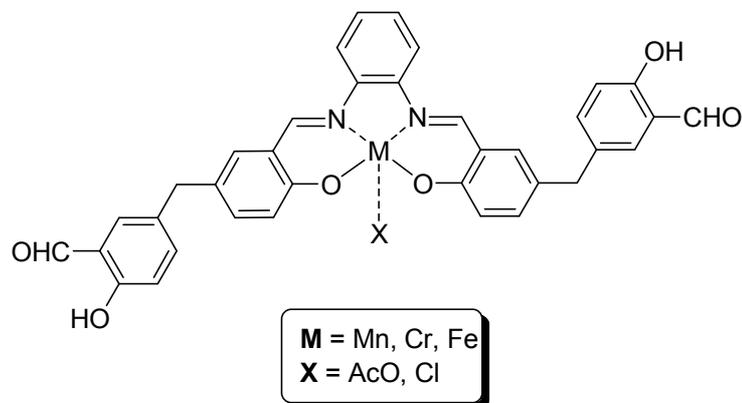


Figura 21 - Quelato polimérico de azometina

Huang e colaboradores. (1991) sintetizaram uma série de filmes quelatos metálicos de poliamida-imida com íons de metal de transição (Ag I, Cu II, Ni II e Co II) misturado com as poliamidas-imida em solução. Estes filmes quelatos metálicos de poliamida-imida foram reduzidos por vários agentes redutores e os filmes obtidos mostraram uma baixa resistividade superficial em torno de  $10^0$ - $10^1 \Omega/\text{cm}^2$ . As superfícies desses filmes condutores provaram ser metalizadas por meio de análise de raios-X. O metal aderido sobre o filme foi o responsável pela melhora de condutividade elétrica.

Basita e colaboradores (1994) relataram a síntese de resinas reagindo p-hidróxi-semicarbazona acetofenona com ácido benzóico substituído e formaldeído na presença de catalisadores ácido e base (Figura 22) e analisadas as suas propriedades de troca iônica, influência de eletrólitos na absorção de metal Cu II, Ni II, Zn II, Mg II, Mn II e Co II bem como a distribuição dos íons metálicos em diferentes pH.

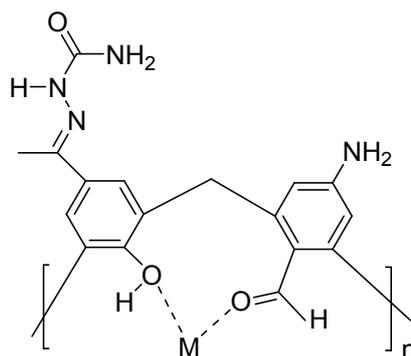


Figura 22 – Resina de p-hidróxi semicarbazona-acetofenona funcionalizada

#### 1.4. Aplicações de complexos de polímero-metal

##### 1.4.1. Seletividade iônica

As principais aplicações para os polímeros quelante baseiam-se na elevada seletividade dos materiais por íons específicos. Há muitas situações de exploração na mineração ou na poluição em que o íon nobre ou tóxico está em uma pequena parte da mistura de muitos outros íons, e se este íon pode ser recuperado especificamente, a energia e material necessários para o processo podem ser reduzidos drasticamente. Entretanto, o uso comercial em grande escala de resinas quelantes como as resinas de troca iônica simples ainda não é uma realidade, exceto em algumas áreas de tratamento de água, caso íons multivalentes sejam indesejáveis tais como Ca II e Mg II, substituí-se por íons monovalentes. Um exemplo importante dessa tecnologia é a utilização de novas células de membrana para a eletrólise de salmoura (Yeh et al., 1982). Essas células utilizam membranas íon-seletivas de ácido perfluorsulfônico (Nafion R) e ácido perfluorcarboxílico para separar as duas fases da célula de eletrólise. Para superar os efeitos da quelação em segurar fortemente nestas membranas íons monovalentes e bloquear a passagem dos íons monovalentes comercialmente importantes são usados, frequentemente, resinas quelatos do ácido iminodiacético para purificar água salgada antes da eletrólise.

Outra possível aplicação em larga escala de resinas quelantes é a remoção seletiva de metais preciosos da água do mar. Os projetos de investigação em vários países deficientes em urânio, por exemplo, Alemanha, Japão, Rússia e Reino Unido, estão investigando a recuperação de urânio da água do mar utilizando resinas quelantes (Mauritz et al., 1980). Estes incluem materiais como amidoximas, poli(ácido hidroxâmicos), e várias outras resinas experimentais. Novamente, as considerações econômicas são fundamentais, como o preço final do óxido de urânio produzido ainda 10 a 100 vezes (no melhor dos casos) dos preços mundiais. A remoção seletiva de ouro da água do mar, embora o tema de uma série de patentes é igualmente distante da realidade. No entanto, o uso de resinas quelantes para retirar ouro de soluções de mineração de cianeto ou sais de cloreto, e também soluções de resíduos da fabricação de metal precioso é mais importante. Carvão ativado ou diferentes resinas comerciais de troca-aniônica (Pan et al., 1982), são agora utilizados para recuperar ouro a partir de tais soluções. Resinas quelantes muito seletivas com estruturas de isotiouranio estão disponíveis e podem ser usados para separar os complexos aniônicos de ouro de outros íons de metais não-preciosos. Essas resinas são as Srafion (Jones & Grinstead, 1977) e Monivex (Hodgkin, 1979).

Polímeros quelantes têm muitas aplicações potenciais para a coleta seletiva e recuperação dos íons metálicos de soluções de resíduos industriais (Koster & Schmuckler, 1967). A remoção seletiva de mercúrio, utilizando resinas (Washawsky et al., 1980) com grupos tióis, é uma dessas aplicações. No entanto, em geral, as resinas comercialmente disponíveis não são muito seletivas e os poucos polímeros quelantes seletivos descobertos ainda não foram feitos nas formas físicas de grânulos, fibras, membranas, etc, que fornecerá a requerida cinética, física e, o mais importante, as propriedades econômicas necessárias para o isolamento em larga escala comercial de íons individuais. Muitos polímeros quelantes têm sido fabricados em pequena escala em formas de membranas e fibras ocas, além de resinas de troca iônica, na tentativa de obter materiais mais convenientes para a separação seletiva de íons em aplicações especiais (Agarwal et al., 1975).

### 1.4.2. Atividade catalítica

Um catalisador, por definição, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido na reação. Na catálise homogênea, os catalisadores são utilizados na solução. No entanto, catálise heterogênea, possui a vantagem na facilidade de separação dos produtos e a falta de corrosividade. Reações orgânicas são amplamente catalisadas por complexos de polímero-metal (Kantipuly, 1990). Um grupo de polímero suportado muitas vezes tem propriedades catalíticas análogas às do mesmo grupo, usado em catálise homogênea. O ciclo catalítico de um complexo de polímero-metal de uma reação catalisada (Figura 3) é ilustrado pela seguinte equação:

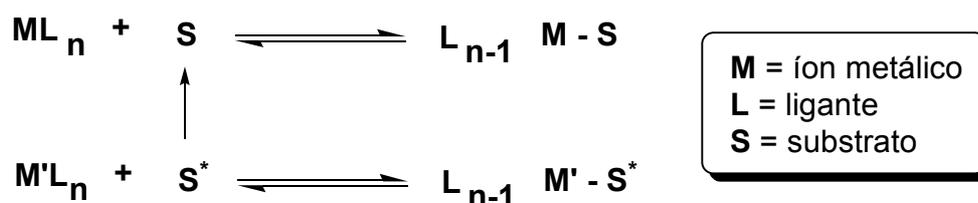


Figura 23 – Resina de p-hidróxi-semicarbazona

Na primeira etapa, o substrato coordenado de um catalisador metálico forma um complexo intermediário misto (LMS). O substrato é então ativado por íons de metal e se dissocia do catalisador. O complexo catalisador, tendo alcançado o seu objetivo, é regenerado para o complexo original. A ação catalítica de íons metálicos depende substancialmente da natureza dos ligantes no complexo intermediário misto. As atividades catalíticas dos complexos polímero-metal suportados possuem as seguintes características:

- Atividade catalítica homogênea é mantida por complexos de metais de transição ou ligados à resina.
- Economia e conveniência da catálise heterogênea é atingida.
- O ambiente estérico do catalisador é alterado e a seletividade do substrato é aumentada.

- Os sítios catalíticos podem ser separados por ligação da região rígida do suporte. Ao evitar a formação de complexos ligantes por pontes uma maior atividade catalítica é adquirida.
- Polímeros ligados a catalisadores podem ser empregados em condições comparáveis às dos catalisadores homogêneos convencionais em temperaturas abaixo de 100°C e pressões ambiente.

As resinas de troca iônica têm sido largamente utilizados como catalisadores poliméricos e reagentes em muitas aplicações comerciais. Isto é especialmente verdadeiro para resinas e membranas do forte ácido estirenosulfônico e ácido fluorossulfônico. Da mesma forma, as resinas quelantes também têm muitas aplicações. Uma revisão completa (Sawan et al., 1980) detalha o uso de polímeros quelatos como catalisadores redox e reagentes em muitas aplicações, por exemplo, a remoção do oxigênio da água. Os tipos de polímeros favorecidas neste trabalho contêm estruturas como quinonas, seja ligada a uma matriz de poliestireno ou copolimerizado com formaldeído e vários tióis contendo polímeros, com muitos metais, por exemplo, cobre, complexado com o grupo funcional. Catálise de transferência de fase utilizando polímero funcionalizado ligado a grupos funcionais é outra área de pesquisa onde os polímeros quelantes são usados. Isso se aplica especialmente ao éter de coroa e polímeros. Uma revisão (Ageishi et al., 1983) detalha o tipo de mecanismo de reação encontrada para esses sistemas. Um terceiro campo ativo de pesquisa com polímeros funcionais é seu uso na conversão de energia solar (Calmon & GOLD, 1979). Nesta área, a maioria dos trabalhos tem sido realizados com polímeros contendo íons metálicos de rutênio complexados em poliaminas aromáticas.

#### 1.4.2.1. Reações oxidativas

Reações oxidativas de compostos orgânicos com oxigênio molecular ocorrem com alta eficiência e seletividade na presença de complexos metálicos utilizados como catalisadores, (Chang, 2008). Complexos metálicos catalisam a oxidação de compostos tendo hidrogênios móveis, tais como ácido ascórbico, hidroquinona, fenol e amina, na presença de oxigênio molecular. Nesta reação de um substrato coordenado para o catalisador metálico, e então o substrato é oxidado em um elétron pelo íon metálico com maior valência. O primeiro exemplo de catálise por um complexo de polímero-metal foi relatado por Lautsch e colaboradores (1955).

A oxidação de diversos álcoois do poli( $\epsilon$ -carbобензоxi L-lisina)-Cu II foi estudado por Welch e Rase (1969). O polímero catalisador mostrou seletividade na oxidação de álcoois exceto os de estrutura de volumosa, como diisopropil e diisobutil carbinol embora admitindo alcoóis simples, tais como n-butílico, isobutílico e secbutílico. Foi sugerido a partir de estudos estruturais que a seletividade do polímero catalisador resultou da geometria altamente complexa da cadeia molecular formada por hélice e da cadeia lateral de aminoácidos em torno da coordenação de Cu II.

Lei e Wang (1993) relataram a oxidação seletiva de etilbenzeno, n-propilbenzeno e n-butilbenzeno catalisada por complexo de polímero orgânico suportado por Ru II com oxigênio ou ar, na ausência de solvente em fase heterogênea. A reação fornecida corresponde a cetona e álcool, com bom rendimento. A seletividade catalítica total de cetona e álcool variou de 98 a 100 % com os diferentes complexos de rutênio ligados a polímero de 2,2'-bipiridina. Kaliyappan e Kannan (1996) sintetizaram o complexo de poli(2-hidróxi-4-acrilóiloxi benzaldeído)-Cu II / Ni II e usou como catalisador para a oxidação de ciclohexanol a ciclohexanona com elevada conversão.

#### 1.4.2.2. Reações de hidrogenação

Uma atividade catalítica elevada foi observada para a hidrogenação de olefinas catalisada por ácido poli(ácido acrílico)-Rh II em solução homogênea. O catalisador efetua redução preferencial da ligação olefínica em caso de substratos tendo grupos funcionais adicionais, tais como dialiléter, alilaldeído e ciclohexeno-1-ona. Além disso, uma maior seletividade de substrato e sensibilidade para a dimensão do alceno também foi observado na redução acima (Hirai et al., 1974).

Grubbs e Kroll (1971) relataram a taxa de hidrogenação de olefinas com um catalisador polimérico suportado por Rh I. A taxa foi 6,25 vezes maior para ciclohexeno do que para ciclo-octeno. A seletividade do substrato foi atribuída à restrição do substrato entrar nos poros das esferas ligante e indicou que a reação ocorre principalmente no interior das partículas de resina.

Acetato de paládio ancorado em um copolímero suportado contendo grupos carboxila e piridil foi encontrado para ser altamente seletivo para a hidrogenação de dienos e alcenos. No caso dos alcenos dissubstituídos, cis-alcenos foram formados predominantemente. A perda de metal devido à lixiviação foi muito pequena nas condições empregadas (Mani et al., 1993).

#### 1.4.2.3. Hidrólises

Kaliyappan e colaboradores (1996; 1997) relatam a boa hidrólise catalítica de acetato de etila por poli(2-hidróxi-4-(metil) acrilóiloxibenzofenona. Nozawa e colaboradores (1972) descobriram que complexos enxertados simetricamente do poli(L-lisina)-Cu II exerceram catálise seletiva da hidrólise do éster de fenil alanina, enquanto que o Cu II e bis biperidil Cu II não tinha atividade catalítica. A melhoria da estabilidade do intermediário PLL-Cu II com o D-éster foi considerado responsável pela atividade da hidrólise catalítica.

Gomez e colaboradores (1982) estudaram a hidrólise de p-nitrofenilacetato espectrofotometricamente em etanol-água em 26° C e pH 8, na ausência e presença

de poli(4-vinilimidazol) e Cu II. Cinética de primeira ordem em p-nitrofenilacetato foi observada. A taxa foi aumentada pela adição de Cu II  $\approx 10^6$  M .

A hidrólise do acetato de p-nitrofenil com catalisadores, tais como poli(vinilimidazol) e poli(N-metilimidazol) foi estudada. Os parâmetros de ativação indicaram uma reação de segunda ordem com alta atividade catalítica, atribuída à ação sinérgica dos grupos de polímero. Um mecanismo de acetilação-desacetilação no sítio reativo foi proposto (Huang, 1981).

#### 1.4.2.4. Hidroformilação

Polímeros catalisadores suportados têm sido usados para reações de hidroformilação, a sequência de reações envolvendo a adição de um grupo aldeído terminal ou átomo de carbono interno de um alceno. A relação dos dois aldeídos formados era dependente do catalisador utilizado. Por exemplo, no caso dos dois catalisadores homogêneos (Figura 24), Rh (acac)(CO)<sub>2</sub> e Rh (acac)(CO) PPh<sub>3</sub>, a relação normal de aldeídos ramificados encontrados foram de 1.2:1 e 2.9:1, respectivamente.

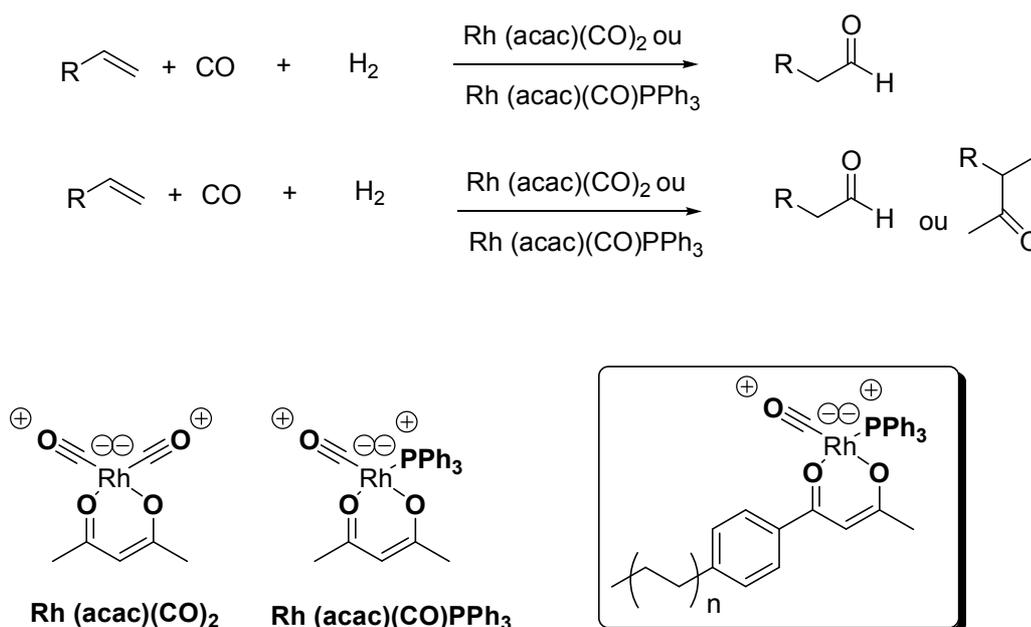


Figura 24 – Polímeros catalisadores suportados em reações de hidroformilação

Quando estes catalisadores foram ligados à matriz polimérica, o rendimento e a seletividade foram severamente alterados. A fixação do catalisador de ródio foi possível com o emprego de um polímero fosforado de natureza poliestirênica (Pittman, 1978).

Polímeros suportados com atividade catalítica, contendo ramificações do tipo fosfina enantiopuras para a preparação estereosseletiva de produtos, especialmente por hidroformilação, foram relatados por Stille, (1983). Ao trocar um metal de transição sobre o suporte de polímero reticulado, um catalisador quiral foi obtido dando produtos quirais em altos excessos enantioméricos.

#### 1.4.2.5. Polímeros naturais quelantes

Uma aplicação para polímeros quelantes normalmente não consideradas, mas de vital importância no controle da poluição, é a grande influência de polímeros quelatos naturais sobre o transporte e a função dos íons metálicos no meio ambiente (Kaliyappan & Kannan, 1996). Os ácidos húmicos e vários outros polímeros no solo e águas naturais fornecem uma lenta fonte de drenagem para muitos íons multivalentes.

## 2. OBJETIVO

Esta Dissertação faz parte de um programa desenvolvido pelo laboratório de química orgânica desta universidade visando estudar o emprego de matrizes poliméricas disponíveis comercialmente no país para o desenvolvimento de polímeros reativos capazes de atuar como catalisadores em processos químicos e bioquímicos.

### 2.1. Objetivo

O trabalho desenvolvido tem como objetivo estudar a viabilidade química do emprego de alguns grupamentos carboxilatos presentes no poli(acrilato de sódio) (PAS) na complexação simples ou polidentadas de complexos inorgânicos. O complexo aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado foi escolhido como fonte metálica devido as suas características de formar estruturas supramoleculares e por isso ser um dos complexos mais estudados em reações de deslocamento de ligantes.

### 2.2. Metodologia

A metodologia adotada nesta Dissertação de Mestrado seguiu as seguintes etapas:

- Preparação do complexo aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado a partir da reação descrita na literatura e sua caracterização por espectrometria de FTIR e UV.
- Reação química de complexação do poli(acrilato de sódio) comercial e sais sódicos de diácidos carboxílicos com o aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado.

