

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO DE MATERIAIS SEMICONDUTORES  
EMPREGANDO MCM-41 E MOF**

Katiúscia Machado Nobre Borba

Tese submetida como requisito obrigatório para obtenção do grau de  
Doutora em Ciência dos Materiais

Porto Alegre, Abril de 2019.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO DE MATERIAIS SEMICONDUTORES  
EMPREGANDO MCM-41 E MOF**

Katiúscia Machado Nobre Borba

Tese realizada sob a orientação da Prof. Dra. Katia Bernardo Gusmão e coorientação da Prof. Dra. Sibele Pergher, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Abril de 2019.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (01/2015) e (04/2019), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Katia Bernardo Gusmão e da Professora Doutora Sibeles Berenice Castellã Pergher. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**



Profa. Dra. Fernanda Trombetta

FURG



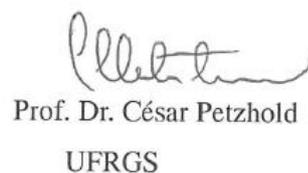
Profa. Dra. Rosane Ligabue

PUCRS



Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira

UFRGS



Prof. Dr. César Petzhold

UFRGS



Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão

(Orientadora)



Profa. Dra. Sibeles Berenice Castellã Pergher

(Coorientadora)



Katiúscia Machado Nobre Borba

(Doutoranda)

## **Agradecimentos**

À minha Chiara por toda força e amor.

Ao meu esposo Max pelo apoio, carinho e dedicação.

Aos meus pais Madalena e Antônio por todo incentivo e amor.

À Prof. Katia Bernardo Gusmão, pela sua orientação, carinho, amizade e dedicação, por estar sempre disponível quando necessário e por ser um exemplo como professora e orientadora.

À Prof. Sibeles Pergher pelo apoio e amizade.

Aos meus amigos do Laboratório de Reatividade e Catálise, pelo apoio e amizade. Agradeço principalmente às Letícias por toda amizade, pelos auxílios e por todos os trabalhos que fizemos juntas. Agradeço também à Bruna pela amizade e por todos os auxílios no laboratório.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e ao Instituto de Química. Também agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Ao Instituto de Tecnologia Química de Valência. Agradeço também aos meus orientadores Dr. Fernando Rey e ao Dr. Urbano Diaz pela oportunidade e pelo acolhimento durante o período em que estive em Valência.

Às amigadas construídas enquanto estive no ITQ. Agradeço principalmente ao Artur e ao Leonardo. Obrigado por serem minha família em Valência.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a concretização deste trabalho.

## Sumário

Lista de Figuras.....	4
Lista de Tabelas .....	9
Lista de Abreviaturas .....	10
Resumo .....	12
Abstract.....	13
Introdução .....	14
Objetivos.....	17
Capítulo 1. Revisão Bibliográfica.....	18
1.1 Materiais Porosos.....	18
1.1.1 Peneiras Moleculares .....	18
1.1.2 MOFs .....	24
1.2 Catalisadores .....	28
1.2.1 Catalisadores de Níquel .....	28
1.2.2 Catalisadores de Ródio .....	30
1.3 Condutividade Elétrica .....	32
1.3.1 Dependência da Temperatura .....	36
1.3.2 Condutividade Iônica.....	37
1.4 Polímeros Condutores.....	40
1.4.1 Propriedades Elétricas dos Polímeros.....	42
1.4.1.1 Cadeias de Carbono Dopados com Polarons .....	43
1.5 Polifenilacetilenos Substituídos.....	45
1.6 Membranas Poliméricas.....	46
1.6.1 Membranas com MOFs .....	48

Capítulo 2. Síntese e Caracterização dos Materiais Híbridos .....	50
2.1 Síntese dos Materiais Mesoporosos: MCM-41 .....	50
2.1.1 MCM-41 (40A).....	50
2.1.2 MCM-41 (20A) OH.....	50
2.1.3 MCM-41 (20A) H.....	51
2.2 Síntese dos Ligantes.....	52
2.2.1 Ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil) amino-4-(2,4,6-trimetilfenil) imino-2-penteno (L <sub>1</sub> )	52
2.2.2 Ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil) imino-2-penteno (L <sub>2</sub> ).....	53
2.3 Síntese dos Complexos de Níquel .....	54
2.3.1 Síntese do Aduto Ni(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> .....	54
2.3.2 Síntese do Complexo Dibromo (N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (Ni <sub>1</sub> ) .....	54
2.3.3 Síntese do Complexo Dibromo (N,N-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (Ni <sub>2</sub> ) .....	55
2.4 Síntese dos Materiais Mesoporosos Híbridos .....	56
2.4.1 Material Híbrido: Ancoragem dos Complexos de Níquel .....	56
2.4.2 Material Híbrido: Ancoragem do Silil Alquino .....	58
2.5 Resultados e Discussão .....	61
2.5.1 Caracterização do Material Mesoporoso (MCM-41).....	61
2.5.2 Caracterização dos Ligantes e Complexos .....	67
2.5.3 Caracterização dos Materiais Híbridos .....	72
2.6 Conclusão Parcial .....	82
Capítulo 3. Síntese, Caracterização e Aplicação dos Polímeros.....	84

3.1	Reações de Polimerização .....	84
3.2	Caracterização dos Polímeros .....	86
3.3	Resultados e Discussão .....	89
3.3.1	Catalisadores de Níquel- $\beta$ -Diimina .....	89
3.3.2	Catalisador de Ródio-nbd .....	97
3.4	Aplicação do Polifenilacetileno em Capacitor.....	109
3.4.1	Preparação do Eletrodo para Capacitor .....	109
3.4.2	Caracterização do Eletrodo para Capacitor .....	110
3.5	Conclusão Parcial .....	114
Capítulo 4.	Síntese e Aplicação do MOF UiO-66 .....	115
4.1	Síntese dos Materiais .....	115
4.1.1	Síntese do MOF UiO-66 .....	115
4.1.2	Preparação da SPEEK.....	115
4.1.3	Síntese dos Líquidos Iônicos .....	116
4.1.4	Encapsulamento do Líquido Iônico .....	117
4.1.5	Preparação de Membranas .....	117
4.2	Técnicas de Caracterizações .....	118
4.2.1	SPEEK e SPEEK/Zr-MOF .....	118
4.2.2	Zr-MOF e Zr-MOF/LI .....	119
4.2.3	SPEEK e SPEEK/Zr-MOF/LI .....	119
4.3	Resultados e Discussão .....	121
4.4	Conclusão Parcial .....	138
	Conclusões Finais .....	139
	Bibliografia .....	142

## Lista de Figuras

Figura 1: Peneiras moleculares naturais: Pedra-Pomes, à esquerda, e sodalita, no centro; à direita, uma amostra de zeólita ZSM-5 (24), uma peneira molecular sintética. ....	19
Figura 2: Estrutura de ligações de uma zeólita. ....	19
Figura 3: Estrutura das PMs mesoporosas MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c) (25). ....	20
Figura 4: Mecanismo proposto por Becky e colaboradores (14) para a formação dos materiais mesoporosos, como por exemplo a MCM-41. ....	22
Figura 5: Imagens de MEV para as amostras preparadas com diferentes razões molares Al/Zr. (a) Al/Zr=1000, (b) Al/Zr=2000, (c) Al/Zr=3000 e (d) Al/Zr=4000 (31). ....	23
Figura 6: Exemplos de estruturas de MOFs: (a) MOF-5 e (b) M-MOF-74 (36). ....	24
Figura 7: (a) Seis centros octaédricos do <i>cluster</i> óxido de zircônio (b) Célula unitária cfc do UiO-66; átomos: Zr (azul), O (vermelho), C (branco), H foram omitidos (38). ....	26
Figura 8: Diagrama esquemático do processo de preparação da HP-UiO-66 e montagem do capacitor (42). ....	27
Figura 9: Esquema geral do complexo níquel- $\alpha$ -diimina à esquerda e níquel- $\beta$ -diimina à direita (44). ....	28
Figura 10: Complexos de níquel (a) B-cat e (b) Cat.1 (45). ....	29
Figura 11: Complexos de ródio para as reações catalíticas de polimerização. ....	30
Figura 12: Exemplo de estrutura de níveis de energia para 12 átomos (55). ....	33
Figura 13: Exemplo de bandas de energia (55). ....	33
Figura 14: Configurações de bandas de energia (55). ....	34
Figura 15: Geração de elétron livre em um semiconductor (55). ....	34
Figura 16: Resistividade em função da temperatura para o cobre em diferentes graus de presença de impurezas e deformação (55). ....	36
Figura 17: Condutividade em função da temperatura para o silício intrínseco e em diferentes níveis de dopagem (55). ....	37
Figura 18: Mecanismos de Grotthuss (A) e veicular (B). ....	38
Figura 19: Condutividade elétrica de alguns materiais isolantes, semicondutores e metais (59). ....	40

Figura 20: Seção transversal de um LED de polímero.....	41
Figura 21: Cátion radical (polaron) formado pela remoção de um elétron no quinto átomo de carbono da cadeia. ....	43
Figura 22: Estrutura do polímero SPEEK. ....	47
Figura 23: Esquema de absorção de água nos poros de uma membrana SPEEK. ....	47
Figura 24: Síntese do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno ( $L_1$ ). ....	53
Figura 25: Síntese do ligante 2-(2,6-diisopropililfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno ( $L_2$ ). ....	53
Figura 26: Síntese do aduto $Ni(CH_3CN)_2Br_2$ . ....	54
Figura 27: Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) ( $Ni_1$ ).....	55
Figura 28: Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(2,6-diisopropililfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) ( $Ni_2$ ).....	55
Figura 29: Síntese do material mesoporoso híbrido $MNi_1$ e $MNi_2$ . ....	58
Figura 30: Síntese do silil alquino. ....	59
Figura 31: Difração de raios X da MCM-41(40A), MCM-41(20A)H e MCM-41(20A)OH.....	61
Figura 32: Curvas de adsorção de $N_2$ para os três seguintes materiais: (a) MCM-41(40A), (b) MCM-41(20A)H e (c) MCM-41(20A)OH.....	62
Figura 33: Espectro de $RMN^{29}Si$ para MCM-41(40A). ....	63
Figura 34: Morfologia da MCM-41(40A) com magnificação de (a) 303x, (b) 1kx e (c) 30kx. ....	64
Figura 35: Morfologia da MCM-41(20A)H com magnificação de (a) 3,32 kx (b) 11,81 kx e (c) 40,71 kx.....	64
Figura 36: Morfologia da MCM-41(20A)OH com magnificação de (a) 1,4 kx, (b) 6 kx e (c) 50 kx.....	64
Figura 37: Análises de MET para o material MCM-41(40A). ....	66
Figura 38: Mecanismo de formação da imina (77). ....	67
Figura 39: Representação do isomerismo imino-enamina. ....	68

Figura 40: Espectro de infravermelho do complexo dibromo(N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel (II).....	70
Figura 41: Espectro de infravermelho do complexo dibromo(N,N-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II). ....	70
Figura 42: Ancoragem do precursor silanol na MCM-41. ....	72
Figura 43: Análise de DRX da MCM-41(40A) e dos materiais <b>MNi<sub>1</sub></b> e <b>MNi<sub>2</sub></b> .....	73
Figura 44: Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> da MCM-41 calcinada e dos materiais híbridos <b>MNi<sub>1</sub></b> e <b>MNi<sub>2</sub></b> . ....	74
Figura 45: Representação da estrutura hexagonal dos poros da MCM-41 (27).....	75
Figura 46: Síntese do precursor (B) na obtenção do silil alquino. ....	77
Figura 47: Obtenção do silil alquino a partir do precursor (B). ....	78
Figura 48: Ancoragem do silil alquino na MCM-41(40A).....	78
Figura 49: Análise de DRX da MCM-41(40A) e do material <b>MS</b> .....	79
Figura 50: Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> da MCM-41 calcinada e do <b>MS</b> . .	79
Figura 51: Espectro de CP-MAS-RMN <sup>29</sup> Si para MCM-41(40A) e <b>MS</b> . ....	81
Figura 52: Imagens do material mesoporoso, ambas com magnificação de 15 kx: (a) MCM-41(40A) e (b)MS. ....	82
Figura 53: Reator de vidro.....	84
Figura 54: Etapas nas reações homogêneas.....	85
Figura 55: Etapas nas reações heterogêneas.....	86
Figura 56: Célula de ouro utilizada nas medidas de condutividade do polímero.....	88
Figura 57: Representação da reação de polimerização com catalisadores de níquel. ....	89
Figura 58: Polímero obtido por reação homogênea com o complexo <b>Ni<sub>1</sub></b> (a) e por reação heterogênea com o <b>MNi<sub>2</sub></b> (b).....	90
Figura 59: Cromatograma do PPANi <sub>1</sub> .....	91
Figura 60: Estruturas dos complexos <b>Ni<sub>1</sub></b> (a) e <b>Ni<sub>2</sub></b> (b). ....	92
Figura 61: Análises Termogravimétricas do PPANi <sub>1</sub> e PPAMNi <sub>1</sub> .....	93
Figura 62: Obtenção do polifenilacetileno com o catalisador de Rh-nbd. ....	97
Figura 63: Polímero obtido por reação homogênea PPARh <sub>1</sub> (a, b) e por reação heterogênea com o PPAMSRh <sub>1</sub> (c).....	97
Figura 64: Cromatograma do PPARh <sub>1</sub> . ....	99