- Caracterização do poli(acrilato de sódio) por viscosimetria e ensaios de solubilidade.
- Caracterização do polímero modificado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ultravioleta visível (UV), calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).
- Avaliação da capacidade quelante de diácidos orgânicos com o complexo aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado e a análise por UV das estruturas obtidas. A comparação dos resultados poderá servir de modelo, nos indicando a natureza da quelação envolvendo PAS e APCF.
- Comparação com a caracterização do PAS de origem.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Produtos químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados na elaboração desta Dissertação são listados a seguir:

- Poli(acrilato de sódio) - procedência: Mtrading Comércio e Importação grau de pureza: comercial, usada como recebido. Massa molar viscosimétrica média determinada: 161.000 g/mol.
- Sulfato de sódio - procedência: Reagen - Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usada como recebido.
- Ácido clorídrico - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Cloreto de sódio - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Clorofórmio - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Dimetil-sulfóxido (DMSO) – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- 1,4-Dioxano - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Etanol - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Éter etílico - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Hexano - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Hidróxido de sódio - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Metanol - procedência: Qhemis Indústrias Químicas Ltda., grau de pureza: UV/HPLC, usado como recebido.

- Oxalato de sódio – procedência: Merck S.A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Adipato de sódio – procedência: Reagen - Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usada como recebido.
- Malonato de sódio - procedência: Reagen - Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usada como recebido.
- Succinato de sódio - procedência: Reagen - Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usada como recebido.
- Glutarato de Sódio - procedência: Reagen - Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usada como recebido.

### 3.2. Equipamentos

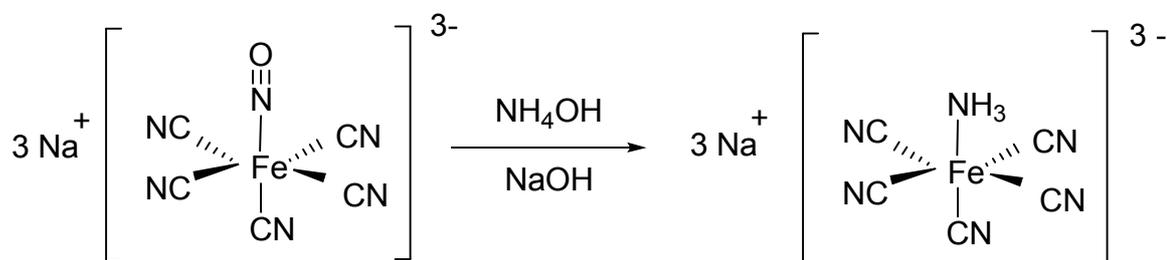
Além dos equipamentos e vidrarias tradicionais usados em laboratório, foram utilizados nesta Dissertação os seguintes aparelhos:

- Analisador termogravimétrico (TGA), TA, modelo Q50.
- Balança analítica Mettler Toledo, modelo AB 204-S.
- Balança analítica Mettler Toledo, modelo AG 204.
- Balança Marte, modelo AS2000C.
- Bomba de alto vácuo ILMLabor, Veb Labortechnik, modelo 2DS8 conectada a sistema para alto vácuo (*manifold*).
- Calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer, modelo *Pyris 1* DSC.
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo *Spectrum One*.
- Estufa Biomatic, modelo 305.
- Espectrofotômetro UV-Visível da Agilent modelo 8453 na faixa de comprimento de onda de 180 nm – 1100 nm utilizando-se cubetas de quartzo com 1,00 cm de caminho óptico.
- Misturador magnético com aquecimento Original Labinco, modelo L82.
- Misturador magnético com aquecimento Original IKA, modelo RH-KT C.
- Transformador variador de voltagem (tipo Variac) STP, modelo ATV-215M.

- Viscosímetro capilar Ubbelohde.
- Sistema de refrigeração (dedo frio), modelo SP 40 – 110 V.

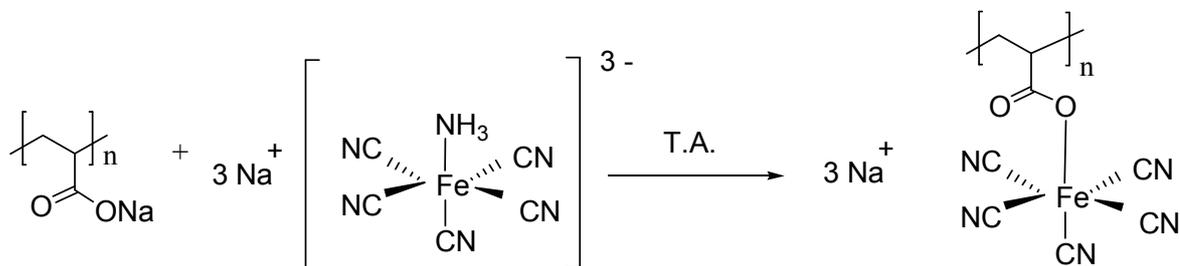
### 3.3. Procedimentos

#### 3.3.1. Reação de obtenção do complexo aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado - $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (APCF)



Em um balão de fundo redondo monotubulato de 125 mL foram dissolvidos 30 g de nitroprussiato de sódio em 120 mL de água gelada (Hyde, 1897). Borbulhou-se amônia na solução por 4 h da seguinte maneira: Em um Kitassato colocou-se pastilhas de hidróxido de sódio e gotejou-se hidróxido de amônio onde o mesmo estava ligado a um Erlenmeyer, inserido em um banho de gelo, contendo a solução de nitroprussiato, ao fim das 4 h de borbulhamento observou-se que a solução apresentou uma forte coloração marron-amarelada. Deixou-se descansar por 2 dias em temperatura abaixo de 0° C. Após esse tempo o meio reacional foi filtrado, levado ao dessecador, purificada dissolvendo-se o sólido em água e adicionando-se etanol até total precipitação. O sólido obtido foi filtrado e seco, e novamente levado ao dessecador.

### 3.3.2. Obtenção do complexo polímero-metal – poli(acrilato de sódio) com aminopentacianoferrato de sódio tri-hidratado (PAS-APCF)



Em um balão de fundo redondo monotubulato de 125 mL foram dissolvidos 1,6 mmol do complexo aminopentacianoferrato de sódio tri-hidratado em 50 mL de água obtendo-se uma solução amarelada. Em seguida, foram adicionados 0,1398 g do poli(acrilato de sódio) (PAS), obtendo-se uma solução alaranjada, que foi deixada sob agitação magnética durante 0,5 h, 2 h e 48 h à temperatura ambiente.

Após 48 h de agitação, foi retirada mais uma alíquota concentrada do meio reacional para um espectro de UV. Em seguida, foi realizada uma diluição 1:1 em água de mais uma alíquota do meio reacional.

### 3.3.3. Obtenção do complexo polímero-metal – poli(acrilato de sódio) com aminopentacianoferrato de sódio tri-hidratado e isolamento com metanol

Em um balão de fundo redondo monotubulato de 125 mL foram dissolvidos 1,6 mmol do complexo aminopentacianoferrato de sódio tri-hidratado em 50 mL de água obtendo-se uma solução amarelada. Em seguida, foram adicionados 0,1398 g do poli(acrilato de sódio) (PAS), obtendo-se uma solução alaranjada, que foi deixada sob agitação magnética durante 10 min e à temperatura ambiente. Em seguida foram adicionados 80 mL de metanol obtendo-se uma solução de coloração vermelha e formação de um sólido viscoso e elástico amarelado. Antes dos 10 min de reação foi retirada uma alíquota dessa solução e diluída 1:1 em água para análise de UV. A solução foi filtrada para isolamento do sólido gelatinoso em funil de buchner. O resíduo sólido gelatinoso foi levado ao alto vácuo por 3 h obtendo-se uma massa de 235 mg. Uma alíquota dessa massa foi levada ao FTIR. O sólido

escuro viscoso e elástico restante foi redissolvido em 50 mL de água à temperatura ambiente obtendo-se uma solução de cor castanha e levada ao UV.

#### 3.3.4. Obtenção e preparação dos complexos com sais sódicos de ácidos dicarboxílicos e aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado

##### 3.3.4.1. Obtenção do complexo oxalato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado

Foram misturados 1 mL de solução contendo 0,002 mmol de oxalato de sódio em água com 2 mL de uma solução de aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado preparada anteriormente dissolvendo-se 1,6 mmol em 50 mL de água destilada.

##### 3.3.4.2 Obtenção do complexo malonato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado

Foram misturados 1 mL de solução contendo 0,002 mmol de malonato de sódio com 2 mL de uma solução de aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado preparada anteriormente dissolvendo-se 1,6 mmol em 50 mL de água destilada.

##### 3.3.4.3. Obtenção do complexo succinato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado

Foram misturados 1 mL de solução contendo 0,002 mmol de succinato de sódio com 2 mL de uma solução de aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado preparada anteriormente dissolvendo-se 1,6 mmol em 50 mL de água destilada.

#### 3.3.4.4. Obtenção do complexo glutarato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado

Foram misturados 1 mL de solução contendo 0,002 mmol de glutarato de sódio com 2 mL de uma solução de aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado preparada anteriormente dissolvendo-se 1,6 mmol em 50 mL de água destilada.

#### 3.3.4.5. Obtenção do complexo adipato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado

Foram misturados 1 mL de solução contendo 0,002 mmol de adipato de sódio com 2 mL de uma solução de aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado preparada anteriormente dissolvendo-se 1,6 mmol em 50 mL de água destilada.

#### 3.3.4.6. Obtenção do complexo acetato de sódio com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado

Foram misturados 1 mL de solução contendo 0,002 mmol de acetato de sódio com 2 mL de uma solução de aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado preparada anteriormente dissolvendo-se 1,6 mmol em 50 mL de água destilada.

### 3.3.5. Caracterização dos complexos polímero-metal – poli(acrilato de sódio) com aminpentacianoferrato de sódio tri-hidratado

#### 3.3.5.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. O princípio fundamental do método é baseado na variação da quantidade de energia, detectado pelo aparelho quando essa passa por uma amostra, cobrindo a faixa de número de ondas de 400 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ .

Embora o espectro de absorção no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura molecular. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção de informações estruturais úteis. Quando as radiações de infravermelho atingem a amostra, ocorrem movimentos vibracionais e rotacionais em determinada porção da estrutura molecular. Esses movimentos fazem com que absorvam energia, e a queda na quantidade de energia transmitida gera uma curva, representada pela percentagem de transmitância (%T) *versus* número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Assim, cada declínio da transmitância em dado número de onda representa as vibrações de determinado grupamento molecular (Silverstein et al., 2007).

O polímero-metal obtido, o complexo aminpentacianoferrato de sódio e o poli(acrilato de sódio) foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se um espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR) com ATR, modelo Perkin Elmer *Spectrum One* FTIR. A amostra, sólida, foi posicionada sobre um cristal (cristal ATR) opticamente denso com alto índice de refração sob pressão constante.

As análises de FTIR foram realizadas nas seguintes condições:

- Tipo de análise: ATR.
- Resolução: 4,0  $\text{cm}^{-1}$ .
- Acumulação: 4.
- Tipo de feixe: normal.

- Detector: Mir TGS.

### 3.3.5.2. Calorimetria diferencial de varredura

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base das técnicas conhecidas como análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

DSC mede as mudanças de energia calorífica em uma substância quando a mesma é submetida a um programa pré-determinado de temperatura. É possível detectar e medir transições físicas e reações químicas que são acompanhadas de variação na energia calorífica.

Três tipos de transformações podem ser observados:

*Transições de primeira ordem:* ⇒ Fusão: Processo endotérmico

⇒ Cristalização: Processo exotérmico

*Transições de segunda ordem:* ⇒ Transições vítreas

O comportamento térmico do polímero-metal foi avaliado utilizando um calorímetro diferencial de varredura da Perkin Elmer, modelo *Pyris 1* DSC, que permite avaliar a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e as entalpias envolvidas na fusão cristalina ( $\Delta H_f$ ).

As análises de DSC foram realizadas nas seguintes condições:

- Atmosfera: nitrogênio.
- Temperatura inicial: 80°C.
- Temperatura final: 300°C.
- Velocidade de aquecimento: 10°C/min.

### 3.3.5.3. Análise termogravimétrica

A termogravimetria ou análise termogravimétrica é um ramo da análise térmica que examina mudanças na massa de uma amostra como função da temperatura (no modo de varredura) ou como função do tempo (no modo isotérmico). O equipamento que foi utilizado para esta análise foi o analisador termogravimétrico (TGA), TA, modelo Q50. A amostra pode ser aquecida ou resfriada a uma razão de aquecimento selecionada ou pode ser mantida isotermicamente a uma temperatura fixa. Já na técnica de termogravimetria derivativa (DTG), o parâmetro medido é a variação de massa da amostra em função do tempo, que também pode ser descrito como velocidade ou taxa de variação de massa.

As análises de TGA/DTG foram realizadas nas seguintes condições:

- Atmosfera: nitrogênio.
- Temperatura inicial: 20°C.
- Temperatura final: 700°C.
- Velocidade de aquecimento: 10°C/min.

### 3.3.6. Determinação da massa molecular do PAS empregado

O polímero utilizado como matriz para reações de derivatização foi o poli(acrilato de sódio) – PAS – comercial fornecido pela MTRADING COMÉRCIO IMPORTAÇÃO, sem tratamento prévio

### 3.3.6.1. Determinação da massa molecular viscosimétrica média do PAS comercial

As interações entre um polímero e um solvente propiciam uma resistência ao escoamento laminar. Então, os tempos de escoamento de volumes iguais de uma solução diluída e do solvente podem ser medidos, segundo Lucas (2001) entre 100 e 150 s.

Como medida da interação intermolecular, usa-se frequentemente o parâmetro de solubilidade de Hildebrand,  $\delta$ , que é relacionado com a densidade de energia coesiva (CED, energia necessária para “quebrar” todos os contatos intermoleculares) de um líquido pela relação simples  $\delta = (\Delta E_i^0 / V_i)^{1/2}$ , onde  $\Delta E_i^0$  é a energia de vaporização do líquido,  $V_i$  seu volume molar e  $\Delta E_i^0 / V_i$  a densidade de energia coesiva (Van Krevelen, 2005; Delpech, 2004).

Para esse trabalho foi escolhida uma solução aquosa de hidróxido de sódio 2 M como solvente para o poli(acrilato de sódio), para a determinação da massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ), na temperatura de  $25 \pm 0.1$  °C (Lucas, 2001).

A viscosidade intrínseca é relacionada à massa molecular através da equação de Mark-Kunh-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K (M_v)^a \quad (1)$$

onde:  $[\eta]$  = viscosidade intrínseca

$K$  = constante associada ao polímero e solvente

$M_v$  = massa molecular do polímero

$a$  = constante associada ao polímero e solvente

Os valores de “ $K$ ” e “ $a$ ” para o sistema PAS e água a 25 °C, listados em *handbook* (Brandrup & Immergut, 1999), são iguais a  $42,2 \times 10^{-3}$  mL/g e 0,64, respectivamente.

### 3.3.6.2. Ensaio de solubilidade do PAS comercial

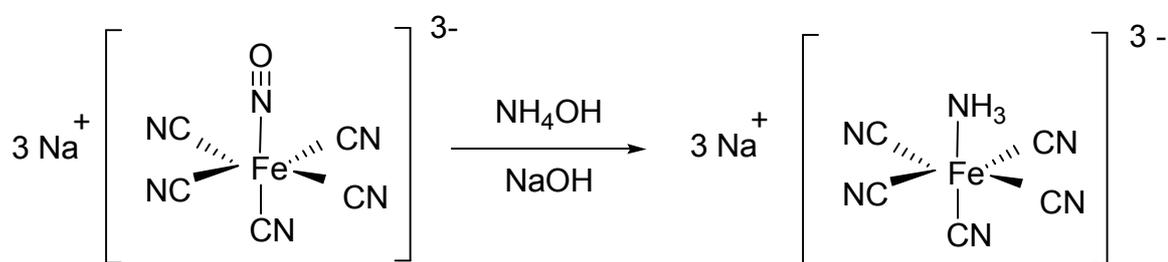
Em um tubo de ensaio, colocaram-se 2,0 mL do solvente e em seguida adicionou-se 0,1 g do polímero em pequenas porções. Depois de cada adição de solvente, agitou-se vigorosamente o tubo de ensaio (Shriner et al., 1980).

A solubilidade do polímero foi avaliada nos seguintes solventes: água, solução 2 M de hidróxido de sódio, acetato de etila, DMSO, metanol e clorofórmio.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, será descrito o conjunto de resultados experimentais colhidos ao longo da execução desta dissertação, acrescido das considerações teóricas necessárias na tentativa de racionalização dos mesmos.

### 4.1. Preparação e caracterização do complexo APCF.



O complexo aminopentacianoferrato de sódio tri-hidratado, APCF, pode ser obtido sem grandes dificuldades a partir do azul da Prússia pela reação com amônia em meio básico. O complexo precipitou na forma de um sólido amarelo e foi recristalizado em uma solução hidroetanólica. Após a secagem a temperatura ambiente em dessecador contendo  $\text{CaCl}_2$  anidro, o produto mostrou-se em condições satisfatórias para análise espectral e demais experimentos.

O APCF apresentou uma absorção na região do ultravioleta-visível com absorção máxima centrada em 405 nm (Figura 25), totalmente compatível com o cromóforo metálico descrito na literatura (Kenney, 1961). A análise espectrofotométrica na região do infravermelho foi efetuada em equipamento com transformada de Fourier, empregando ATR. O espectro apresentou sinais compatíveis com a estrutura proposta, tendo como banda mais intensa a absorção a  $2048 \text{ cm}^{-1}$  creditada à presença das nitrilas, mostradas no espectro da Figura 26.

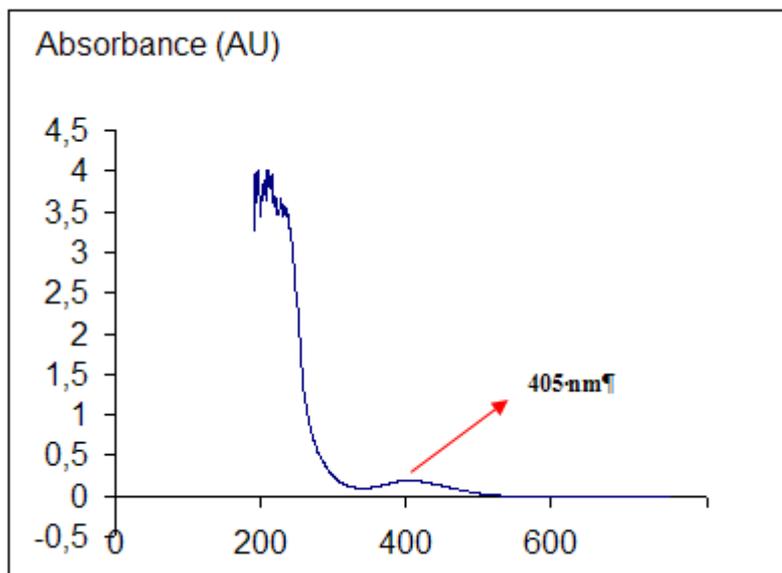


Figura 25 – Espectros de UV do complexo APCF

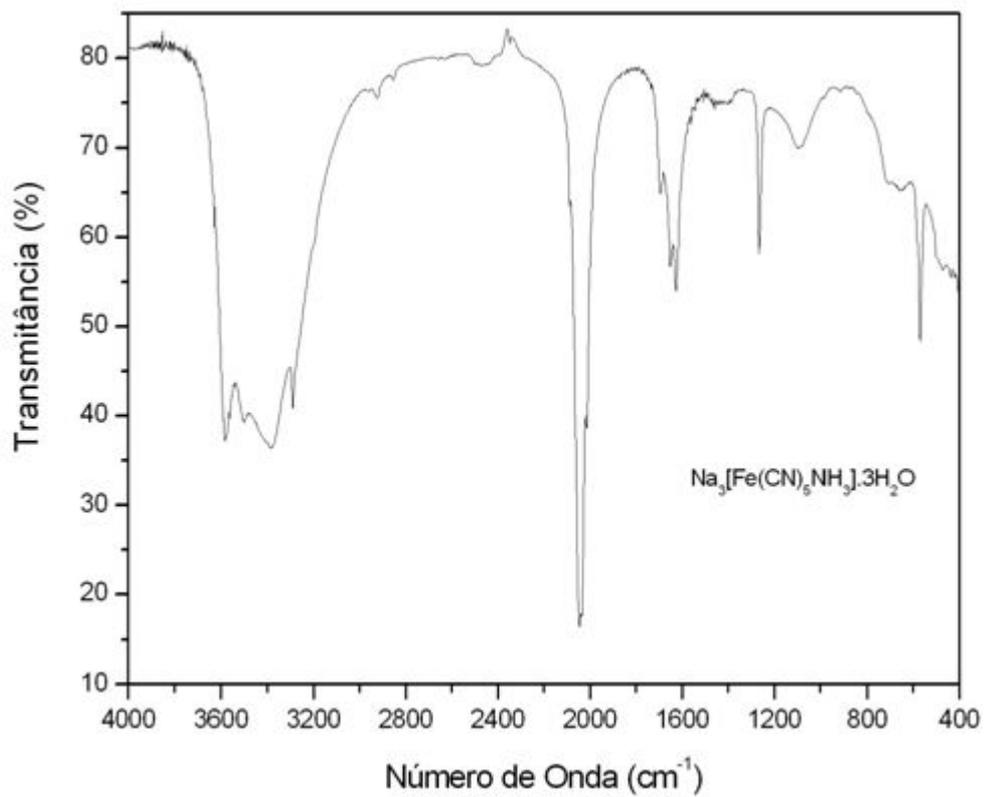


Figura 26 – Espectros de FTIR do complexo APCF

## 4.2. Caracterização do PAS comercial

Antes do início dos estudos de complexação envolvendo o APCF procurou-se certificar da natureza da matriz polimérica, uma amostra de PAS comercial fornecida por doação pela MTRADING COMÉRCIO IMPORTAÇÃO, sem laudo técnico.