Figura 65: Mecanismo proposto na obtenção do polifeniacetileno usando o catalisador de Rh-nbd. ....	101
Figura 66: Mecanismo de formação das espécies ativas (52). ....	102
Figura 67: Análise termogravimétrica dos polímeros PPAMSRh <sub>1</sub> e PPARh <sub>1</sub> . ....	102
Figura 68: Espectros de UV-Vis e valores de <i>E<sub>g</sub></i> medidos para PPARh <sub>1</sub> <sup>5</sup> (a) e PPAMSRh <sub>1</sub> <sup>6</sup> (b). ....	106
Figura 69: Imagens de MEV do PPAMSRh <sub>1</sub> <sup>6</sup> (a,b,c) e PPARh <sub>1</sub> <sup>5</sup> (d,e,f). ....	108
Figura 70: Esquema do método de <i>casting</i> . ....	109
Figura 71: Voltamogramas cíclicos para amostras POMA/PPAMSRh <sub>1</sub> <sup>6</sup> . ....	111
Figura 72: Voltamogramas cíclicos para amostra POMA pura e POMA/PPAMSRh <sub>1</sub> <sup>6</sup> . ....	112
Figura 73: Voltamogramas cíclicos para os capacitores POMA (a) e POMA/PPAMSRh <sub>1</sub> <sup>6</sup> (b) após 3000 ciclos. ....	113
Figura 74: Espectro de infravermelho (a) e análise termogravimétrica (b) das amostras S0, SMOF2,5, SMOF7,5 e SMOF10. ....	121
Figura 75: Análises de DRX das amostras Zr-MOF, Zr-MOF/BH5, Zr-MOF/BM5 e Zr-MOF/TEA5. ....	124
Figura 76: Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> , área superficial e volume de poro das amostras Zr-MOF, MOF/BM5, MOF/BH5 e MOF/TEA5. ....	125
Figura 77: Imagens de MEV e distribuição de tamanho de partículas do Zr-MOF (a-b), MOF/BH2,5 (c-d), MOF/BH5 (e-f), MOF/BM2,5 (g-h), MOF/BM5 (i-j), MOF/TEA2,5 (l-m) e MOF/TEA5 (n-o). ....	127
Figura 78: Espectros de infravermelho de SMOF/TEA (a), SMOF/BM (b), SMOF/BH (c). ....	128
Figura 79: DRX das amostras do Zr-MOF. ....	129
Figura 80: Curvas de TGA para as amostras SMOF7,5, SMOF/TEA5, SMOF/BH5 e SMOF/BM5. ....	131
Figura 81: Perfilometria e rugosidade das amostras S0 (a), SMOF7,5 (b), SMOF/TEA5 (c), SMOF/BH5 (d) e SMOF/BM5 (e). ....	132

Figura 82: Seções transversais das amostras S0 (a), SMOF/BH2,5 (b), SMOF/BH5 (c), SMOF/BM2,5 (d), SMOF/BM5 (e), SMOF/TEA2,5 (f) e SMOF/TEA5 (g).....	133
Figura 83: Ângulo de contato (a) e absorção de água (b) das amostras S0, SMOF7,5, SMOF/TEA2,5, SMOF7/TEA5, SMOF/BH2,5, SMOF/BH5, SMOF/BM2,5 e SMOF/BM5.....	134
Figura 84: Lixiviação das amostras SMOF/TEA2.5, SMOF/TEA5, SMOF/BH2.5, SMOF/BH5, SMOF/BM2.5 e SMOF/BM5. ....	135
Figura 85: Estabilidade oxidativa das amostras. ....	136

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Dados dos espectros de RMN <sup>1</sup> H para L <sub>1</sub> e L <sub>2</sub> . .....	68
Tabela 2: Dados dos espectros de infravermelho para L <sub>1</sub> e L <sub>2</sub> . .....	69
Tabela 3: Valores das bandas referentes à ligação C=N dos infravermelhos dos ligantes e dos complexos. ....	71
Tabela 4: Propriedades estruturais do material puro e dos materiais híbridos. ....	76
Tabela 5: Propriedades estruturais da MCM-41(40A) e do MS. ....	80
Tabela 6: Siglas dos polímeros sintetizados. ....	86
Tabela 7: Resultados das reações de polimerização e resultados da análise de GPC, com catalisador de Ni-β-diimina. ....	92
Tabela 8: Condutividades obtidas para os polímeros utilizando os catalisadores de Ni. 95	
Tabela 9: Condições das reações de polimerização e resultados da análise de GPC, com catalisador de Rh-nbd. ....	99
Tabela 10: Condutividades obtidas para os polímeros utilizando o catalisador de Rh. 105	
Tabela 11: Condutividades obtidas para os polímeros utilizando os catalisadores de Ni. ....	105
Tabela 12: Composição das membranas SPEEK/Zr-MOF. ....	117
Tabela 13: Composição das membranas SPEEK/Zr-MOF/LI. ....	118
Tabela 14: Condutividade protônica (σ) e umidade relativa (UR) das membranas SPEEK/Zr-MOF com diferentes quantidades de Zr-MOF a 25°C e a 80 °C. ....	122
Tabela 15: Condutividade protônica (σ) das membranas compósitas SPEEK/MOF com diferentes quantidades de líquido iônico 25 °C/100% UR e 80 °C/60% UR. ....	137

## Lista de Abreviaturas

<b>Al/Ni</b>	Relação molar alumínio/níquel
<b>BASF</b>	<i>Badische Anilinen und Soda Fabrik</i>
<b>BET</b>	Método de Brunauer-Emmett-Teller
<b>BIm</b>	Butilimidazol
<b>BMI</b>	Butil-3-metilimidazólio
<b>CCA</b>	Cinzas de casca de arroz
<b>CMC</b>	Concentração micelar crítica
<b>CPTMS</b>	Cloropropiltrimetoxisilano
<b>DMA</b>	Dimetilacetamida
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DRX</b>	Difração de raios-X
<b>EASC</b>	<i>Ethylaluminum sesquichloride</i> (Sesquicloreto de etilalumínio)
<b>EIE</b>	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
<b>GPC</b>	Cromatografia por Permeação em Gel
<b>ITO</b>	Óxido de índio-estanho
<b>L<sub>1</sub></b>	Ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil) amino-4-(2,4,6-trimetilfenil) imino-2-penteno
<b>L<sub>2</sub></b>	Ligante 2-(2,6-diisopropililfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno
<b>LI</b>	Líquido Iônico
<b>MCM</b>	<i>Mobil Composition of Matter</i>
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MEV-FEG</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
<b>MOF</b>	<i>Metal-Organic Framework</i>
<b>MS</b>	Mesoporoso silil alquino
<b>nbd</b>	2,5-norbornadieno
<b>Ni<sub>1</sub></b>	Complexo Dibromo(N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel(II)
<b>Ni<sub>2</sub></b>	Complexo Dibromo(N,N-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentano-diimina) níquel(II)
<b>PCA</b>	Potencial de circuito aberto
<b>PEMFC</b>	Célula Combustível com Membrana de Troca de Prótons

<b>PhA</b>	Fenilacetileno
<b>PhA/Ni</b>	Relação molar fenilacetileno/níquel
<b>PM</b>	Peneira Molecular
<b>POMA</b>	poli o-metoxianilina
<b>PPA</b>	Polifenilacetileno
<b>PS/DVB</b>	Poliestireno-divinilbenzeno
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>SMOF</b>	SPEEK/Zr-MOF
<b>SPEEK</b>	Poli (éter éter cetona) sulfonado
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>TEA-PS</b>	Ácido 3-trietilamônio-propano sulfônico
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>UiO</b>	MOF <i>Universitetet i Oslo</i> 66
<b>UR</b>	Umidade relativa
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível
<b>VC</b>	Voltametria cíclica

## Resumo

Desde a descoberta das propriedades condutoras dos polímeros, estes materiais têm encontrado diversas aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como eletrodos para capacitores e membranas de troca protônica para células a combustível. O propósito deste trabalho foi a síntese e a utilização de materiais mesoporosos MCM-41 e Zr-MOF na obtenção de materiais semicondutores. A MCM-41 foi empregada para obter suportes de complexos de níquel e de ródio na síntese de polifenilacetilenos. Os materiais híbridos MCM-41/orgânico foram aplicados na obtenção de cadeias de polifenilacetileno ordenadas, enquanto que o Zr-MOF foi empregado na síntese de membranas poliméricas para melhorar a condutividade de membranas contendo SPEEK com diferentes líquidos iônicos.