Ensaio de solubilidade (Tabela 3) e a análise por FTIR confirmaram a estrutura do polímero, enquanto ensaios de viscosimetria determinaram a massa molecular média.

Tabela 3 - Ensaio de solubilidade da PAS

Solvente	PAS
Água	S
Solução 2 M de NaOH	S
Acetato de Etila	I
DMSO	I
Metanol	I
Clorofórmio	I

S: solúvel; I: insolúvel

O poli(acrilato de sódio) foi solúvel em água e solução 2 M de hidróxido de sódio como descrito na literatura (Brandrup et al., 1999).

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para a viscosidade intrínseca em relação às soluções de PAS dissolvido em solução 2 M de hidróxido de sódio.

Tabela 4. Valores das grandezas viscosimétricas para o PAS

Solução	Concentração g/dL	Tempo de Escoamento(s)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$ (dL/g)
<b>mãe</b>	<b>0,05000</b>	<b>143,90</b>	<b>1,04845173</b>	<b>0,04845173</b>	<b>0,96903460</b>
<b>dil1</b>	<b>0,04167</b>	<b>142,67</b>	<b>1,03948998</b>	<b>0,03948998</b>	<b>0,94775956</b>
<b>dil2</b>	<b>0,03571</b>	<b>142,02</b>	<b>1,03475409</b>	<b>0,03475409</b>	<b>0,97311475</b>
<b>dil3</b>	<b>0,03125</b>	<b>141,17</b>	<b>1,02856102</b>	<b>0,02856102</b>	<b>0,91395264</b>
<b>dil4</b>	<b>0,02778</b>	<b>149,92</b>	<b>1,02673952</b>	<b>0,02673952</b>	<b>0,96262295</b>
<b>dil5</b>	<b>0,02500</b>	<b>139,70</b>	<b>1,01785063</b>	<b>0,01785063</b>	<b>0,71402550</b>
<b>NaOH 2M</b>		<b>137,25</b>			

A curva de viscosidade para o PAS em solução 2 M de hidróxido de sódio usado neste trabalho é mostrado na Figura 27.

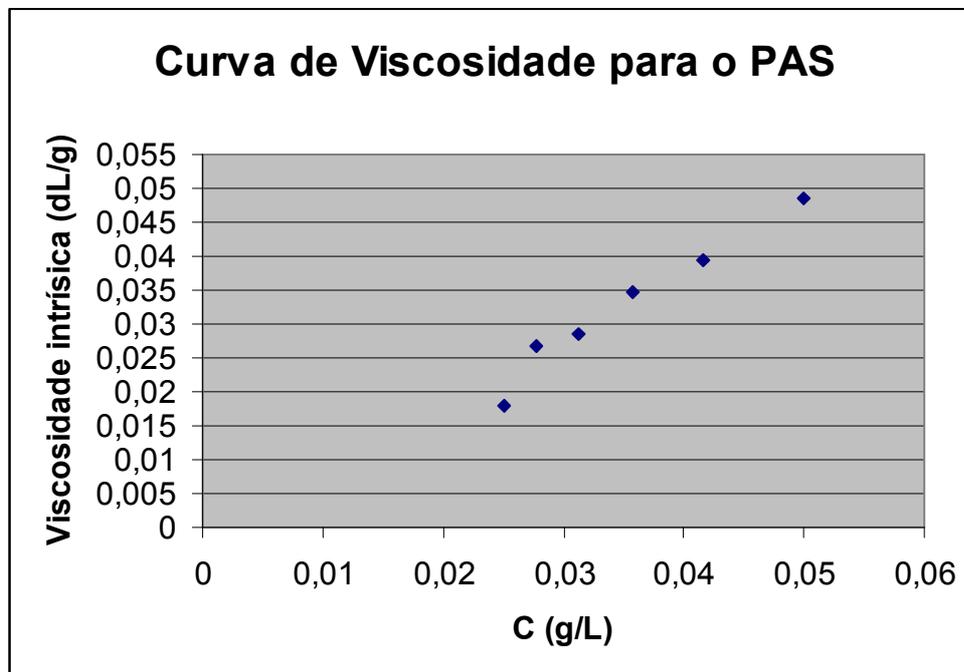


Figura 27 - Curva de viscosidade para o PAS

Empregando-se o valor da viscosidade teórica obtida do gráfico (extrapolação gráfica para concentração igual a zero) e os valores de K e a, determinou-se a massa molecular viscosimétrica média igual a 161.000 g/mol.

Um maior detalhamento da técnica e conceitos envolvidos com a viscosimetria para soluções poliméricas encontram-se no ANEXO A

O espectro de FTIR do PAS apresentou os sinais característicos da função carboxilato, onde é possível destacar as absorções assimétricas e simétricas em  $1549\text{ cm}^{-1}$  e  $1403\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, (Grabowska & Holtzer, 2009). Uma pequena banda em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$  esta relacionada a deformações axiais do oscilador C-OH, Figura 28.

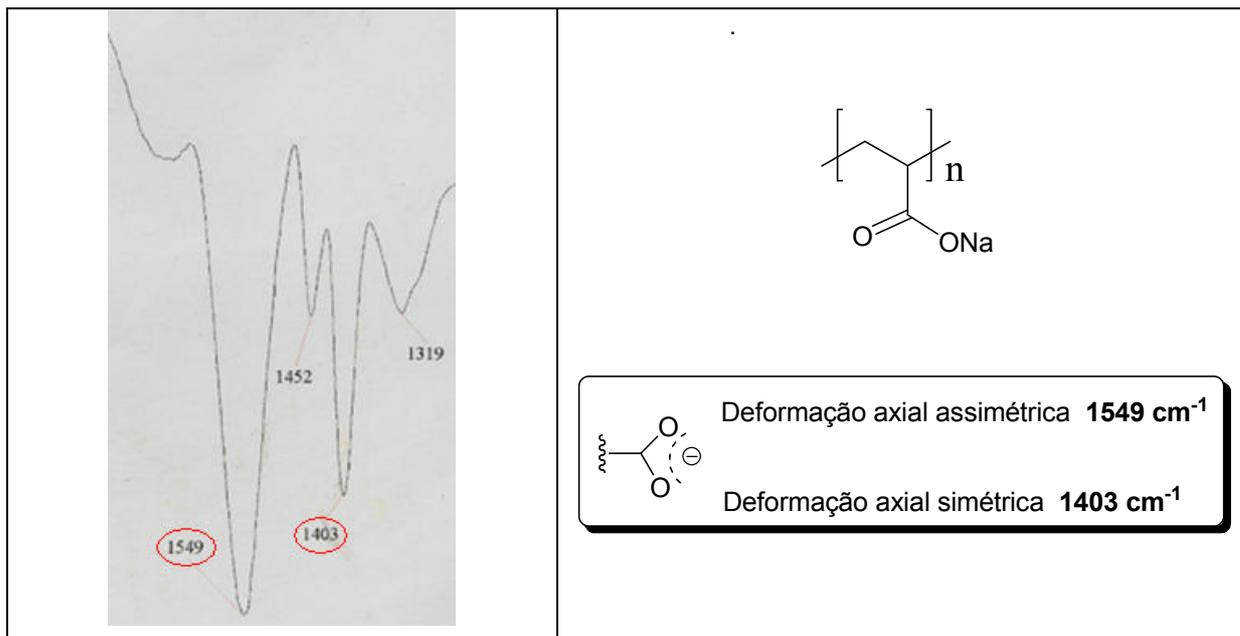


Figura 28 – Detalhamento do espectros de FTIR do PAS

#### 4.3. Reações de complexação do PAS comercial e o APCF

Os experimentos de complexação foram iniciados com a adição do PAS a soluções aquosas prontamente preparadas do APCF. Estas soluções aquosas a 0,032 M foram preparadas pela dissolução de 523 mg do complexo em 50 mL de água deionizada. A solução amarelo intensa do PAS foram adicionados 139 mg do polímero, caracterizando uma relação de 4:1 em massa polímero/complexo.

Foi possível observar a imediata dissolução do polímero e uma mudança da coloração da solução para o alaranjado, Figura 29. É importante salientar que a dissolução do polímero em água exigia longos períodos sob agitação enquanto que na solução do complexo esta se dá imediatamente, indicando algum novo tipo de interação.

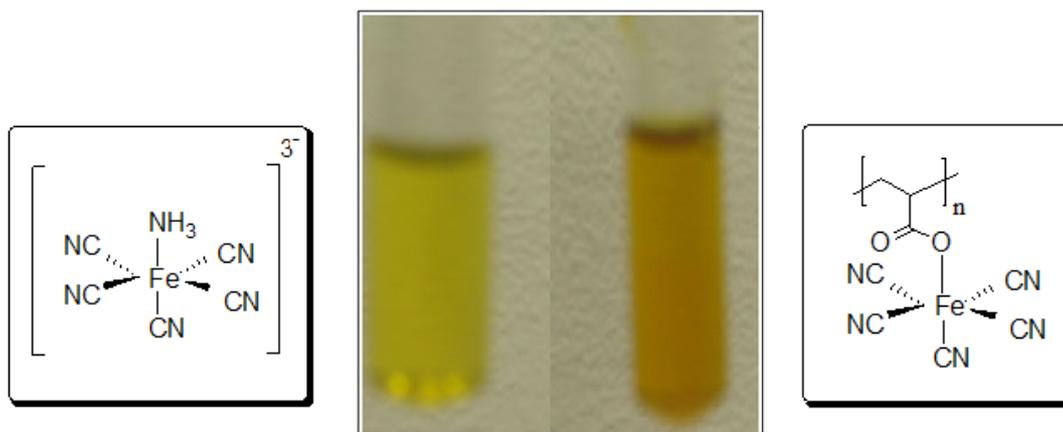


Figura 29 – Soluções aquosas de APCF e o complexo PAS-APCF

A solução do complexo PAS-APCF em água apresentou alterações no seu espectro de UV, onde foi observado um desvio pro azul, hipsocrômico, com o máximo de absorção agora centrado em 398 nm, Figura 30. Também observamos um aumento na intensidade da absorção, efeito hipercrômico, que caracteriza inequivocamente a mudança na natureza do cromóforo.

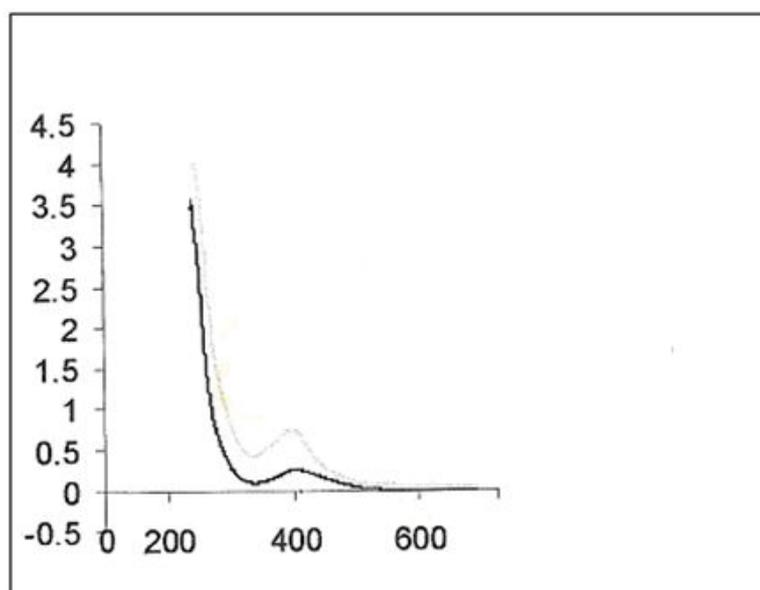


Figura 30 – Espectros de UV de soluções aquosas de APCF e PAS-APCF

A mistura reacional foi deixada em repouso, à temperatura ambiente, por um período de 24 h até a formação de um precipitado amarelo indicando, provavelmente, a dissociação do complexo-metal da solução.

A fim de avaliar a estabilidade do complexo em solução em períodos mais curtos que as 24 h detectadas para a precipitação, foram retiradas alíquotas em períodos de 0,5; 2 e 48 h, neste último após a filtração do precipitado. Essas amostras foram imediatamente analisadas por UV e seus resultados. As amostras colhidas com até 30 min de reação não mostraram mudanças significativas nas absorções, e os resultados das com 2 h encontram-se sumarizados na Figura 31. É possível observar um pequeno deslocamento do máximo de absorção da solução para 396 nm e um efeito hipercrômico significativo. Um pequeno escurecimento da solução também foi detectado.

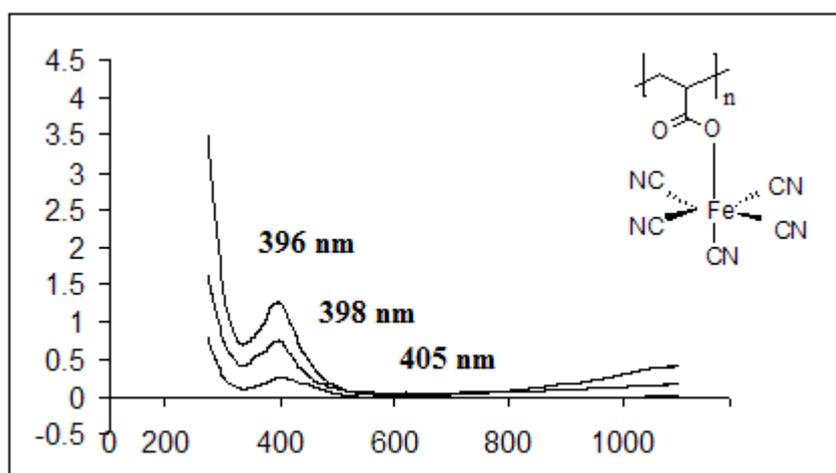


Figura 31 - Espectros de UV de soluções aquosas de Apcf e PAS-Apcf

O experimento foi repetido utilizando uma massa quatro vezes maior, entretanto, mantendo-se a proporção de 4:1 na relação entre polímero e complexo. Após 1 h sob agitação magnética à temperatura ambiente, foi possível observar no meio reacional um aumento na viscosidade, sendo, portanto necessário a adição de mais 50 mL de água, Figura 32.

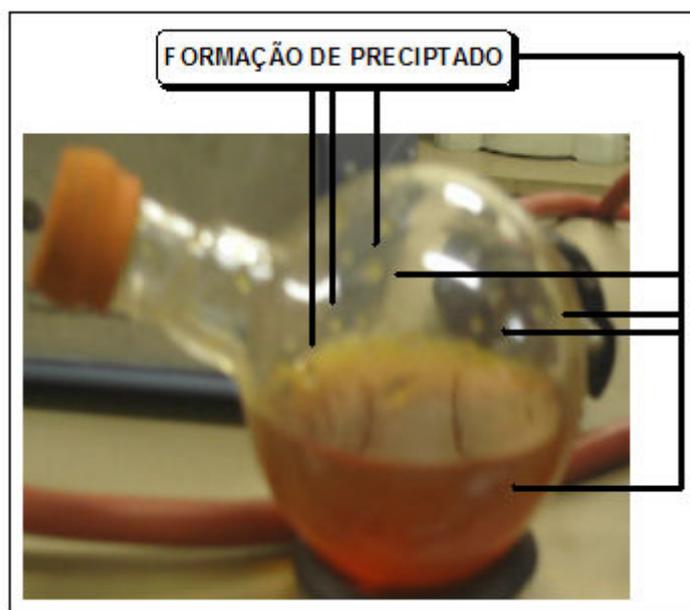


Figura 32 – Precipitação de soluções aquosas de PAS-APCF após 48 h

Após a agitação magnética por um período de 2 h, Figura 28, é possível observar a coloração do complexo. A fim de observar a estabilidade do complexo PAS-APCF por períodos superiores a mostra foi mantida por 48 h em repouso a temperatura ambiente. Após o repouso uma alíquota do meio reacional foi submetida à UV observando-se absorções nas regiões de 364, 389 e 398 nm para a amostra concentrada, Figura 32.

Todos os resultados indicam que após 48 h podemos observar uma alteração na estrutura do complexo, caracterizada pelo aparecimento de novas bandas de absorção no UV em 364 e 389 nm. Após longos períodos de repouso, até 48 h, a solução não apresentou mais alterações significativas no UV, Figura 33.

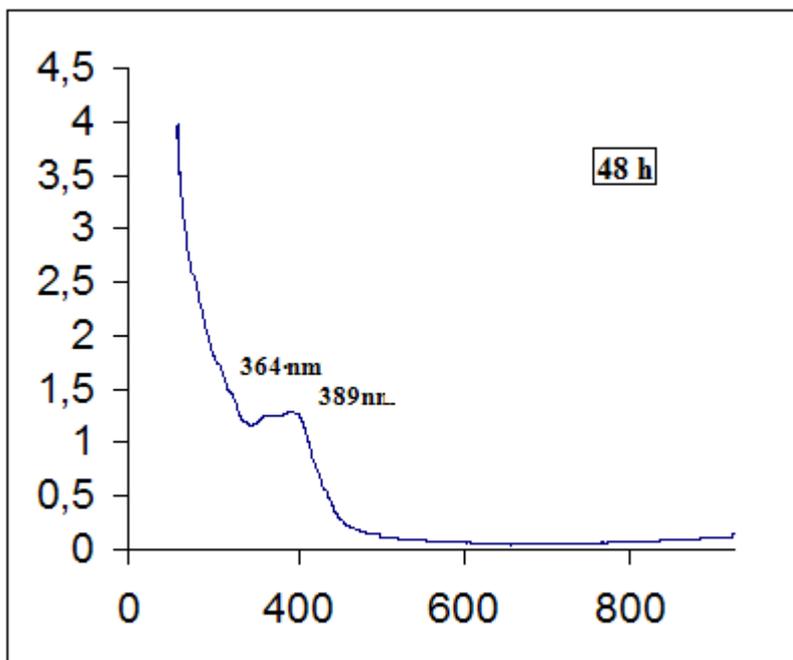


Figura 33 – Espectro de UV da mistura PAS-APCF após 48 h

Na tentativa de isolar o complexo PAS-APCF recentemente obtido o meio reacional, após 10 minutos, foi tratado com metanol. Após a formação de uma coloração vermelha podemos observar a precipitação de um sólido amarelo. Uma alíquota da solução avermelhada, antes da precipitação, foi submetida à análise por UV observando absorções nas regiões de 283 e 398 nm, Figura 34.

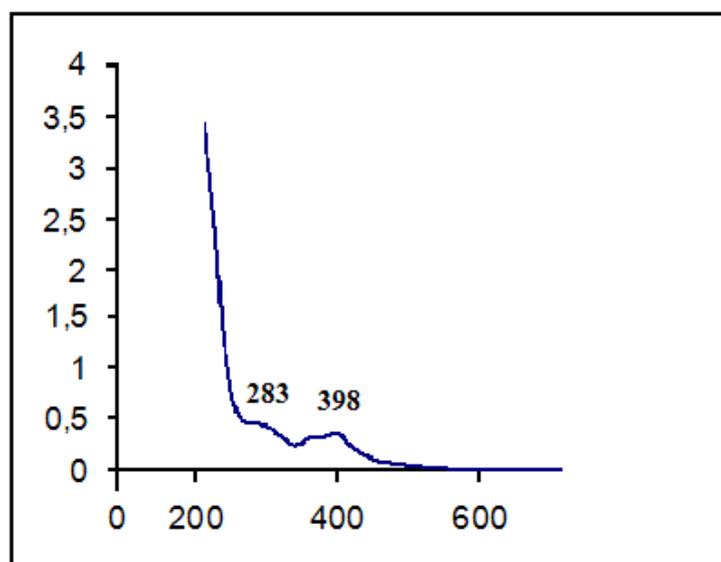


Figura 34 – Espectro de UV do PAS-APCF após 10 min isolado em MeOH

O sólido amarelo de natureza elástica obtido após filtração da mistura foi mantido sob alto vácuo por 3 horas, para remoção dos solventes (metanol e água). Após esse tratamento observou-se um escurecimento do material dando origem a um sólido muito escuro.

Com receio de uma possível decomposição ou alteração na natureza das ligações do complexo PAS-APCF, o sólido escuro foi redissolvido em água e submetido outra vez a análise por UV. A nova solução apresentou de imediato a coloração amarela típica do complexo e após agitação magnética por alguns minutos à temperatura ambiente, observou-se uma nova precipitação de um sólido amarelo, Figura 35. Os espectros de UV da solução, antes da precipitação, e da solução aquosa do sólido amarelo obtido, não apresentaram modificações significativas, mostrando-se muito semelhantes aos obtidos antes da precipitação após 48 h, confirmando a estabilidade do complexo nestas condições.

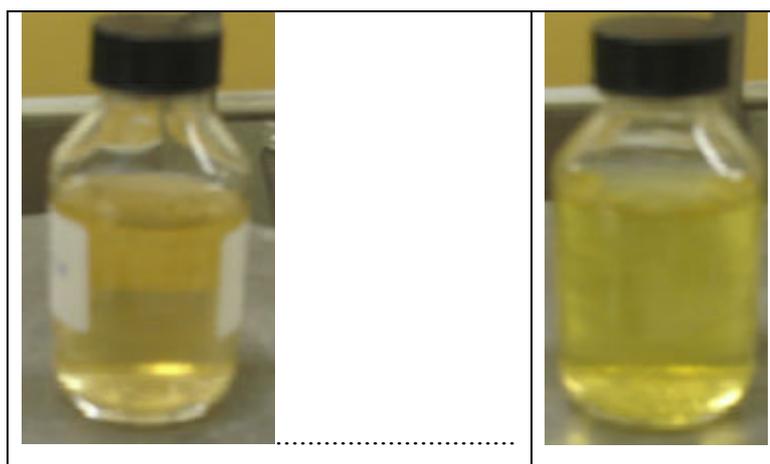


Figura 35 - Soluções de PAS-APCF redissolvidas em água

Uma alíquota do sólido escuro foi submetida ao FTIR pela técnica de ATR. A literatura associa a uma estrutura complexa monodentada, com ligantes carboxilato, a absorções na região de  $1650\text{ cm}^{-1}$  (deformação axial assimétrica C=O), enquanto para estruturas bidentadas observa-se um único tipo de oscilador para função, com oscilações assimétricas e simétricas, Figura 36.

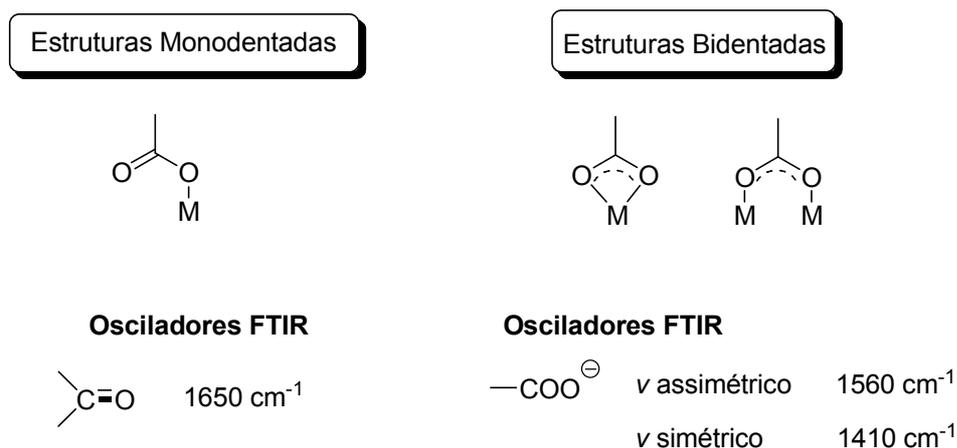


Figura 36 - Tipos de osciladores e frequências para IR de carboxilatos e complexos

Os espectros de FTIR do PAS indicaram a presença dos dois tipos de complexos, mono e bidentado, com bandas de absorção em 1651, 1549 e 1403  $\text{cm}^{-1}$ . A possível presença de interações cruzadas entre a função carboxilato de sódio e grupos ácidos carboxílicos residuais torna a análise mais complexa devido a presença de novos osciladores, Figura 37.

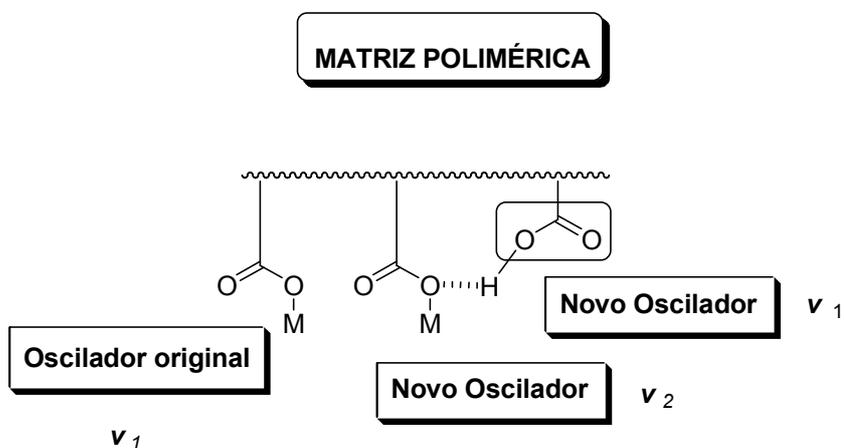


Figura 37 - Possíveis novos osciladores para carboxilatos e complexos

A análise do espectro de FTIR do complexo PAS-APCF nos permite afirmar também a existência de estruturas mono e bidentadas, de natureza levemente diferentes, em função da pequena variação na banda de absorção relativa ao estiramento assimétrico do oscilador  $\text{COO}^-$ , 1543  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 36). Um incremento

na intensidade da banda centrada em  $1651\text{ cm}^{-1}$  e outro indicativo da presença dos osciladores relativos ao complexo monodentado (Figura 36).

A presença da porção APCF no complexo polimérico também pode ser evidenciada no FTIR pela presença de uma pequena banda de absorção centrada em  $2055\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento dos grupos cianeto, como mostrado na Figura 38.

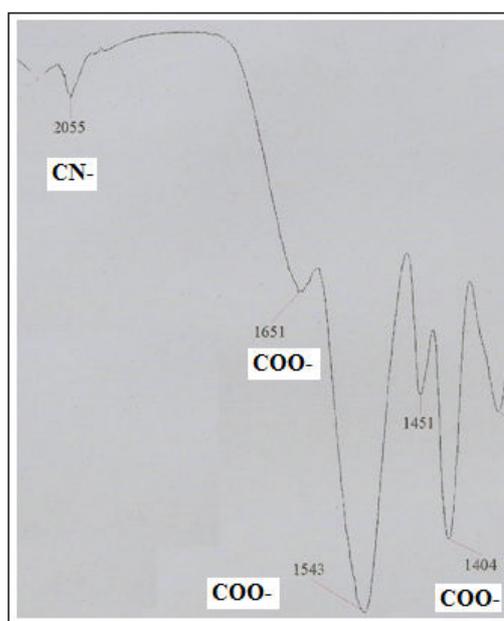


Figura 38 - Caracterização dos osciladores e frequências para o PAS-APCF

A confirmação da incorporação do complexo APCF na matriz polimérica pode ser efetuada pela análise de teor de ferro da amostra do complexo polímero-metal. A fim de evitar quaisquer erros associados a presença de ferro residual na matriz polimérica, esta também foi submetida a análise. Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela 5 e os valores descritos para o PAS-APCF foram corrigidos em relação à quantidade do metal na matriz polimérica.

Tabela 5 - Porcentagem de ferro detectada nas amostras

AMOSTRA	Fe % m/m
PAS	0,02 +/- 0,01
PAS-APCF	1,35

O percentual significativo de ferro na amostra do complexo-metal é mais uma prova contundente da complexação entre grupos carboxilatos do polieletrólito e o complexo inorgânico. As alterações no UV e FTIR, em menor escala, comprovam que o ferro presente na amostra encontra-se fortemente associado à matriz orgânica, não se tratando de um mero fenômeno de adsorção.

#### 4.4 Análise térmica dos produtos de complexação do PAS com aminopentacianoferrato de sódio tri-hidratado

A seguir é descrito, em seções separadas, os resultados de calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica.

##### 4.4.1. Calorimetria diferencial de varredura- DSC

O PAS e o PAS-APCF foram submetidos à análise por calorimetria diferencial de varredura. As Figuras 39 e 40 mostram as curvas de DSC para o polímero e complexo polímero-metal, respectivamente.

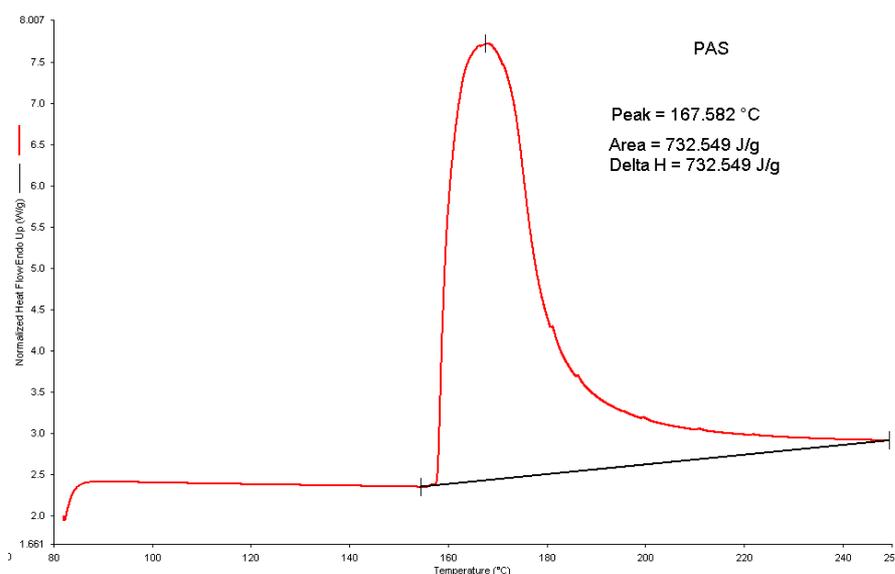


Figura 39 - Curva de DSC do PAS

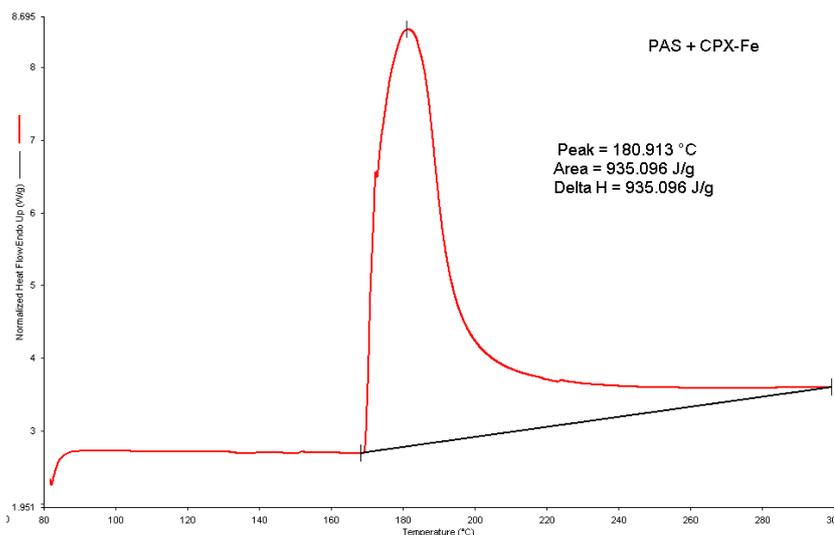


Figura 40 - Curva de DSC do complexo polímero-metal

A Tabela 6 mostra que a fixação do complexo metálico ao PAS resultou em um aumento da entalpia de fusão da amostra ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ). Esse resultado sugere que a reação de complexação faz com que o polímero tenda a se tornar mais cristalinos

Tabela 6 – Resultados de DSC do PAS e do APCF

Polímeros	$\Delta H_{\text{fusão}}$ (J/g)	$T_m$ (°C)
PAS	732	167
PAS-APCF	935	181

Ao comparar a temperatura de fusão ( $T_m$ ) do PAS com a do PAS-APCF verificou-se que ocorreu um pequeno aumento dessa temperatura, em torno de 10 °C sugerindo que a fixação do complexo metálico de ferro pode ter sido capaz de provocar essa variação em função das interações metálicas presentes no PAS-APCF. O significativo aumento na temperatura de fusão da fase cristalina, em torno de 200 °C indica aumento da cristalinidade do PAS-APCF conforme aumento do  $\Delta H$  dos cristais.

#### 4.4.2. Análise termogravimétrica- TGA

Os resultados das análises termogravimétricas (TGA) geralmente são mostrados sob a forma de gráfico em que o eixo da abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e o da ordenada, a porcentagem de ganho ou de perda de massa do material (Lucas et al., 2001). Ao sofrer degradação, o polímero que está sendo analisado perde massa originando produtos voláteis. Dessa forma, o sensor do equipamento registra essas variações de massa e ilustra tais perdas percentuais através de um gráfico em que se podem identificar pelo menos duas temperaturas consideráveis (Lucas et al., 2001). A primeira temperatura representa a menor temperatura em que se observa o início da variação de massa da amostra, que é chamado “*onset*”. A outra temperatura é a menor temperatura que indica que o processo de variação da amostra foi concluído (Lucas et al., 2001). Alguns instrumentos equipados com computador permitem acompanhar as alterações sofridas pela amostra por técnica de derivatização da curva de TGA (DTG). A curva de DTG é muito útil nos casos em que o TGA apresenta sobreposições relacionadas ao tipo de amostra e condições experimentais, fornecendo dessa forma, estágios de degradação que não seriam perceptíveis numa curva que não tivessem utilizado esse tipo de recurso (Lucas et al., 2001).

O PAS e o PAS-APCF foram analisados por TGA e DTG. As Figuras 41 e 42 mostram as análises termogravimétricas do polímero e do polímero-metal, respectivamente.

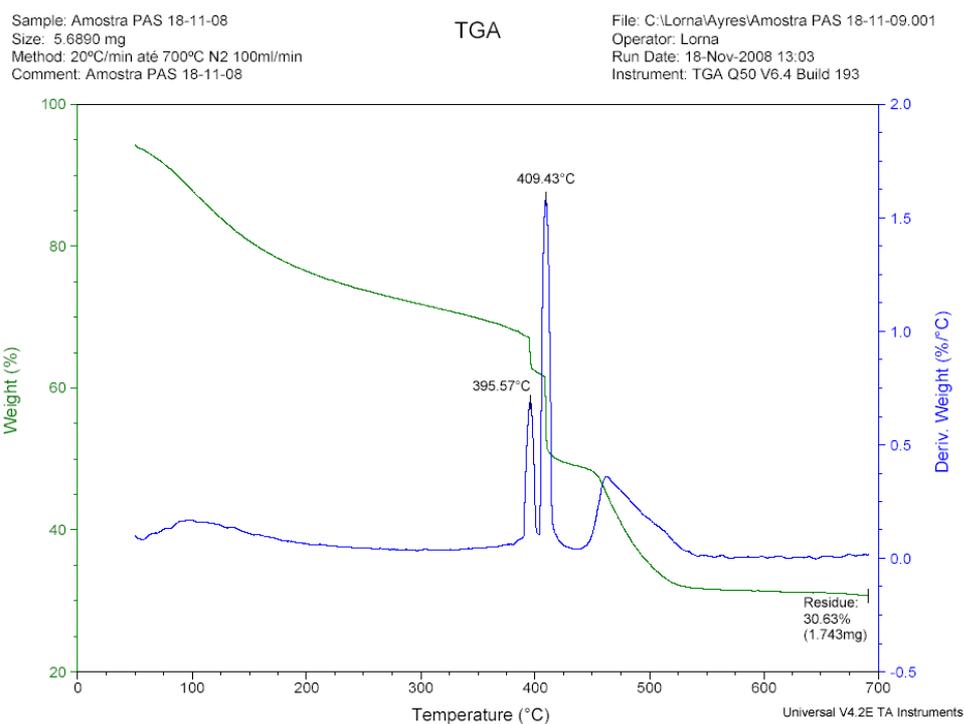


Figura 41 - Análise termogravimétrica com registros TGA e DTG do PAS

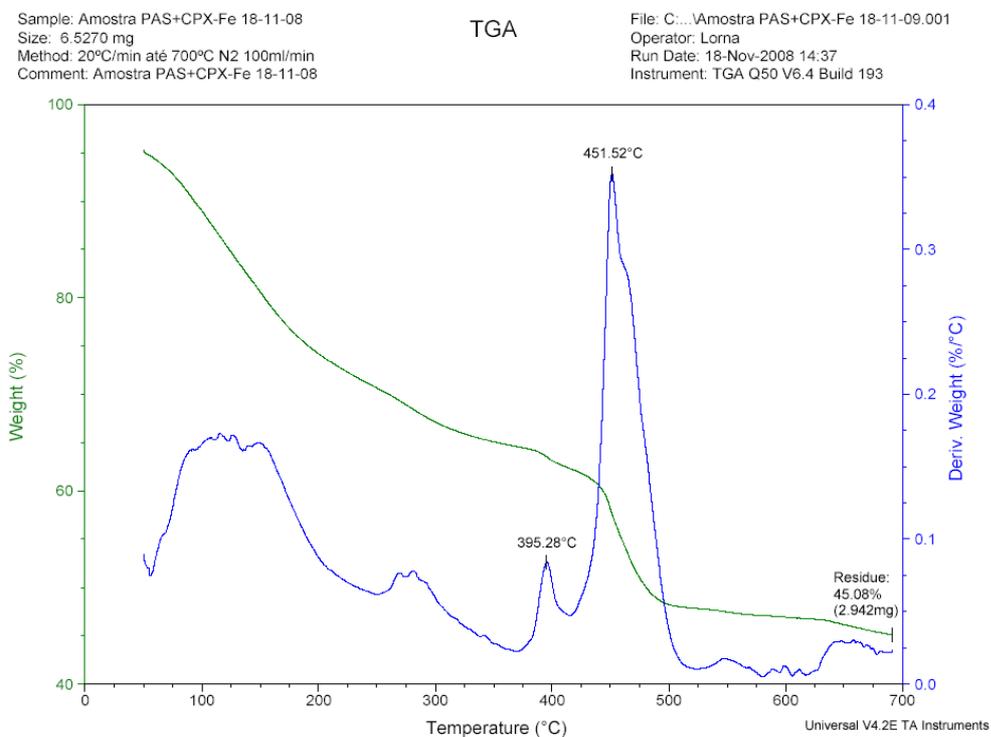


Figura 42- Análise termogravimétrica com registros TGA e DTG do PAS-APCF

Analisando-se as curvas referentes ao TGA do PAS e PAS-APCF, verificou-se que seus “onsets” foram de fácil visualização. Dois estágios, bem distintos, em diferentes temperaturas são observados. O comportamento térmico desses materiais pode ser avaliado a partir das suas curvas de DTG.