A utilização da MCM-41 levou ao desenvolvimento do material híbrido sililado (MS), que por sua vez teve grande importância na obtenção de polifenilacetileno semicondutor, com condutividade de  $8,13 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ . O MS foi também responsável por diminuir o espaçamento entre bandas do polifenilacetileno de 2,13 eV para 1,83 eV. O polifenilacetileno, quando aplicado em um capacitor, se mostrou estável após 3000 ciclos de carga e descarga e produziu uma capacitância elevada quando comparado ao polímero POMA.

A incorporação de 7,5% em massa de MOF UiO-66 (Zr-MOF) no polímero SPEEK aumentou a condutividade protônica da membrana, chegando a  $172 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Entre os três líquidos iônicos testados nas membranas SPEEK/Zr-MOF, a incorporação de 2,5% de TEA-PS.HSO<sub>4</sub> encapsulado no Zr-MOF apresentou uma maior capacidade de retenção de água e o melhor resultado de condutividade de prótons entre as membranas SPEEK/MOF-LI estudadas. A membrana SPEEK/Zr-MOF/TEA se mostrou promissora na aplicação em células a combustível.

## Abstract

Since the discovery of the conductive properties of polymers, many applications have been found for these materials in electronic devices, such as electrodes for capacitors and proton exchange membranes for fuel cells. The purpose of this work was the synthesis and use of the mesoporous materials MCM-41 and Zr-MOF to obtain semiconductor materials. MCM-41 was used to obtain supports of nickel and rhodium complexes in the synthesis of polyphenylacetylenes. The MCM-41/organic hybrid materials were applied in the preparation of ordered polyphenylacetylene chains, whereas Zr-MOF was used in the synthesis of polymer membranes in order to improve the conductivity of membranes containing SPEEK with different ionic liquids.

The use of MCM-41 led to the development of a silylated hybrid material (MS), which in turn had great importance in the production of polyphenylacetylene semiconductor, with conductivity of  $8.13 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ . MS was also responsible for decreasing the band gap of polyphenylacetylene from 2.13 eV to 1.83 eV. When applied in a capacitor, polyphenylacetylene was stable after 3,000 charge/discharge cycles and reached high capacitance when compared to the POMA polymer.

The incorporation of 7.5 %wt of MOF UiO-66 (Zr-MOF) in the SPEEK polymer increased the proton conductivity of the membrane, reaching  $172 \text{ mS cm}^{-1}$  at  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Among the three ionic liquids tested on the SPEEK/Zr-MOF membranes, the incorporation of 2.5% TEA-PS.HSO<sub>4</sub> encapsulated in the Zr-MOF presented a higher water retention capacity and the best proton conductivity result among the SPEEK/MOF-LI membranes studied. The SPEEK/Zr-MOF/TEA membrane proved promising for application in fuel cells.

## Introdução

Analisando o histórico sobre as aplicações dos polímeros, fica evidente que uma das suas propriedades mais notáveis é o seu comportamento como isolante elétrico. O desenvolvimento dos polímeros sintéticos se iniciou na década de 1920, sob uma base ainda empírica. Desde então, com a introdução do plástico no mercado mundial, novas demandas foram surgindo para a utilização de polímeros, tais como produtos descartáveis, artigos para o lazer, eletroeletrônicos, entre outros.

A descoberta das propriedades condutoras dos polímeros ocorreu por volta dos anos 1950, com a intenção de associar as propriedades mecânicas dos polímeros às propriedades elétricas dos metais. Os “metais sintéticos”, como é chamada essa nova classe de materiais, podem ser utilizados em diversas aplicações, tais como eletrodos em capacitores, dispositivos electrocrômicos, sensores, LEDs, anticorrosivos, células solares, blindagem eletromagnética, entre muitas outras.

Os poliacetilenos e poliarilacetilenos possuem como característica comum a presença de longos sistemas de ligações  $\pi$  conjugadas, que conferem propriedades de condutividade elétrica a esses polímeros sintéticos. Gruber e colaboradores (1) realizaram a polimerização do fenilacetileno usando como catalisador um complexo dicatiônico de níquel e cocatalisadores do tipo alquilalumínio, e como resultado obtiveram valores de condutividade similares aos do polifenilacetileno dopado. Sendo assim, os poliacetilenos substituídos mostram-se candidatos promissores na produção do polímero condutor.

As propriedades destes polímeros são fortemente relacionadas à sua microestrutura e morfologia (2). Uma maior condutividade elétrica é obtida quando são preparados polímeros com maior homogeneidade, poucos defeitos e com maior ordenamento molecular e supramolecular (3-5). Para isso existem várias estratégias possíveis; uma delas é a utilização de sistemas reacionais com diferentes combinações de complexos e suportes.

Complexos que utilizam níquel ou ródio como metal de transição na sua estrutura já foram relatados na literatura como catalisadores eficientes na produção de polifenilacetilenos substituídos (1; 6). Motoshige e colaboradores (7) mostraram, que a polimerização de fenilacetileno com o catalisador  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ -amina pode produzir polímeros com estereoquímica e coloração diferentes dependendo das condições de síntese.

Um dos métodos mais promissores para a obtenção de polímeros de elevada condutividade é o encapsulamento das cadeias poliméricas, que promove um crescimento ordenado dentro da matriz hospedeira. Suportes com mesoporos maiores permitem a imobilização de complexos mais volumosos, criando-se assim sistemas mais versáteis de preparação das cadeias poliméricas. Além disso, diferentes suportes mesoporosos tubulares, como a MCM-41, orientam o crescimento direcional das cadeias ordenadas do polímero.