O PAS e o PAS-APCF apresentaram praticamente a mesma perda da primeira massa, próxima a 395° C. O aumento significativo da segunda temperatura (variação de aproximadamente 40° C) ratifica que as interações metálicas presentes no PAS-APCF foram as responsáveis por esse efeito sobre a matriz polimérica.

#### 4.5. Teste qualitativo de complexação entre o complexo APCF e ligantes de sais de ácidos dicarboxílicos

Vários fatores podem determinar a complexação de ligantes poliméricos, a natureza do polímero, a distância dos ligantes pendentes na cadeia polimérica e a natureza do agente complexante, Figura 43.

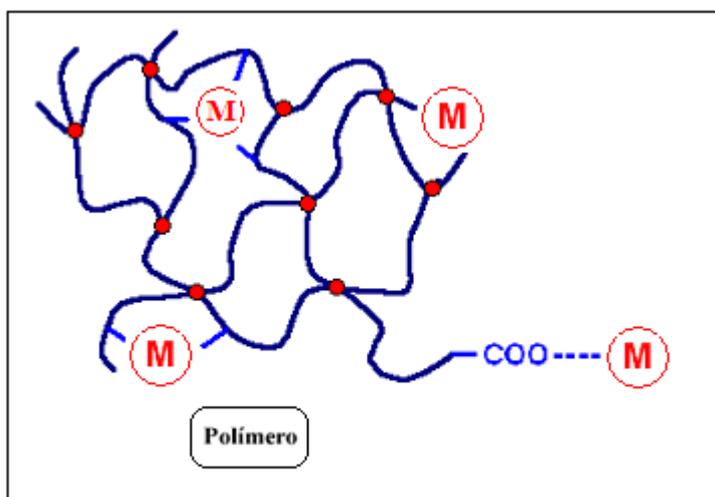


Figura 43 - Ligantes poliméricos e suas possíveis estruturas quelantes

Na busca de maiores informações sobre a natureza das espécies envolvidas no complexo PAS-APCF, mono, di ou polidentadas, foi investigado por UV o comportamento de misturas de diácidos orgânicos frente ao complexo APCF. A análise levou em consideração o resultado obtido na reação do complexo com um

ligante ácido carboxílico monodentado, acetato de sódio e os dados gerados na reação com a matriz polimérica. O comportamento apresentado no experimento modelo poderia nos dar informações sobre a natureza da quelação, mostrando tendências e propriedades comuns as estruturas geradas, Figura 44.

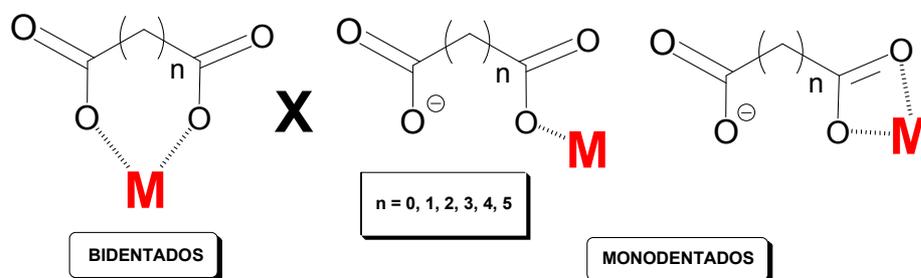


Figura 44 - Tipos de complexação com mono e dicarboxilatos

Os resultados obtidos encontram-se sumarizados na Tabela 7. O comportamento dos diácidos mostrou-se muito próximo do ligante acetato, indicando provavelmente a presença de estruturas monodentadas, onde somente uma função carboxilato está presente por unidade de complexo. Esta conjectura, no entanto somente poderá ser validada quando do isolamento e caracterização dos complexos formados.

Tabela 7. Absorção máxima no UV das reações entre diácidos e APCF

Compostos	Átomos de carbono	Máximo de absorção UV (nm)	Coloração
APCF	-	405	amarelada
PAS- APCF	-	398	alaranjada
AcO <sup>-</sup>	-	419	amarelada
Oxalato	0	405	amarelada
Malonato	1	421	amarelada
Succinato	2	421	amarelada
Glutarato	3	421	amarelada
Adipato	4	421	amarelada

## 5. CONCLUSÕES

A reação de complexação do PAS com o APCF mostrou que o polímero funcionou como um bom agente quelante. Verificou-se a realização da interação polímero-complexo através das mudanças de coloração nas soluções obtidas e variações na absorção do UV. A imediata solubilização do polímero em solução aquosa do complexo também foi um dos fatores que nos permite afirmar que houve a complexação. Constatou-se também que alterações nas absorções no UV servem como ferramentas de caracterização para a transformação desejada.

Observou-se que o complexo contendo o polímero se mostrou estável por um período de 48 h e com aumento desse período, alterações significativas nas absorções do UV foram constatadas.

O FTIR indicou a reação do complexo através da alteração na frequência do grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) e presença do grupo cianeto ( $\text{CN}^-$ ) no PAS-APCF obtido. A presença de absorções em  $1651 \text{ cm}^{-1}$  e  $2055 \text{ cm}^{-1}$  permite afirmar que existem estruturas monodentadas sem, no entanto, descartar a presença de outras formas de complexação.

Nos experimentos modelos de complexação envolvendo o emprego de sais orgânicos bidentados com o APCF não se mostraram muito conclusivos, sugerindo apenas a presença de estruturas monodentadas.

## 6. SUGESTÕES

Fundamentalmente, pode-se apresentar como sugestão a continuação deste trabalho investigativo, as seguintes questões:

- Estudar metodologias para o isolamento dos complexos com sais de diácidos e comparar a análise do UV com o polímero.
- Promover o estudo sobre o ferromagnetismo do polímero-metal obtido.
- Realizar análises de FTIR dos sólidos obtidos imediatamente após o isolamento, associando aos resultados de UV de suas soluções, a fim de consolidar os resultados obtidos em 0,5, 2 e 48 h.
- Estudar as reações de complexação do poli(metacrilato de sódio), PMAS, com APCF e comparar aos resultados obtidos neste trabalho. Este estudo nos permitirá avaliar o papel da cadeia metilada nas reações de complexação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGEISHI, K.; ENDO, T.; OKAWARA, M. Eletron transport across polymeric membranes containing the viologen structure. **Macromolecules**. v. 16. p.884-887, 1983.

ALLARA, D. L.; NUZZO, R. G. Spontaneously Organized Molecular Assemblies; II. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution Adsorbed *n*-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface, **Langmuir**. v. 1, p.52-66, 1985.

ANGELOVA, N.; MANOLOVA, N.; RASHKOV, J. Metal complex formation of poly(oxyethylene) with 5-choro-8-quinolinoxyl-end-groups. **European Polymer Journal**. v. 31, p. 741-748, 1995.

ARGAWAL, M. et al. Analysis of urine for trace elements by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry with a preconcentrating chelating resin. **Analytica chemistry**. v. 47, p. 924-927, 1975.

BANAZAK, J.L.; WATSON, H.C.; KENDREW. The binding of cupric and zinc ions to crystalline sperm whale mioglobin. **Journal of Molecular Biology**. v. 2, p. 130-137, 1965.

BANK, E.; OKAMOTO, Y.; UEBA, Y. Synthesis and characterization of rare earth metal-containing polymers. **Journal of Applied Polymer Science**. v.25, p.359-369, 1980.

BASTIA, T.K.; LENKA, S.; NAYAK, P.L. Synthetic resins. XXV. Chelating ion-exchange properties of resins derived from semicarbazona of 4-hydroxy acetophenone-substituted benzoic acid-formaldehyde. **Macromolecular reports**. v. 31, p.53-61, 1994.

BEAUVAIS, L.G.; SHORES, J.R.; LONG, J.R. Cyano-Bridged  $Re_8O_8$  cluster-cobalt (II) framework materials: versatile solid chemical sensors. **Journal of American Chemical Society**. v. 122, p.2763-2772, 2000.

BEAUVAIS, R. A.; ALEXANDRATOS, S. D.. **Polymer-supported reagents for the selective complexation metal ions**: an overview. *Reactive & Functional Polymers*. v. 36, n. 2, p. 113-123, Mar. 1998.

BERGBREITER, D.E. Using soluble polymers to recover catalysts and ligands. **Chemical Reviews**. v. 102, p.3345-3384, 2002.

BISWAS, M.; MUKHERJEE, A. Polymer-anchored metal complexes.III. Preparation, structural, thermal stability, dielectric, and conductivity characterization of polycondensates from Cu (II)-1, 10-phenanthroline and trimellitic anhydride/pyromellitic dianhydride. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 56, p. 501-508, 1995.

BOLTO, B. A. Novel treatment process which utilize polymers. **Journal of Macromolecular Science**. v. 14, p. 107-120, 1980

BOURNEL, F. et al. Adsorption of acrylic acid on aluminium at 300 K, **Surface Science**. v. 228, p.352-354, 1996.

BRANDRUP, J.; IMEMERGURT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. 4th. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. v.1.

CALMON, C.; GOLD, H. **Ion exchange for pollution control**. Boca Raton, CRC Press, 1979, v.2.

CASTRO, I.U. et al. Supported Cu II polymer catalyts for aqueous phenol oxidation. **Journal of Hazardous Materials**. v. 163, p.809-815, 2009.

CHANG, Y. et al. Preparation and catalysis of chloromethylated polystyrene-supported macrocyclic shiff base metal complexes for the oxidation of cumene. **Polymers for Advanced Techonologies**. v. 19, p.877-881, 2008.

CHEN, S.M. Preparation characterization and electrocatalytic oxidation properties of iron, cobal, nickel and indium hexacyanoferrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 521, p. 29-52, 2002.

COLEMAN, A. K. New concepts in the handling of industrial wastes. **Chemistry Industrial**. v. 5, p. 534-544, 1975.

COLMAN, P.M.,; FREEMAN, H.C.; VENKATAPPA, M.P. **X-ray crystal structure analysis of plastocyanin at 2.7 Å resolution**. n. 272, p. 319-329, 1978.

COUTINHO, F. M. B.; CUNHA, L.; GOMES, A. S.. **Suportes Poliméricos para Catalisadores Sulfônicos: Síntese e Caracterização**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n. 1, p. 31-37, 2004.

DELPECH, M. C. **Análise térmica aplicada a polímeros (DSC, DMTA, TG)**. Apostila da disciplina "caracterização de polímeros: análise térmica e massa molecular", ministrada para os cursos de mestrado em Química e especialização em polímeros da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. DPQ/IQ/UERJ. 2004. 112 p

\_\_\_\_\_. C.. **Propriedades de copolímeros graftizados de metacrilato de metila e óxido de propileno em solução**. 25 Out. 1990. 218 f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 1990.

DIOOS, B.M.L.; VANKELECOM, I.F.J.; JACOBS, P.A. Aspects of immobilization of catalysts on polymeric supports. **Advanced Synthesis & Catalysis**. v. 348, p. 1413-1446, 2006.

DONARUMA, L.G. et al. The polythiosemicarbazide-Cu (II) complex. **Macromolecules**. v. 12, p. 435-438, 1979.

DRINKARD, W.C. BAILAR JR, J.C. Cooper Phthalocyanine Polymers. **Journal American Society**. v. 81, p. 4795-4797, 1959.

DUNBAR, K. R.; HEINTZ, R. A. Chemistry of transition metal cyanide compounds. **Progress Inorganic Chemistry**. v. 45, p. 83-391, 1997.

ELSONBATI, A.Z.; ELMOIG, A.B.A.; HASSANEIN, A.M. Polymer complexes. XXIX. Novel polymer complexes prepared from poly [1-acrylamido-2(2-pyridyl)ethane]. **Polymer Degradation and Stability**. v. 48, p. 45-53, 1995.

FARIAS, R.F. **Química de Coordenação**. Campinas. Átomo. 2005. 313 p.

GANESHPURE, P.A.; SATISH, S.; SIVARAM, S. Alkene epoxidation with iodosylbenzene catalysed by polymeric Schiff base chelates. **Journal of Molecular Catalysis**. v. 50, p. L1-L5, 1989.

GITZEL, J.; OHNO, H.; TSUCHIDA, E. Electron transfer reaction between metalloporphyrins covalently bound to polystyrene in N,N-dimethylformamide. **Polymer**. v.27, p. 1781-1787, 1986.

GOMEZ, E.; FREER, J.; BAEZA, J. Evaluación de la hidrólisis de p-nitrofenil acetato por polivinilimidazol. **Boletín de La Sociedade Chiena de Química**. v. 27, p. 188-190, 1982.

GONG, W.Q. et al. Difuse reflectance infrared fourier transform spectroscopic study of the adsorption mechanism of oleate on hematite. **Colloids surfaces**. V. 60, p. 325-339, 1991.

GRABOWSKA, B.; HOLTZER, M. Structural examination of the cross-linking reaction mechanism of polyacrylate binding agents. **Archives of Metallurgy and Materials**. v. 54, p. 427-437, 2009.

GRUBBS, R. H.; KROLL, L.C. Catalytic reduction of olefins with a polymer-supported rhodium (I) catalyst. **Journal American Society**. v.93, p. 3062, 1971.

GUPTA, R.C.; SUTAR, A.K.; LIN, C.C. Polymer supported schiff base complexes in oxidation reactions. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 253, p. 1926-1946, 2009.

HAMILTON, W.C.; IBERS, J.A. **Hydrogen Bonding in Solids Methods of Molecular Structure Determination**. New York, Benjamin, 1968, XV, 284 p.

HIRAI, H.; NAKAMURA, Y. Hydrogenation of alkenes by the complex of cross-linked polyacrylic acid with rhodium. **Chemistry Letters**. v. 3, p. 809-814, 1974.

HODGKIN, J. **Properties of new chelating ion exchange resins**. Chemical Industries. p. 157, 1979.

HOJO, N. et al. Catalytic activity of Cu (II)-poly (vinyl alcohol) complex for decomposition of hydrogen peroxide. **Journal of Polymer Science**. Chemistry Edition. v. 16, p. 447-455, 1978.

HOLTZ, R. D.; COSTA, O. S. da. **Desenvolvimento de Catalisadores à Base de Resinas de Troca Iônica**. Disponível em [www.prp.ueg.br/06v1/ctd/pesq/inic\\_cien/eventos/sic2005/arquivos/exatas/desenv\\_catalisadores](http://www.prp.ueg.br/06v1/ctd/pesq/inic_cien/eventos/sic2005/arquivos/exatas/desenv_catalisadores)>. Acesso em: 10 jun. 2007

HUA, F.J.; RIAN, M. Synthesis off self-crosslinking sodium polyacrylate hydrogel and water-absorbing mechanism. **Journal of Materials Science**. v. 36, p. 731-738, 2001.

HUANG, C.J.; YEN. C. C.; CHANG, T.U. Studies on the preparation and properties of conductive polymers. IV. Novel method to prepare metalized plastics from metal chelates of polyamides-imides. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 42, p. 2267-2277, 1991.

HYDE, F.S. Preparation of sodium nitroprussiato. **Journal of American Chemical Society**. v. 17, n.1, p. 23-24, 1897.

JONES, F.; FARROW, J.B.; BRONSWIJK, W.V. An Infrared Study of Polyacrylate Flocculant Adsorbed on Hematite. **Langmuir**, v. 14, i. 22, p. 6512-6517, 1998.

JONES, K.C.; GRINSTEAD, R.R. Properties and hydrometallurgical applications of two new chelating ion exchange resins. **Chemistry Industrial**. p. 637-641, 1977.

KACZVINSKY J.R. et al. Synthesis and development of porous chelating polymers for the descontamination of nuclear waste. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 91, p. 349-360, 1985.

KALIYAPPAN, T.; KANNAN, P. Co-ordination Polymers. **Progress in Polymer Science**. v. 25, p. 343-370, 2000.

\_\_\_\_\_. Studies on poly (2-hydroxy-4-acryloyloxybenzophenone)-metal complexes. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 60, p. 947-953, 1996.

\_\_\_\_\_. Studies on various divalent metal complexes of poly (2-hidroxy-4-acryloyloxybenzophenone) in aqueous medium. **Polymer International**, v. 45, n. 3, p. 278-298, 1998.

\_\_\_\_\_.; SWAMINATHAN, C.S.; KANNAN, P. Studies on poly (2-hydroxy-4-methacryloyloxybenzophe-none)-metal complexes. **European Polymer Journal**. v. 33, p. 59-65, 1997.

\_\_\_\_\_. Synthesis and characterization of a new metal chelating polymer and derived Ni(II) and Cu(II) polymer complexes, **Polymer**. v. 37, i.13, p. 2865-2869, 1996.

KALIYAPPAN, T.; AMUPRIYA, R.; KANNAN, P. Studies on poly (8-acryloyloxy-quinoline) and its metal complexing ability in aqueous medium. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v.36, i.4, p. 517-530, 1999.

KAMBLE, K.J.; PATKAR, D.N. Synthesis and characterization of oxime resin of poly (4-vinyl-1,2-carboxybenzophenone) and its metal polychelates. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 56, p. 1519-1521, 1995.

KANTPULY, C. et al. Chelating polymer and related supports for separation and preconcentration of trace metals. **Talanta**, v. 37, p.491-517, 1990.

KARYAKIN, A. A. Prussian Blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications. **Electroanalysis**. v. 13, p. 813-819, 2001.

KENNEY, D. J.; FLYNN, T. P.; GALLINI, J. B. Spectral properties and reactivity of the binuclear complex ion. **Journal Inorganic Nuclear Chemistry**. v.20, p. 75, 1961.

KOBAYASHI, S. Poly (allylamine). Chelating properties and resins for uranium recovery from seawater. **Macromolecules**. v. 18, p. 2357-2361, 1985.

KOSTER, G.; SCHMUCKLER, G. Separation of noble metals from base by means of a new chelating resin. **Analytica Chimica Acta**. v. 38, p. 179-184, 1967.

KRATZ, M.R.; HENDRICKER, A. Preparation of polymer-bound 2,2'-dipyridylamine and some of its transition metal complexes. **Polymer**. v. 27, p. 1641-1643, 1986.