A importância dos materiais porosos têm crescido devido à versatilidade de suas propriedades estruturais, como tamanhos de poros, e as possibilidades de modificações químicas, características que os tornam atrativos para serem aplicados em inúmeras áreas (8-10). A MCM-41 é definida como um material mesoporoso inorgânico, com estrutura formada basicamente por Si e O, e suas ligações possibilitam modificações como a adição de heteroátomos nas suas cadeias e o ancoramento de grupos funcionais orgânicos e inorgânicos às suas paredes. Esses atributos os tornam atrativos na busca de novos catalisadores (11). Materiais porosos formados por uma rede de metais de transição conectados a cadeias orgânicas, conhecidos por MOFs (*metal organic framework*), vêm sendo investigados e surgem como uma classe de materiais porosos promissores para aplicações que necessitam de uma grande área superficial, poros largos, aliados a sítios metálicos (12). Ao encontro disto, o Laboratório de Reatividade e Catálise da UFRGS vem desenvolvendo pesquisas sobre a síntese e a utilização de materiais micro e mesoporosos desde 1998, tendo publicações de grande relevância na área de materiais porosos (13-16). Além disso, na última década, o laboratório vem desenvolvendo pesquisas com peneiras moleculares na obtenção de materiais híbridos aplicadas na síntese de oligômeros e polímeros (17-19). A tese foi realizada em sua

maior parte no Laboratório de Reatividade e Catálise da UFRGS, que possui uma vasta experiência na aplicação de catalisadores organometálicos na obtenção oligômeros e polímeros (20-21). Parte também foi desenvolvida no Instituto de Tecnologia Química (ITQ) da Universidade Politécnica de Valencia (UPV), na Espanha, onde foram aprimorados os conhecimentos em síntese e caracterização de materiais mesoporosos e MOFs.

O desenvolvimento dessa tese tem como propósito a síntese e a utilização de materiais mesoporosos MCM-41 e Zr-MOF na obtenção de materiais semicondutores. A MCM-41 é empregada visando a obtenção de suportes de complexos de níquel e de ródio na síntese de polifenilacetilenos. Os materiais híbridos MCM-41/orgânico são aplicados visando a obtenção de cadeias poliméricas ordenadas. O Zr-MOF, neste trabalho, é aplicado na síntese das membranas poliméricas com intuito de melhorar a condutividade das membranas contendo SPEEK (poli(éter éter cetona) sulfonado) com diferentes líquidos iônicos.

## Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é obter materiais semicondutores utilizando materiais porosos, empregando MCM-41 e MOF UiO-66.

### Objetivos Específicos

- Sintetizar MCM-41 com diferentes tamanhos de poros;
- Sintetizar os materiais híbridos com MCM-41 e dois diferentes complexos Ni(diimina);
- Sintetizar um material híbrido MCM-41 e silil-alquino;
- Realizar reações de polimerização do fenilacetileno em meio homogêneo e heterogêneo usando precursores catalíticos de níquel e de ródio (empregando os diferentes materiais híbridos);
- Avaliar as propriedades dos polímeros obtidos com os diferentes materiais;
- Empregar o material metal-orgânico MOF UiO-66 em membranas contendo o polímero SPEEK/líquido iônico e avaliar as propriedades das membranas comparando-as com uma membrana SPEEK pura.

## **Capítulo 1. Revisão Bibliográfica**

Primeiramente serão explicitadas as vantagens do uso de materiais mesoporosos e metal-orgânicos. Em seguida será feito um comparativo entre os catalisadores de níquel e de ródio em reações de polimerização homogênea e heterogênea. Por fim, serão apresentados os aspectos pertinentes à condutividade elétrica dos polímeros e de membranas poliméricas.

### **1.1 Materiais Porosos**

#### **1.1.1 Peneiras Moleculares**

As peneiras moleculares (PMs) são materiais sólidos com porosidade definida e com geometria de poros conhecida. Como o próprio nome sugere, elas são capazes de “peneirar” moléculas de determinado tamanho ou geometria, separando-as de outras substâncias.

Devido a essa capacidade, as peneiras moleculares encontram vasta aplicação nas mais diversas áreas tecnológicas (22-23), como na catálise, na indústria petroquímica, para produção de álcool e derivados de petróleo, na área médica e farmacêutica, entre inúmeras outras aplicações. Entre naturais e sintéticas, são conhecidas pelo menos 130 estruturas diferentes de peneiras moleculares (Figura 1); essas estruturas são diferenciadas pela maneira como os tetraedros estão conectados ou os poliedros se empilham. O diâmetro dos poros de uma peneira molecular é da ordem de nanômetros (nm) - cerca de 100 vezes mais fino que um fio de cabelo.



Figura 1: Peneiras moleculares naturais: Pedra-Pomes, à esquerda, e sodalita, no centro; à direita, uma amostra de zeólita ZSM-5 (24), uma peneira molecular sintética.

PMs com diâmetro de poro menores que 2 nm são classificadas como microporosas (zeólitas). A estrutura desses alumino-silicatos cristalinos (Figura 2) é constituída pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo  $TO_4^-$ , sendo que T pode representar os átomos de alumínio ou silício, unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. A estrutura confere à zeólita uma elevada área superficial, porém o tamanho reduzido do diâmetro do poro impede o acesso de moléculas maiores ao seu interior.

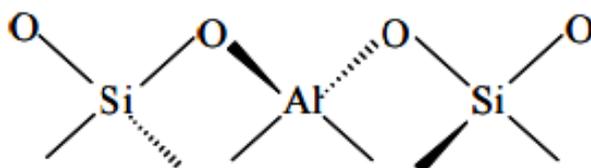


Figura 2: Estrutura de ligações de uma zeólita.

O uso crescente de catalisadores mais volumosos levou à necessidade de utilizar materiais estruturados com mesoporos altamente ordenados, com diâmetro maiores que 2 nm e uma grande área superficial. Em 1992, uma nova família de materiais foi descoberta e ficou conhecida com M41S (*Mobil 41: synthesis*). Essa família é constituída por três tipos de materiais que são obtidos por métodos distintos de síntese que direcionam a estruturas diferentes. São eles (Figura 3):

- **MCM-41:** Possui estrutura hexagonal de tubos paralelos e sistema unidirecional de poros;
- **MCM-48:** Possui tubos com estrutura cúbica e um sistema de poros interconectados;
- **MCM-50:** Possui estrutura lamelar, constituída de camadas intercaladas de sílica e duplas camadas de surfactante.

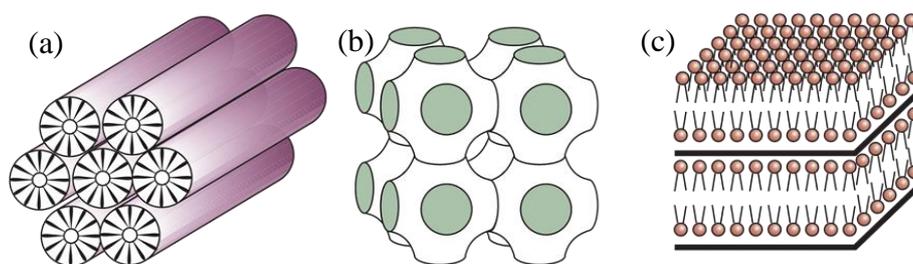


Figura 3: Estrutura das PMs mesoporosas MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c) (25).

#### 1.1.1.1 MCM-41

A MCM-41 (*Mobil Composition of Matter-41*) é um material mesoporoso da família da M41S, hexagonal, com um diâmetro de poro de estreita distribuição (entre 15 e 100 Å), possuindo áreas específicas de até  $1400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Na síntese de materiais do tipo M41S são utilizados quatro tipos de reagentes considerados essenciais: o solvente, a fonte de sílica, o agente mineralizante e o direcionador de estrutura. Detalharemos a seguir os três últimos reagentes.