KURIMARA, Y.; TSUCHIDA, E.; KANEKO, M.J. Preparation and properties of some water-soluble cobalt (III)-poly-4-vinylpyridine complexes. **Journal of Polymer Science Part A-1**. v. 9, p. 3511-3519, 1971.

LAUTSCH, W. et al. Enzyme models and their relation to inclusion compounds. **Journal of Polymer Science**. v. 17, p. 479-510, 1955.

LEADBEATER, N. E.; MARCO, M. Preparation of polymer-supported ligands and metal complexes for use in catalysis. **Chemical Reviews**. v. 102, p. 3217-3274, 2002.

LEE, D.H.; CONDORATE, R.A.; REED, J.S. Infrared spectral investigation of polyacrylates adsorption on alumina. **Journal of materials science**. v. 31, p. 471, 1996.

LEE, T.S.; HONG, S.I. Synthesis and metal binding behavior of hydroxamic acid resins from poly(ethyl acrylate) crosslinked with divinylbenzene and hydrophilic crosslinking agent. **Journal of Polymer Science**. Polymer Chemistry Edition. v. 33, p. 203-210, 1995.

LEE, Y. et al. **Conversion of poly(methyl methacrylate) to polyglutarimide**. Korea Polymer Journal, v. 3, n. 2, pp 76-81. 1995.

LEI, Z.; WANG, Y. Reactive and Funcional Polymers. **Macromolecules**. v.30, p. 233-239, 1993.

LINDSAY, A.S. Polymeric Enzimes and Enzimes Analogs. **Journal Macromolecular Science**. c. 3, v. 1, p.1-47, 1969.

LOHARAY, B.B.; SIVARAM, S.; DHAL, P.K. Synthesis of catalytically active polymer-bound transition metal complexes of selective epoxidation of olefins. **Macromolecules**. v. 27, n. 6, p. 1291-1296, 1994.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-Papers, 2001.

LUIZA, I. B. et al. 2-Mercaptobenzoxazole pentacyanoferrate (II/III) complexes: uv-visible, Mossbauer, electron paramagnetic ressonance, electrochemistry and molecular modeling. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v.15, n.1, p. 10-15, 2004.

MANI, R.;MAHADEVAN, V.; SRINIVASAN, M. Characterization of a Polymer-Bound Palladium Acetate Catalyst and Studies on the Selective Hydrogenation of Dienes and Alkynes. **Journal of Macromolecular Science**, Part A. v. 30, p.557-569, 1993.

MANO, E. B.; MENDES, L. C.. **Introdução a polímeros**. 2. ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999. 191 p.

MARMOR, S.; KIDANE, G. Preparation of a chelating poly ( $\beta$ -diketone) resin from poly(vinyl alcohol) and its use in the reversible complexing of metal ions. **Polymer Bulletin**. v. 1, p. 239-242, 1978.

MATHUR, N.K.;NARANG, C.K, WILLIAMS, R.E. **Polymers as aids in organic chemistry**. c. XII, i. II, Academic Press, New York, 1996.

MAURITZ, K.A.; HORA, C.J.; HOPFINGER, A.J. **Ions in Polymers**. ed. Einsenberg, A., n. 187, p. 123, Washington. D.C., 1980.

MESZAROSOVA, K. et al. **I mmobilized-metal affinity sorbents based on hydrophilic methacrylate polymers and their interaction with immunoglobulins**. Reactive & Functional Polymers. v. 56, p. 27–35, 2003.

NISHIKAWA, H.; YANADA, S. Planar Quadri-co-ordinate Complexes of Cobalt (III) with Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde. **Bulletin Chemical Society**. v. 37, p. 8-12, 1964.

NOZAWA, T.; AKIMOTO, Y.; HATANO, M. The asymmetrically selective hydrolysis of phenylalanine esters catalyzed by poly-L-lysine/Cooper(III) complexes. **Die Makromolekulare Chemie**. v. 158, p.21-26, 1972.

OLIVEIRA, M. A. et al. **Síntese de Copolímeros Metacrílicos Através da Modificação Química do Poli(Metacrilato de Metila) de Massa Molar Controlada**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, p.156-162, Out./Dez. 1999.

OSADA. Microtacticity of the polymers obtained by radical polymerization of methacrylic acid coordinate to Co (III) complexes. **Die Makromolekulare Chemie**. v. 176, p. 1893-1896, 1975.

PALUMBO, M.; COSANI, A.; TERBOJERICH, M.; Metal Complexes of Poly( $\alpha$ -amino acids). Conformational Aspects of the interaction between cupric ions and poly(L-histidine). **Macromolecules**. v. 11, p. 1271-1275, 1978.

PAN, H.K.; YARUSSO, D.J.; KNAPP, G.S. Exafs studies of nickel nafion ionomers. **Journal of Polymer Science**. Polymer Physics Edition. v. 21, p. 1389-1401, 1982.

PAPIRER, E. et al. Adsorption of poly(methylmethacrylate) on an alpha-alumina – evidence of formation of surface carboxylate bonds, **European polymer journal**. n.8, v. 30, p. 985-991.

PATAI, S. **The Chemistry of The Carbonyl Group**. PATAI, Saul. 1st Ed. USA: Interscience Publishers, 1966. 1027 p.

PITTMAN JR, C.V.; HIRO, R.J. Hydroformylation catalyzed by cis-chelated rhodium complexes Extension to polymer-anchored cis-chelated rhodium catalysts. **Journal Organic Chemistry**, v.43, p. 640-643, 1978.

\_\_\_\_\_. VEGES, R.L.; JONES, W. Organometallic Polymers. XI. Copolymerization of 2-ferrocenylethyl acrylate and methacrylate with styrene, vinyl acetate, methyl acrylate, and methyl methacrylate. **Macromolecules**. v. 4, p.291-302, 1971.

\_\_\_\_\_. MARTIN, G.V. Organometallic polymers. XXIV. Synthesis and copolymerization behavior of  $\eta^6$ -(2-phenylethyl acrylate) tricarbonylchromium. v. 11, p. 2753-2765, 1973.

\_\_\_\_\_. **Organometallic Reactions**. v. 6 New York. Plenum Press, 1977, 36 p.

PLUMBO, M.; COSANI, A.; TERBOJEVICH, M. Metal Complexes of Poly( $\alpha$ -amino acids). A Potentiometric and Circular Dichroism Investigation of Cu(II) Complexes of Poly(L-lysine), Poly(L-ornithine), and Poly(L-diaminobutyric acid)<sup>1</sup>. **Journal of Macromolecular Science**, v. 10, i. 4, p. 813-820, 1978.

PRETSCH, E. et al. **Tablas para la elucidacion estructural de compuestos organicos por metodos espectroscopicos**. 1. ed. Editorial Alhambra S.A. Madrid. 1980. 319 p.

RAJ, M.M.; SHAB, T.B. Synthesis, characterization, and chelating properties of poly [4-(8-hydroxy-5-quinoliny)butan-2-one]. **Journal of Macromolecular Science**, Part A. v. 32, p. 999-1008, 1995.

RAMIREZ, R.S.; ANDRADE, J.D. Synthesis and metal uptake studies on poly(8-hydroxy-5-azoquinolinephenylacrylate-formaldehyde) resin and its metal complexes. **Polymer Preparation ( American Chemistry Society – Division Polymer Chemistry)**, v. 15, p. 391-394, 1974.

ROY, X. et al. Mesostructuredussian blue analogues. **Angewandte Chemie International**. v. 47, p. 511-514, 2008.

SAMUELSON, O. **Ion exchange separations in analytical chemistry**. J. Willey, 1963, p. 49, New York, 1963.

SATO, O. et al. Photoinduced magnetization of a cobalt-iron cyanide. **Science**. v. 272, p. 704-705, 1996.

SAWAN, S. P. et al. Architectures based on functional polymers with molecular units above. **Polymer Preparation American Chemical Socyete**. v. 21, p. 274, 1980.

SCHMUCKLER, G. Chelating resins – their analytical properties and applications. **Talanta**, v.12, p. 281-290, 1965.

SHARPE, A.G. **The Chemistry of cyano complexes of the transition metals**. Academic Press. New York. 1976, 275 p.

SHRINER, R. L. et al. **Identificação sistemática dos compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

SHUTTLEWORTH, S. J.; ALLIN, S. M.; SHARMA, P. K. **Functionalized Polymers: Recent Developments and New Applications in Synthetic Organic Chemistry**. Synthesis Review, p. 1217-1239, Nov. 1997.

\_\_\_\_\_. **Functionalized Polymers in Organic Chemistry**; Part 2. Synthesis Review, v. 8, p. 1035-1074, May 2000.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1987.

SMITH, B. C.. **Infrared Spectral Interpretation**. A Systematic Approach. 1 th ed. New York: CRC Press, 1999. 264 p.

STILLE, J.K. Assymetric hydroformylation of styrene by polymer-supported catalytic: platinum-tin choride supported on polymer-bound chiral phosphines. **Journal of Molecular Catalysis**. v. 21, p. 203-210, 1983.

SUGII, A.; OGAWA, N. Preparation and properties of a chelating resin containing the nitrosoresorcinol group. **Talanta**. v. 26, p.970-972, 1979.

TANCO, M. A. et al. **Preparation of porous chelating resin containing linear polymer ligand and the adsorption characteristics for harmful metal ions**. Reactive & Functional Polymers, n. 53, p. 91–101, 2002.

TOMIC, E.A.; CAMPBELL, A.J. Polythiosemicarbazides. II. Efect of chemical structure on chelating properties. Structure of the chelates. **Journal of Polymer**. v. 62, p. 379-386, 1962.

TOMONO, T.; TSUCHIDA, E. Radical polymerization of metal-coordinate monomers with ligands of pyrrole-containing Schiff bases. **Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry Edition.** v. 12, p. 1243-1255, 1974.

TSUCHIDA, E.; NISHIDE, H. Polymer-metal complexes and their catalytic activity. **Advanced in Polymer Science**, v. 24, p. 59-73, 1977.

\_\_\_\_\_. TAKESHILE, M. Steric and electrostatic factor on the formation and the structure of polymeric cobalt (III) complexes. **Die Makromolekulare Chemie.** v. 175, p. 2293-2306, 1974.

VALLEE, B.L.; RIONDAN, J.F.; **Proceedings of the International Symposium on Proteins.** ed. Li CH, Academic Press, New York, p. 23-27, 1978.

VAN KREVELEN, D.W. **Properties of polymers**, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000 In: Delpech, M. C. Propriedades de polímeros. Rio de Janeiro [s.n.], p. 6, 2005.

VERNON, F. Chelating ion exchangers – the synthesis and uses of poly( hydroxamic acid) resins. **Journal of Analytical Chemistry – Acta**, v. 87, p. 491-493, 1976.

VERNON, L.P.; SEELY, G.R. **The chlorophylls**, Academic Press. New York, c. 6-7, p. 147-145 1996.

WASHAWSKY, A.; FIRBERG, M.B.; RAS, Y.B. **The separation of platinum group metals in choride media by iso thiouromium resins.** Separation and Purification Methods. v. 9, p. 209, 1980.

WEISSENBOM, P.K. **Selective flocculation of ultrafine iron ore.** 1993. Thesis (PhD) - Curtin University of Technology. Western Austrália.

WELCH, R.C.W.; RASE, H.F. **Selective Characteristics of Geometrically Designed Heterogeneous Catalyst. High-Melting Cooper-Enzime Model.** Industrial & Engineering Chemistry Research. v. 8, p. 389-397, 1969.

WHITMORE, D. L. Nonwovens containing of propective clothing. **International Nonwovens Journal.** v. 12, p. 35, 2003.

WU; H.L.; MEANS, G. E.. **Immobilization of proteins by reductive alkylation with hydrophobic aldehydes .** Biotechnology and Bioengineering. v. 23, n. 4 , p. 855–861, 1981. Published Online: Feb.18 2004.

YEH, H.C.; EICHINGER, B.E.; ANDERSON, N.N. Grafting vinyl monomers onto nylon of methyl methacrylate onto nylon 6 with the tetravalent cerium-thioerea redox system. **Journal of Polymer Science.** Chemistry Edition. v. 20, p. 257-261, 1982.

## ANEXO A - Massa molecular e distribuição de massa molecular de polímeros

Macromoléculas apresentam massa molecular média, já que as cadeias não apresentam exatamente o mesmo tamanho, variando de acordo com o método de síntese, que pode resultar em polímeros com cadeias de diversos tamanhos em uma mesma amostra, se apresentando em uma faixa de distribuição, que pode ser larga ou estreita. Essa distribuição pode ser determinada experimentalmente e os resultados obtidos estatisticamente como valores médios.

As massas moleculares mais importantes são: massa molecular numérica média ( $M_n$ ), que depende no número de moléculas; massa molecular ponderal média ( $M_w$ ), que dependo do número e da massa das moléculas; massa molecular viscosimétrica média ( $M_v$ ), obtida por viscosimetria, depende de constantes tabeladas, específicas para o sistema polímero-solvente-temperatura.

Para descrever as propriedades de um polímero usa-se a massa molecular viscosimétrica média ( $M_v$ ). Os valores de  $M_v$  são obtidos a partir de mediadas de viscosidade de soluções poliméricas e sua definição é descrita a seguir:

$$M_v = [\sum N_i M_i^{1+a} / \sum N_i M_i]^{1/a} \quad (2)$$

Onde:  $N_i$  = número de moléculas da espécie  $i$  de massa molecular  $M_i$

$a$  = constante para o conjunto polímero-solvente.

Os principais métodos utilizados para determinação de massa molecular de polímeros podem ser vistos na Tabela I (Lucas, 2001).

Tabela I - Métodos empregados para a determinação de massa molecular de polímeros

Método	Tipo de resultado	Massa molecular
Análise de grupo funcional *1	Absoluto	$M_n$
Ebulioscopia e crioscopia	Absoluto	$M_n$
Pressão osmótica	Absoluto	$M_n$
Osmometria de pressão de vapor *2 VPO = vapour pressure osmometry	Absoluto *3	$M_n$
Espalhamento de luz	Absoluto	$M_w$
Espalhamento de raios-X a baixo ângulo	Absoluto	$M_w$
Ultracentrifugação *4	Absoluto	$M_w$
Viscosimetria	Relativo	$M_v$
Cromatografia de exclusão por tamanho SEC = size exclusion chromatography *5	Relativo	$M_n$ e $M_w$

\*1 Polímeros com MM até cerca de 25 000; \*2 Polímeros com MM até cerca de 20 000 g/mol; \*3 Alguns autores consideram como relativo; \*4 De 60 000 a 68 000 rpm;

\*5 Anteriormente denominada cromatografia de permeação em gel (GPC)

### Propriedades de polímeros em soluções diluídas (líquidos newtonianos)

Embora trabalhoso, a viscosimetria é um método simples. O equipamento consiste de um banho termostático, automático ou não, viscosímetros capilares de vidro, cronômetro, termômetro com escala decimal e vidraria (balões e pipetas volumétricas) para o preparo e manipulação das soluções.

De posse das concentrações exatas da solução diluída e de suas diluições e o tempo de escoamento do solvente puro pelo capilar do viscosímetro, dos tempos de escoamento de uma “solução-mãe” e das diluições, pode-se obter dados como:

- viscosidade intrínseca (relacionada ao volume hidrodinâmico da macromolécula);
- massa molar viscosimétrica média do polímero;
- valores de constantes matemáticas que informam a qualidade do solvente e a possível conformação das cadeias poliméricas nele (grau de afinidade do polímero pelo solvente empregado).

As grandezas viscosimétricas que podem ser obtidas e/ou calculadas encontram-se na Tabela II.

Tabela II - Tipos de viscosidade obtidos por viscosimetria, (Lucas, 2001)

Símbolo	Definição	Nome comum	Nome IUPAC	Unidade
$\eta_r$	$t / t_0 \cong \eta / \eta_0$	Viscosidade relativa	Razão de viscosidade	-
$\eta_{sp}$	$(\eta / \eta_0) - 1 = \eta_r - 1$	Viscosidade específica	-	-
$\eta_{red}$	$1/c[(\eta/\eta_0)-1] = \eta_{sp}/c$	Viscosidade reduzida	Número de viscosidade	dL / g
$\eta_{inh}$	$1/c \ln(\eta/\eta_0) = \ln \eta_r / c$	Viscosidade inerente	Número logarítmico de viscosidade	dL / g
$[\eta]$	$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$ $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh}$	Viscosidade intrínseca	Número limite de viscosidade	dL / g

Essas grandezas variam linearmente para soluções muito diluídas, o que garante que a solução se encontra em regime newtoniano.

## Viscosidade em soluções de polieletrólitos

Soluções de polieletrólitos são muito interessantes para estudar o efeito da forma da macromolécula na viscosidade das soluções diluídas. A molécula destes polímeros sofre variações consideráveis no seu volume hidrodinâmico, dependendo do grau de dissociação. Tomemos, como exemplo, o poli(ácido acrílico) ou poli(ácido metacrílico). Estes polímeros assumem volumes diferentes em função do pH do meio. Em solução aquosa, os polímeros encontram-se fracamente dissociados e contêm um pequeno número de cargas ao longo da cadeia.

Quando uma pequena quantidade de hidróxido de sódio ou potássio é adicionada a estas soluções, o poliácido reage formando sais de sódio ou potássio. Estes sais dissociam-se muito bem em soluções aquosas, liberando cátions, o que gera um grande número de cargas negativas ao longo das cadeias poliméricas. Estas cargas se repelem e a repulsão eletrostática tende a esticar as cadeias enquanto que a mobilidade térmica tende a encolhê-las. À medida que se aumenta o pH do meio, o grau de dissociação aumenta e o novelo expande-se cada vez mais, ocasionando um aumento sensível na viscosidade. Observa-se um acréscimo brusco da viscosidade reduzida até Ph em torno de 6 (seis). Este acréscimo é atribuído não só ao aumento do volume molecular, devido à repulsão eletrostática, como também às interações intermoleculares entre os ânions de uma cadeia e os grupos ácido não-dissociados de outra cadeia. Estas interações são maiores com o aumento da concentração da solução e, portanto, o efeito na viscosidade é ainda maior.

A viscosidade da solução de poliácido aumenta com o aumento do pH até um limite. Acima de um determinado valor de pH, a concentração de contra-íons na solução (cátions) aumenta muito e estes começam a ser atraídos pelos ânions carboxilato presentes na cadeia macromolecular. Os cátions associados aos ânions formam uma espécie de cobertura da cadeia polimérica. As repulsões eletrostáticas e as interações intermoleculares decrescem, resultando em um encolhimento do novelo polimérico e conseqüente decréscimo da viscosidade reduzida da solução (Lucas, 2001).

## Determinação da massa molecular viscosimétrica média de um polímero

O tamanho e a conformação das macromoléculas em solução introduzem alterações no comportamento e o estudo dessas particularidades permite obter informações importantes sobre sistemas formados por elas (Lucas, 2001). Segundo Van Krevelen (in Delpech, 2005), existem duas características que são fundamentais em polímeros:

1. Estrutura química: relacionada à natureza das unidades repetitivas e dos grupos terminais e à composição de possíveis ramificações e retículos;
2. Distribuição de massa molecular (polidispersão).

Quando uma pequena quantidade de polímero é dissolvida em um solvente qualquer, as interações entre eles dependem da natureza de cada um deles. Três situações podem ser encontradas:

1. Não existe interação preferencial no sistema (solução ideal):

solvente-solvente  $\approx$  polímero-solvente  $\approx$  polímero - polímero

2. Desvio positivo da lei de Raoult:

polímero-solvente < solvente-solvente ou polímero-solvente < polímero - polímero

3. Desvio negativo da lei de Raoult:

polímero-solvente > solvente-solvente ou polímero-solvente > polímero - polímero

Esses fatores determinam todas as propriedades que o polímero apresenta pois estão diretamente relacionados às forças coesivas, à capacidade de empacotamento e conseqüente grau de cristalinidade e à mobilidade molecular em transições de fase ( $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T\theta$ ).

## Técnica de determinação das medidas viscosimétricas

As medidas viscosimétricas são realizadas de modo relativamente simples, porém são muito trabalhosas e requerem em geral algumas horas para sua determinação. Estas medidas são realizadas seguindo um método (*ASTM standards - Test Methods*). Existem muitos métodos poliméricos específicos (D 789, D 1243, D 1601 e D 4603) para vários tipos de polímeros, como por exemplo, para o nylon, polietileno, poli(tereftalato de etileno) etc. Quando o polímero utilizado no estudo não possui um método específico, utiliza-se o ASTM D 2857 (American Society for Testing and Materials, ASTM D 2857: Standard Test Method for Dilute Solution Viscosity of Polymers, Philadelphia, v. 08.01 (1994)), que é um método utilizado para medidas de viscosidade em soluções poliméricas diluídas que abrange todos os polímeros que se dissolvem completamente sem reação química ou degradação, formando soluções estáveis em valores de temperaturas variando de 25°C até 150°C (Sanches, Dias & Pacheco, 2005).

Os equipamentos são simples e pouco onerosos: viscosímetro capilar, banho termostaticado, termômetro com escala de décimos de grau e cronômetro. Vidrarias específicas para o preparo de soluções também são utilizadas (Delpech, 1990).

Para a determinação das medidas viscosimétricas realizam-se medidas do tempo de escoamento do solvente puro, da solução-mãe e de diluições oriundas desta solução-mãe.

Para a determinação do valor da concentração da solução-mãe a ser utilizada deve-se realizar tantas medidas quantas forem necessárias com concentrações variadas para se obter um valor que forneça uma relação linear entre a viscosidade reduzida e esta concentração. A linearidade pode ser obtida com valores de concentração que dependem do sistema polímero-solvente-temperatura.

Escolhe-se o diâmetro capilar do viscosímetro em função do tempo de escoamento do solvente utilizado. Os tempos de escoamento não podem ser nem longos nem curtos, de modo que não aumentem a margem de erro. Diferente de Lucas (2001), Delpech (1990) sugere usar como tempos de escoamento, os valores entre 70 e 120 s.

Inicia-se o procedimento experimental preparando-se as amostras em solvente que dissolva o soluto adequadamente formando a solução-mãe. Deve-se

manter o soluto em contato com o solvente em um recipiente fechado por vinte e quatro horas à temperatura ambiente e, após esse período, a solução-mãe formada deve ser filtrada assim como o solvente puro.

Primeiramente adiciona-se ao viscosímetro o volume de solvente puro, correspondente à capacidade mínima do bulbo-reservatório. O viscosímetro é então imerso em um banho termostático na temperatura da análise, não podendo variar acima ou abaixo de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , sob o risco de inserir erros na medida. É preferível a utilização do viscosímetro de Ubbelohde (Figura I), uma vez que se tem a grande vantagem das diluições serem sucessivas e realizadas sem a necessidade de repetidas descargas.

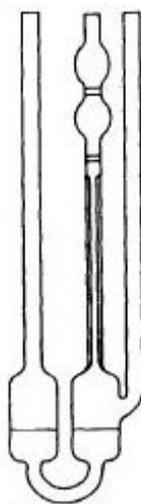


Figura I- Viscosímetro capilar Ubbelohde

O tempo de escoamento ( $t_0$ ) do solvente no capilar do viscosímetro é então cronometrado tantas vezes quantas forem necessárias para serem obtidos valores iguais ou com variação na última casa decimal. Em seguida, deve-se retirar o solvente, secar o viscosímetro e preparar a solução-mãe.

Paralelamente, para a determinação da concentração, triplicatas de 2 mL da solução-mãe são vertidas em cápsulas de alumínio previamente taradas. Feito isso, o solvente deve ser evaporado em estufa até peso constante e as cápsulas pesadas a fim de se determinar a concentração exata de cada solução.

São adicionados 10 mL da solução-mãe no viscosímetro adaptado em banho termostático, na temperatura da análise e cronometra-se o tempo de escoamento da solução-mãe, diversas vezes, fazendo-se uma média dos valores mais próximos. A

seguir, o procedimento é o mesmo para cada diluição, com adição no viscosímetro de Ubbelohde de 2 mL de solvente por meio de pipeta volumétrica, perfazendo-se 12, 14, 16, 18 e 20 mL de solução. A cada diluição, as medidas são feitas. Convém ressaltar que o sistema deve estar livre da presença de partículas de poeira ou resíduos de amostras de análises anteriores que podem inutilizar as medidas.

De posse dos valores médios do tempo de escoamento das soluções em diferentes concentrações e para o escoamento do solvente puro, as viscosidades relativas podem ser calculadas assim como os demais parâmetros necessários à construção dos gráficos para o cálculo por extrapolação (Delpech, 1990).

## ANEXO B - Espectros de FTIR e UV do PAS dos polímeros-metal e sais dos diácidos

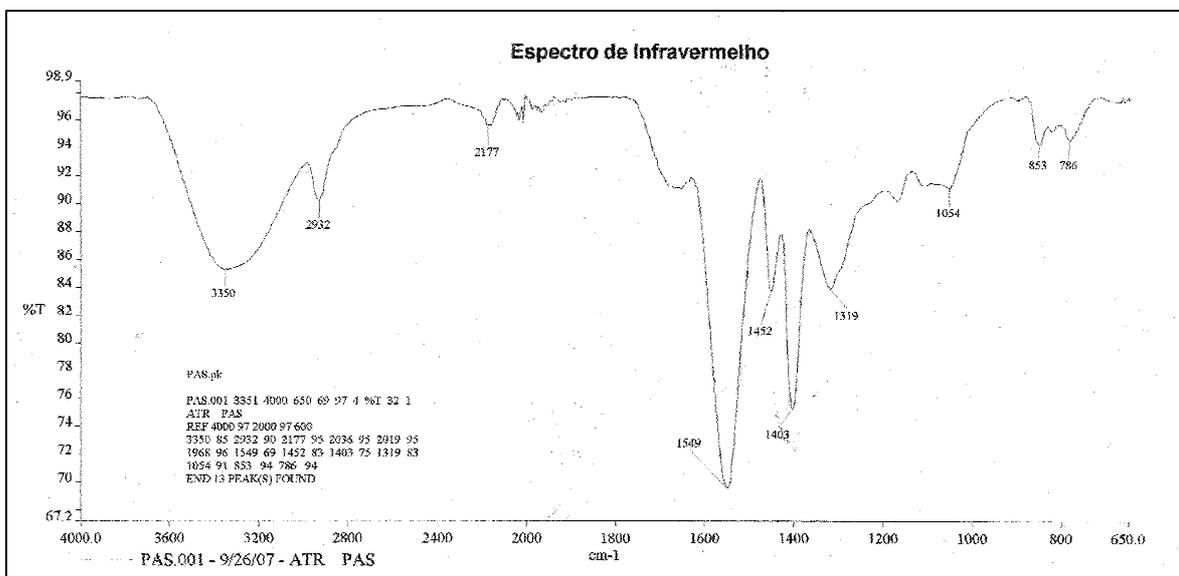


Figura II – Espectro de FTIR do PAS

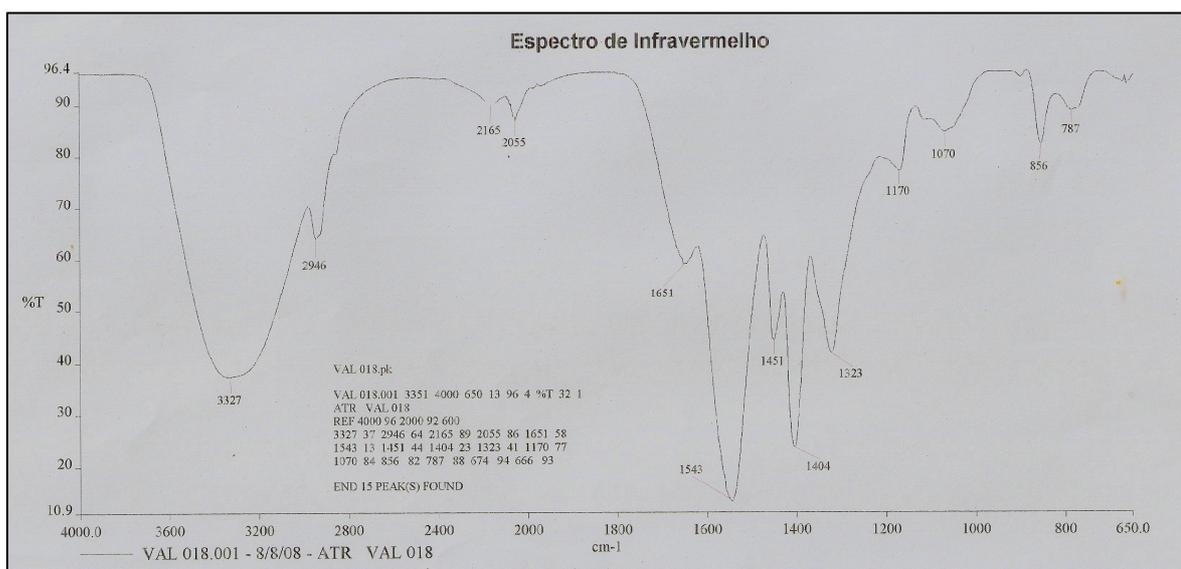


Figura III – Espectro de FTIR do PAS-APCF isolado com MeOH

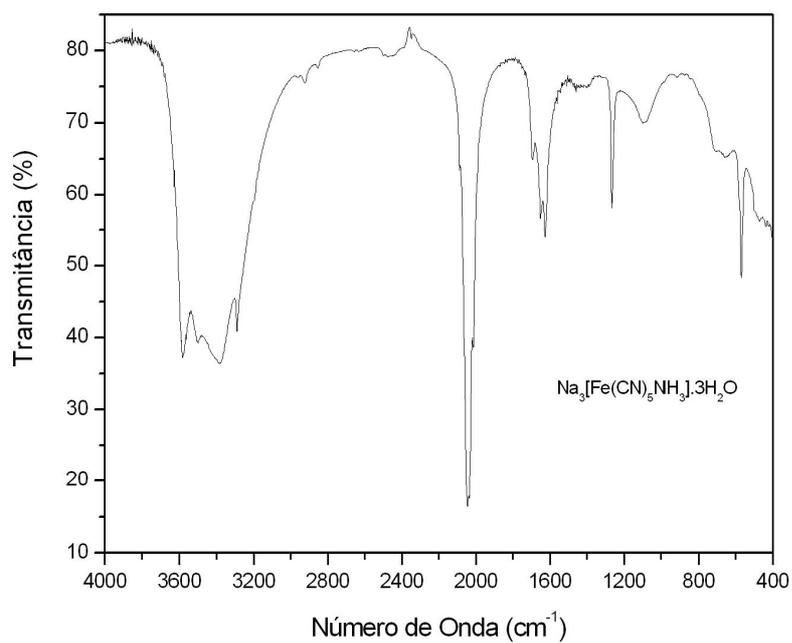


Figura IV– Espectro de FTIR do APCF

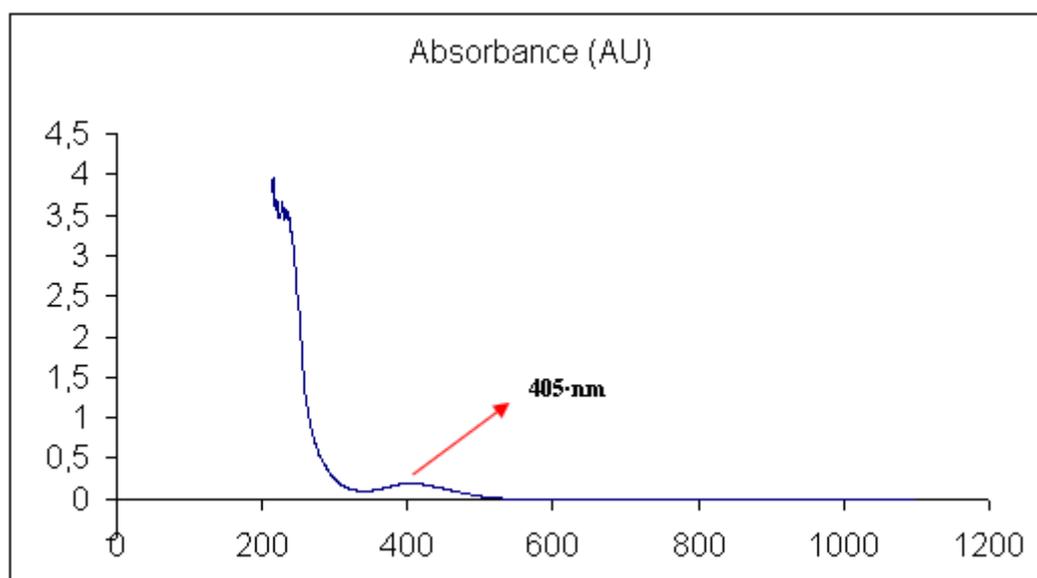


Figura V – Espectro de UV da solução do APCF em água

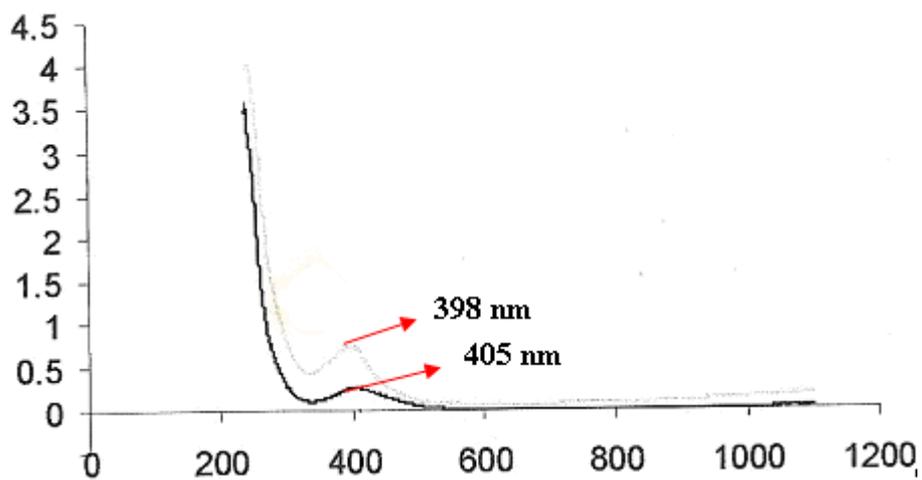


Figura VI – Espectro de UV da solução do APCF x PAS-APCF

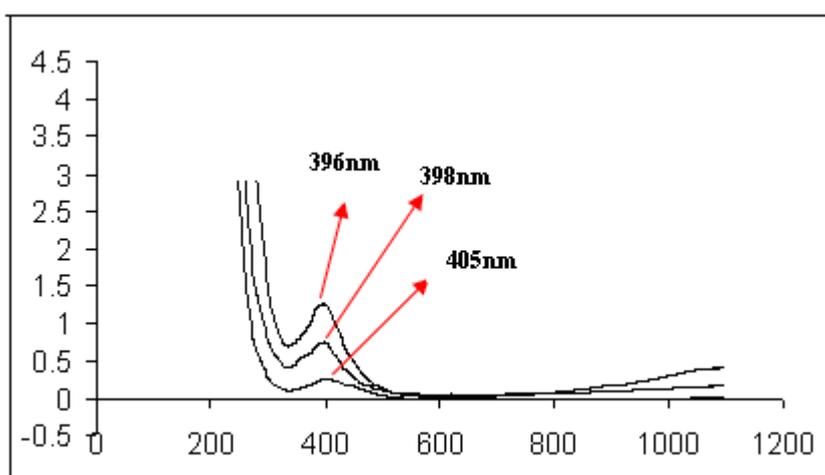


Figura VII – Espectro de UV do PAS-APCF com 2 h

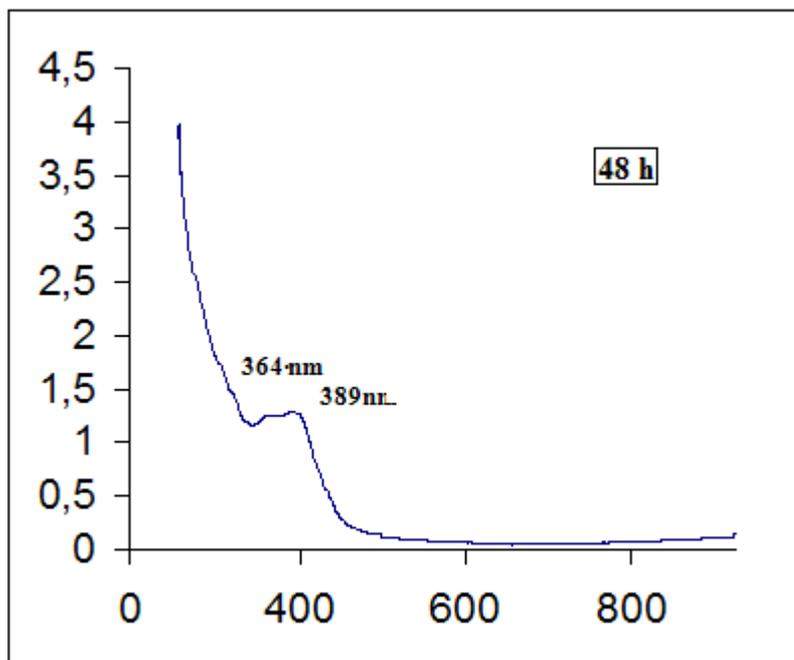


Figura VIII – Espectro de UV do PAS-APCF após 48 h

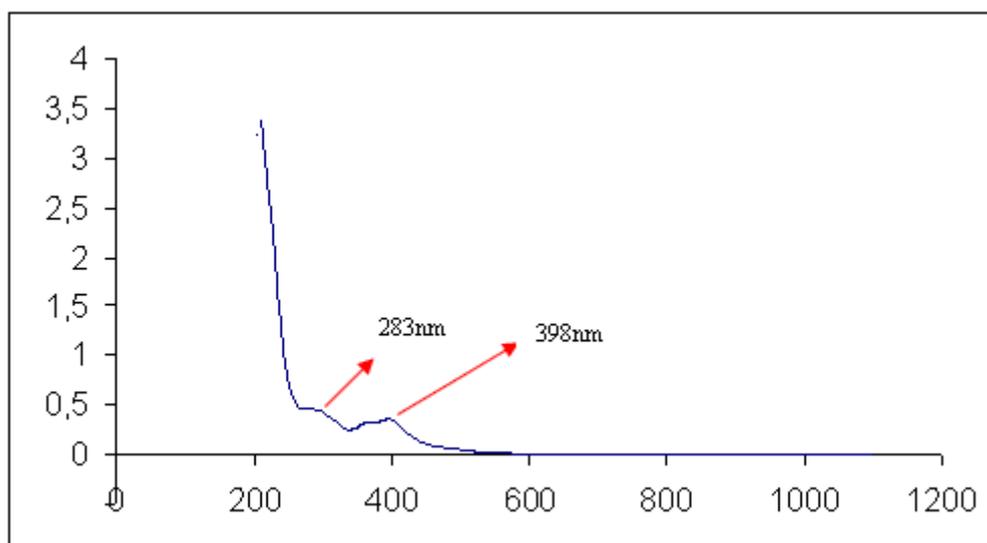


Figura IX – Espectro de UV do PAS-APCF isolado em MeOH

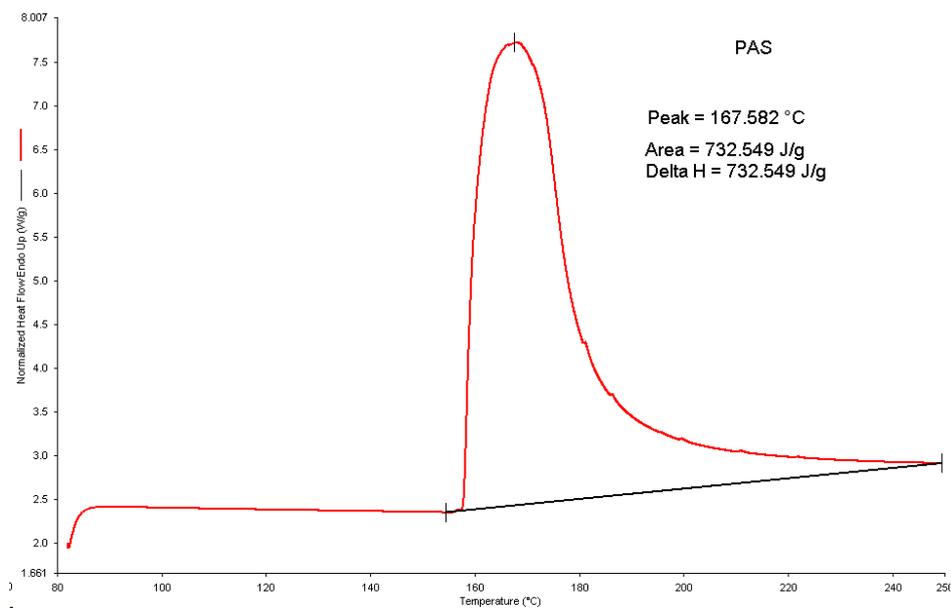


Figura X - Espectro de DSC do poli(acrilato de sódio)