A **fonte de sílica** constitui o esqueleto do material. As fontes de sílica podem ter diversas origens e as mais utilizadas são a sílica pirolizada, o silicato de sódio e ortosilicato de tetraetila (TEOS). Como fontes alternativas, podem ser utilizadas, por exemplo, cinzas de carvão e cinzas de casca de arroz (CCA), que diminuem os custos de produção, além de reaproveitar um material que seria descartado. Em um artigo recente, Adam e colaboradores (26) utilizaram uma MCM-41 funcionalizada com ácido, sintetizada a partir de CCA e obtiveram uma alta seletividade (99,5%) para produtos monoalquilados, mostrando que, apesar de a CCA não produzir uma MCM-41 de alta pureza, obtêm-se resultados satisfatórios.

Como **agentes mineralizantes**, o NaOH e o TMAOH-hidróxido de tetrametil amônio são os mais utilizados. A função destes é mineralizar a sílica em espécies solúveis, fornecendo hidroxilas para o meio reacional, tornando a morfologia adequada para que ocorra a associação com as moléculas do surfactante. Algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com outras substâncias como agentes mineralizantes; alguns exemplos são bases fracas como metilamina, etilamina e dietilamina. O meio ácido também pode atuar como agente mineralizante; foram relatados trabalhos com ácido clorídrico e ácido bromídrico (27).

O **direcionador de estrutura**, também conhecido como surfactante, age principalmente no controle do tamanho do poro. São moléculas anfifílicas, que contêm uma cabeça hidrofílica carregada positivamente e uma cauda carregada negativamente; são parcialmente solúveis em água e solúveis em solventes apolares. Os surfactantes, em contato com o solvente (geralmente água), formam micelas constituídas de 50 a 120 monômeros. As micelas são formadas a partir de uma determinada concentração micelar crítica ( $CMC_1$ ) em conjunto com uma temperatura específica, denominada *temperatura de Kraff*. Elevando-se a concentração, atinge-se a  $CMC_2$ , na qual as micelas se agregam em forma de bastonetes.

O comportamento das micelas pode se dar de forma normal ou inversa. Quando o solvente utilizado é a água, os grupos hidrofóbicos se orientam para o interior da micela, enquanto que o grupo hidrofílico se situa na parte externa, onde permanece hidratado. O inverso ocorre quando se dissolve o surfactante em um solvente apolar.

Na última etapa da síntese ocorre a calcinação, que promove a remoção do surfactante dos poros, que ficam assim desobstruídos para novo uso. A Figura 4 mostra o esquema da síntese do material MCM-41 proposto por Becky e colaboradores (28).

Uma importante diferença entre as peneiras moleculares microporosas e mesoporosas é a forma como ocorre a organização das paredes dos tubos e poros desses materiais. Nos materiais microporosos, é possível definir uma célula unitária e determinar as posições cristalográficas. Isso já não acontece com os materiais mesoporosos. Por exemplo, nas estruturas da Figura 3, não é possível discernir as

posições dos átomos T (Si) nem as arestas correspondentes às ligações T-O-T; especificamente na MCM-41, a única organização existente é a geometria tetraédrica dos átomos T. Entre as unidades  $TO_4$  não existe um arranjo definido de átomos, portanto esses materiais possuem paredes de sílica amorfa. É importante mencionar, entretanto, que esse não é um material completamente sem organização, pois existe uma rede hexagonal ordenada, onde um poro é conectado a outros seis. Através da análise de difração de raios X de uma MCM-41, fica evidente a ausência de picos em ângulos maiores, confirmando que o material não é cristalino.

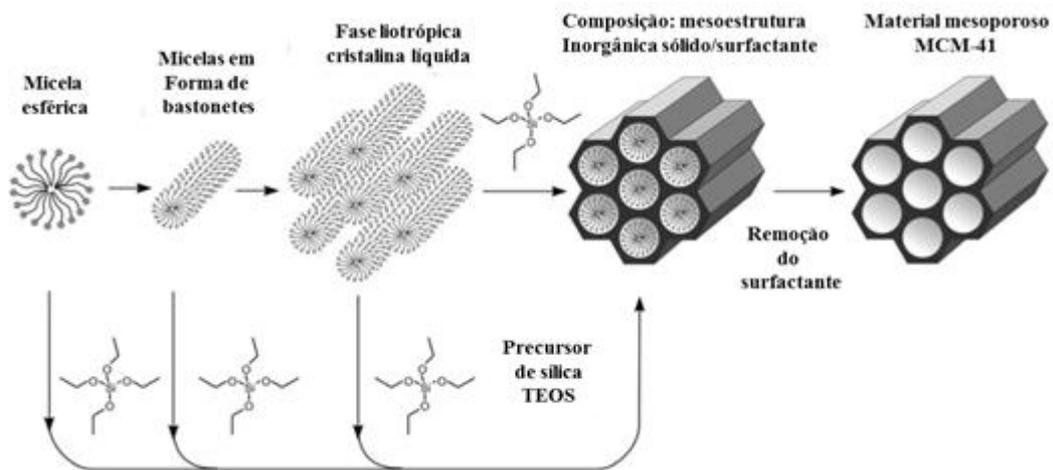


Figura 4: Mecanismo proposto por Becky e colaboradores (14) para a formação dos materiais mesoporosos, como por exemplo a MCM-41.

Algumas pesquisas têm sido desenvolvidas com o uso de MCM-41 como matriz hospedeira. Costa e colaboradores (29) relataram a síntese do políndol a partir de um aluminossilicato mesoporoso, Na-AlMCM-41 utilizado como hospedeiro e observaram que, após a polimerização, as estruturas porosas dos materiais são preservadas e o composto tem uma condutividade por volta de  $4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , apresentando um comportamento semicondutor a temperatura ambiente.

Utilizando MCM-41 e SBA-15, Takamori e colaboradores (30) encapsularam polianilina (PANI) dentro dos mesoporos ordenados do material silícico ordenado. Eles compararam dois diferentes métodos de incorporação do monômero anilina nas paredes da MCM-41 e da SBA-15. Entre os dois materiais, ambos preparados pelo método de

adsorção de vapor, a SBA-15 mostrou-se mais ordenada, enquanto o compósito formado por PANI e SBA-15 mostrou-se o mais condutor dentre as outras amostras.