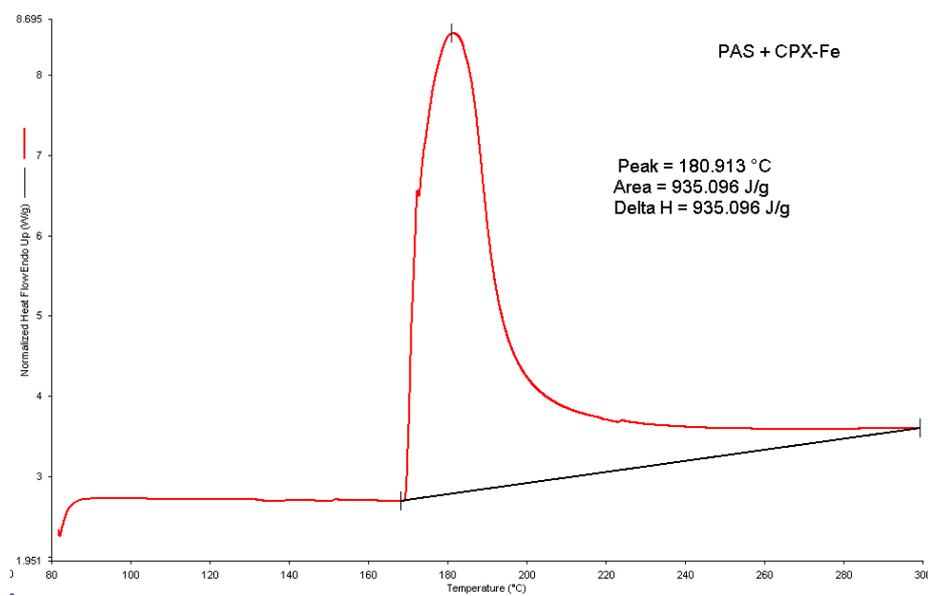


Figura XI - Espectro de DSC do complexo polímero-metal

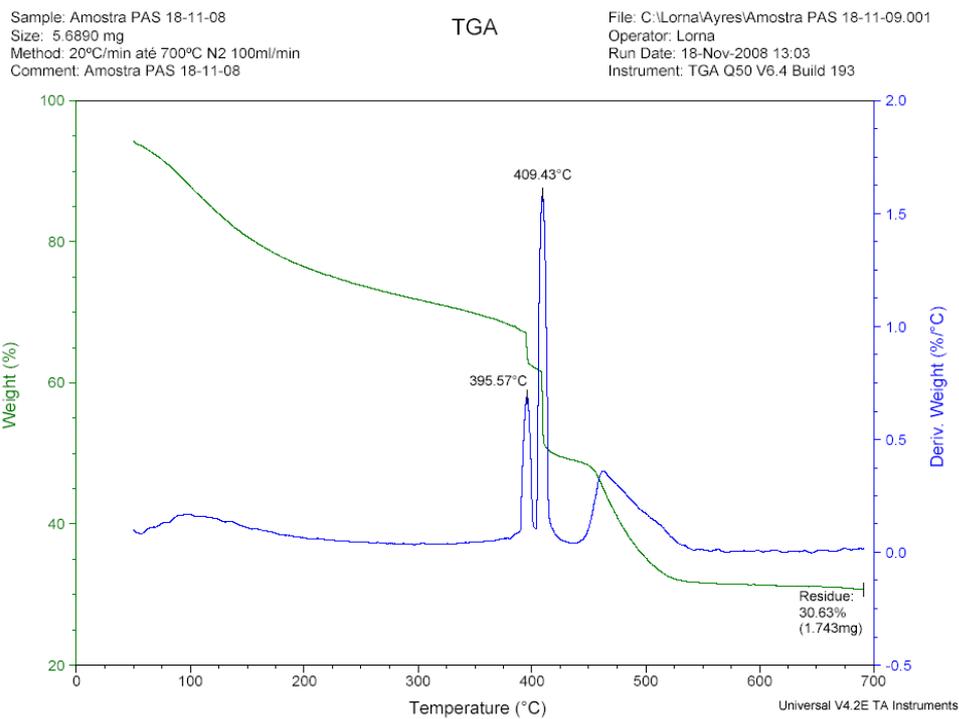


Figura XII- Espectro de análise termogravimétrica do PAS e PAS-APCF

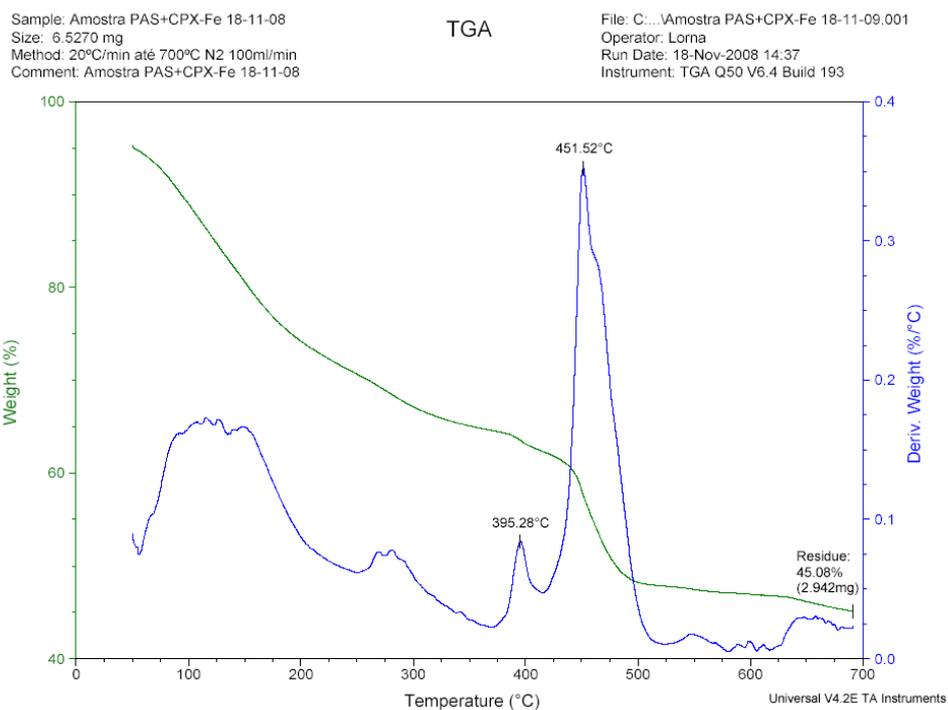


Figura XIII - Espectro de análise termogravimétrica do PAS e PAS-APCF

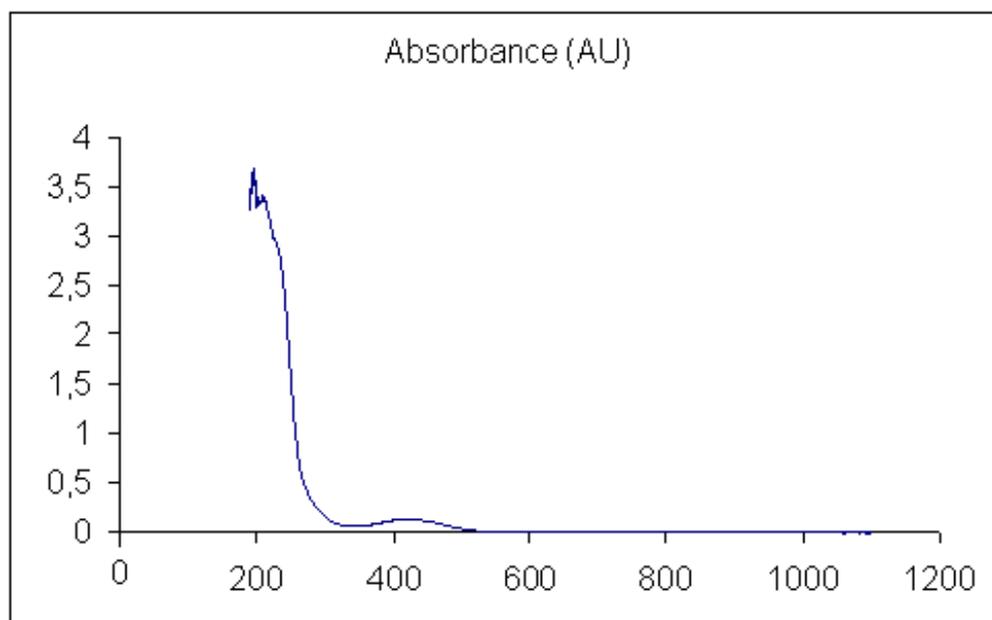


Figura XIV - Espectro de UV do acetato de sódio + APCF

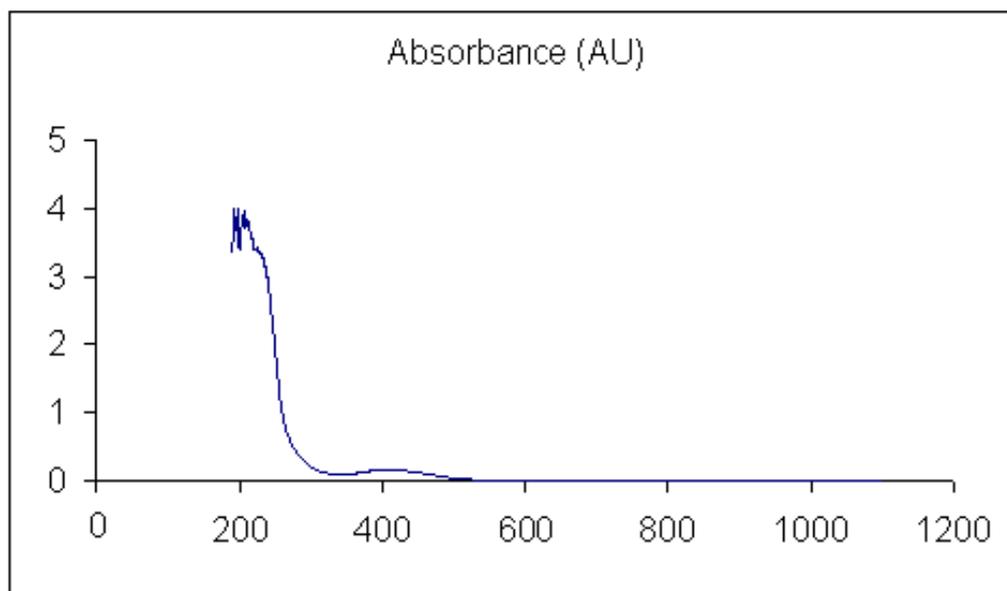


Figura XV – Espectro de UV do oxalato de sódio + APCF

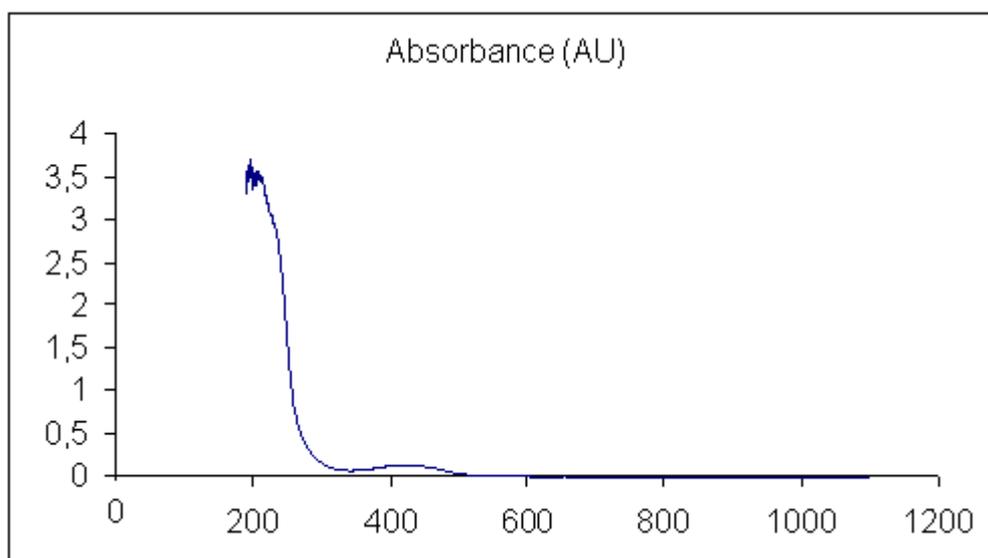


Figura XVI – Espectro de UV do malonato de sódio + APCF

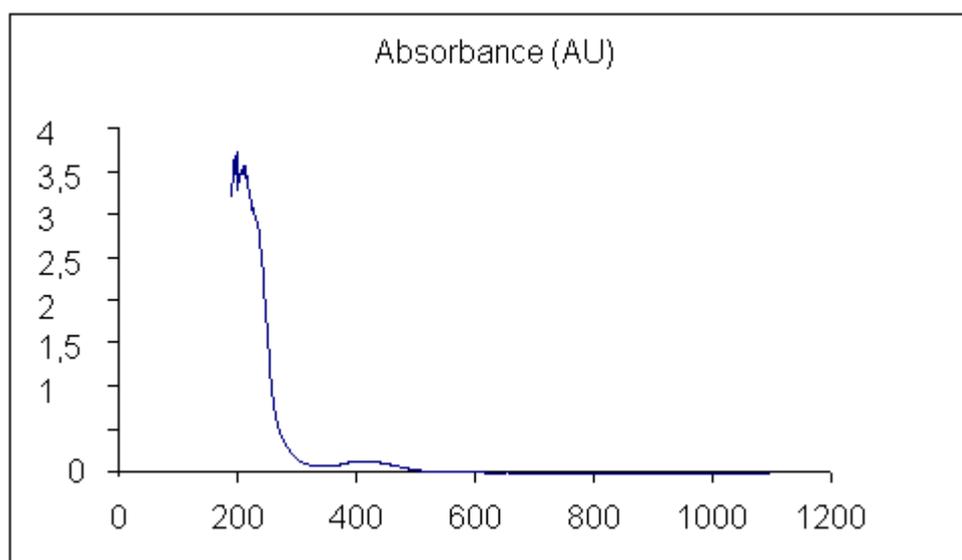


Figura XVII – Espectro de UV do succinato de sódio + APCF

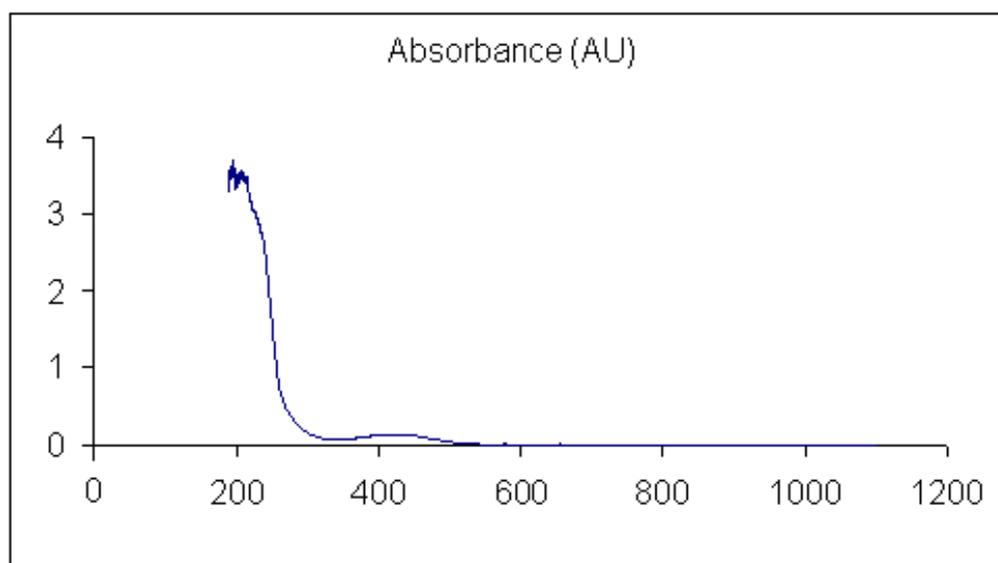


Figura XVIII – Espectro de UV do glutarato de sódio + APCF

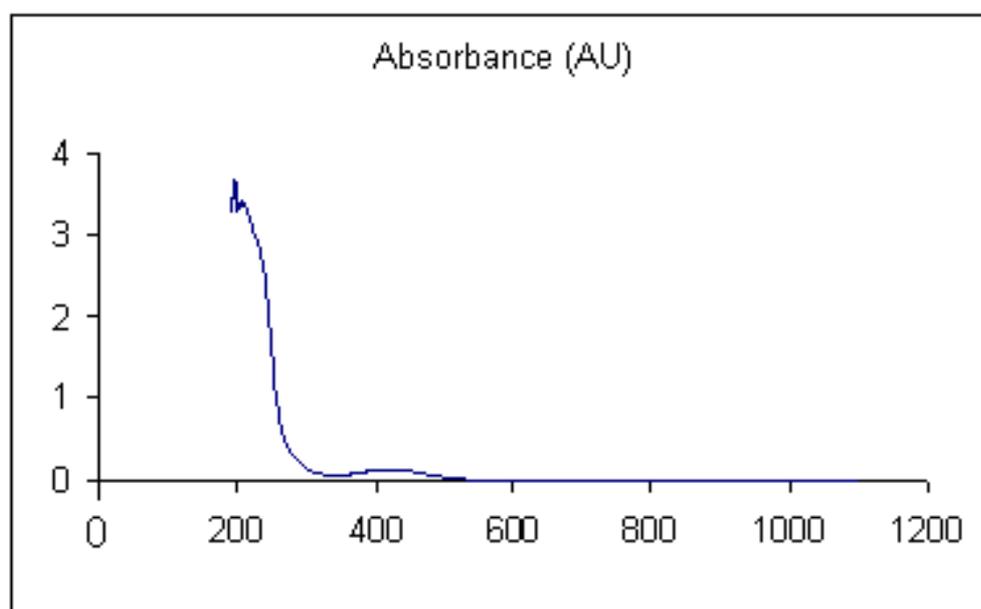


Figura XIX – Espectro de UV do adipato de sódio + APCF

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)