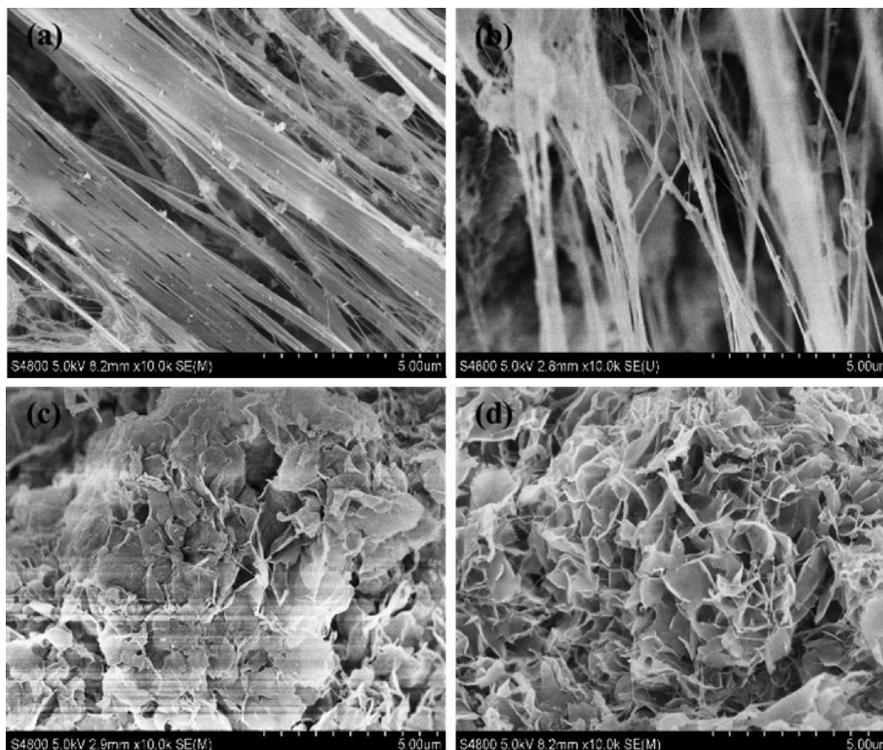


Figura 5: Imagens de MEV para as amostras preparadas com diferentes razões molares Al/Zr. (a) Al/Zr=1000, (b) Al/Zr=2000, (c) Al/Zr=3000 e (d) Al/Zr=4000 (31).

Além da MCM-41, outros materiais vêm sendo aplicados como hospedeiros em polimerização. A obtenção de nanofibras, nanofolhas e flóculos de polietileno foi investigada por Hu e colaboradores (31), utilizando  $\text{TiO}_2$  como suporte e um catalisador metalocênico  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  ( $\text{Cp}$  = ciclopentadienil), em que altas razões de Al/Zr foram responsáveis por obter nanofilmes de polietileno. A Figura 5 mostra como a mudança na morfologia do polímero obtido é diretamente conectada à mudança nas condições reacionais.

### 1.1.2 MOFs

A classe de materiais porosos composta de estruturas metal-orgânicas (MOFs) tem possibilitado avanços em diversas linhas de pesquisa, como na catálise (32), na confecção de adsorventes de gases (33), em membranas para células combustíveis (34), em materiais de eletrodos (35), entre outras. Características como boa estabilidade, grande área superficial e alta porosidade fazem dos MOFs materiais promissores para diversas aplicações.

Os MOFs são constituídos por uma extensa rede de cátions como  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zr^{+4}$  entre muitos outros, ou agrupamentos (clusters) metálicos, coordenados a moléculas orgânicas multidentadas, em sua maioria carboxilatos, bipyridinas, sulfonatos ou fosfonatos. Forma-se assim uma estrutura de dimensões de poros bem definidas, conferindo um bom desempenho nas aplicações desejadas. Isso motivou a síntese de centenas de diferentes tipos de MOFs. Na Figura 6, duas estruturas de MOFs são representadas (a) MOF-5 e (b) M-MOF-74.

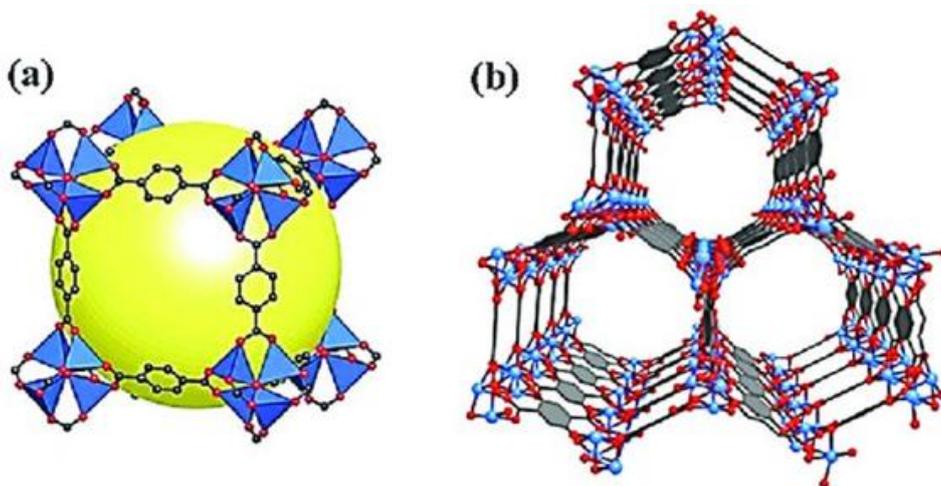


Figura 6: Exemplos de estruturas de MOFs: (a) MOF-5 e (b) M-MOF-74 (36).

Nos exemplos apresentados na Figura 6, mostram as estruturas do MOF-5 (a), também chamado de IRMOF-1, que é constituído  $Zn_4O(BDC)_3$  e  $BDC^{2-}$  = ácido 1,4-benzoldicarboxílico, e da estrutura M-MOF-74 (b) que pode ser constituída de uma série de cátions, entre eles  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , coordenados a

ligantes orgânicos DBDC (2,5-dihidroxibenzeno-1,4-dicarboxilato). Fazendo uma comparação entre os dois tipos de MOFs, fica evidente que não só o tamanho do ligante orgânico pode ser modificado para adaptar o volume de poros disponível, mas também que os metais podem servir como sítios metálicos em locais específicos, mostrando que pequenas modificações geram tipos de materiais com diferentes propriedades físico-químicas para diversas aplicações.

Estruturas metal-orgânicas são excelentes candidatos a materiais de eletrodo em dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica. Mehtab e colaboradores (37), investigaram o uso dos MOF aplicados a baterias e supercapacitores. Os materiais apresentaram não somente um ótimo desempenho como catalisadores com cátodo de metal para aplicação em baterias de Li-O<sub>2</sub> de alto desempenho, mas também atuam como membranas para redução de oxigênio em aplicações práticas de operação bem-sucedida de baterias de Li-O<sub>2</sub> em condição ambiente. MOFs com morfologia e estruturas otimizadas devem ser utilizados para fornecer locais ativos catalíticos uniformemente distribuídos, alta área de superfície e excelente condutividade iônica e eletrônica. A combinação dessas extraordinárias propriedades facilita o aprimoramento da atividade eletrocatalítica das baterias de Li-O<sub>2</sub>.

Diferentes classes de MOFs podem ser citadas como os mais utilizados em diversos meios: IRMOF-1, IRMOF-8, M-MOF-74, HKUST-1, MIL-100, MIL-101, ZIF-8, MOF-177 e UiO-66. Na próxima seção serão apresentadas as características pertinentes que tornam o MOF UiO-66 uma boa escolha para a aplicação em membranas.

### 1.1.2.1 MOF-UiO-66

UiO-66 (UiO: Universidade de Oslo), é um MOF baseado em zircônio de estrutura altamente cristalina. Os materiais UiO (MOF Zr-tereftálico) consistem de octaedros regulares com Zr [ $Zr_6O_4(OH)_4$ ] e 12 ligantes orgânicos tereftálicos (1,4-benzenodicarboxilato, BDC) que formam uma estrutura porosa tridimensional. Como mostra a Figura 7, onde o item (a) apresenta o aglomerado octaédrico de UiO-66 que contém seis centros de cátions Zr conectados com oito oxigênios, dos quais três formam pontes Zr- O ( $\mu_3$ -O) e 4 os outros Zr – OH ( $\mu_3$ -OH) que são protonados.

Além disso, cada unidade de *cluster* é conectada a 12 *clusters* vizinhos por ligantes BDC para estabelecer um arranjo cúbico de face centrada (CFC), como mostrado na Figura 7 (b).

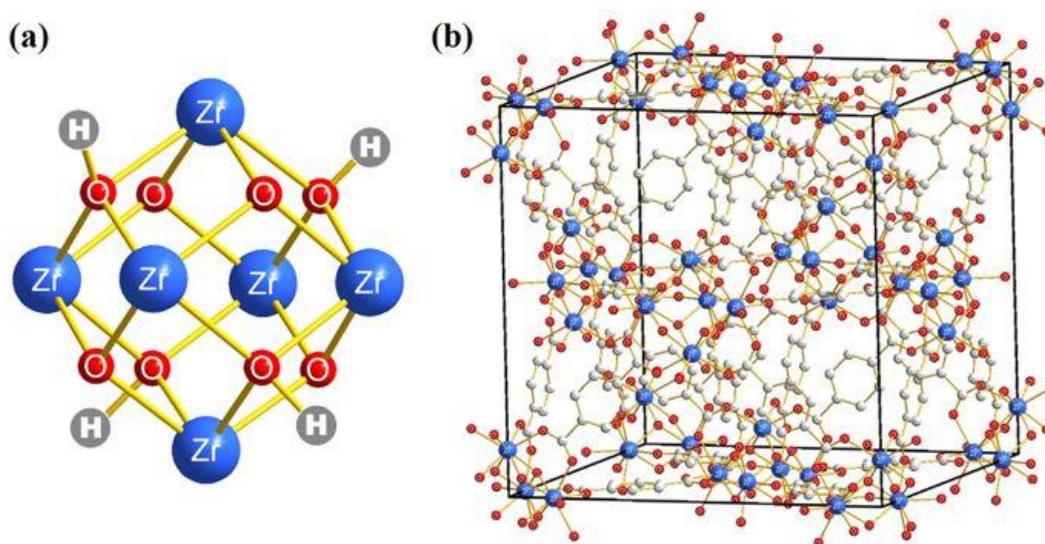


Figura 7: (a) Seis centros octaédricos do *cluster* óxido de zircônio (b) Célula unitária cfc do UiO-66; átomos: Zr (azul), O (vermelho), C (branco), H foram omitidos (38).

O alto grau de conectividade juntamente com as fortes ligações de coordenação entre o zircônio e o oxigênio, tornam o MOF ligeiramente estável, mesmo sob condições ácidas ou alcalinas (39). Dentre os MOFs, o UiO-66 tem atraído grande atenção devido à sua estabilidade em água e sua atividade eletroquímica. Estes têm sido

investigados como baterias recarregáveis (37), supercapacitores (40) e células de combustível (41), devido à sua alta porosidade, tamanho de poro e alta área superficial.

Gao e colaboradores (42) relataram a síntese de um Zr-MOF poroso hierárquico (HP-UiO-66) que exibiu uma capacitância específica alta de aproximadamente  $849 \text{ F g}^{-1}$ . O HP-UiO-66 foi sintetizado pela primeira vez para formar um Zn / Zr MOF bimetálico e o Zn-MOF foi posteriormente removido para formar a estrutura porosa hierárquica mostrada na Figura 8. Os eletrodos de trabalho foram preparados revestindo uma pasta contendo os materiais ativos, negro de fumo condutor e PVDF em espuma de Ni. Este estudo mostrou que uma estrutura com micro e mesoporos simultaneamente promovem a defeitos superficiais suficientes e elevadas áreas superficiais específicas melhorando o desempenho eletroquímico de materiais ativos.

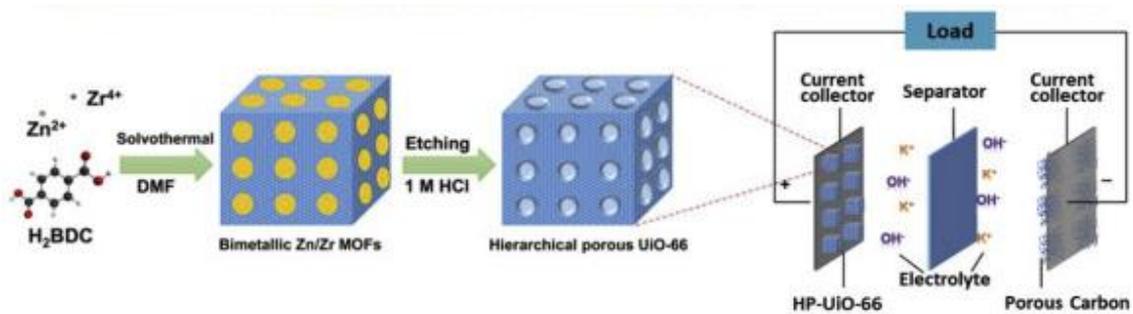


Figura 8: Diagrama esquemático do processo de preparação da HP-UiO-66 e montagem do capacitor (42).

## 1.2 Catalisadores

### 1.2.1 Catalisadores de Níquel

Complexos de níquel são os precursores catalíticos mais frequentemente empregados em reações de oligomerização e polimerização de olefinas. Gruber e colaboradores obtiveram polifenilacetileno de massa molar elevada com um catalisador dicatiônico de níquel (1). Os catalisadores de níquel são também largamente empregados em reações de polimerização de etileno; em um trabalho recente, Zhang e colaboradores (43) empregaram o complexo  $\text{CpNi(Ph)(PPh}_3\text{)}$  (Cp = ciclopentadienil) na presença de metilaluminoxano (MAO). Utilizando razões molares variáveis de Al/Ni, eles obtiveram polímeros com massas molares  $M_n = 20,6 \times 10^4$  Da e uma atividade de  $109,0 \text{ kg PE (mol.Ni)}^{-1}\text{h}^{-1}$  em reações a  $76^\circ\text{C}$ .

Complexos formados por ligantes  $\alpha$  e  $\beta$ -diiminas estão sendo estudados com o objetivo de obter melhores condições reacionais, devido às suas importantes propriedades catalíticas. Brookhart e colaboradores (44) foram os primeiros a relatar o uso de ligantes  $\alpha$ -diimina em reações de oligomerização e polimerização de eteno, mostrando que as oligomerizações e polimerizações eram eficientes quando estes ligantes eram utilizados em complexos com os metais paládio e níquel. Isso se deve a um efeito eletrônico relacionado ao número de anéis arila, como mostrado na Figura 9; a habilidade do complexo de formar polímeros se deve aos seus volumosos grupos, que geram um maior impedimento estérico, dificultando a terminação do crescimento da cadeia polimérica via  $\beta$ -eliminação de hidrogênio.

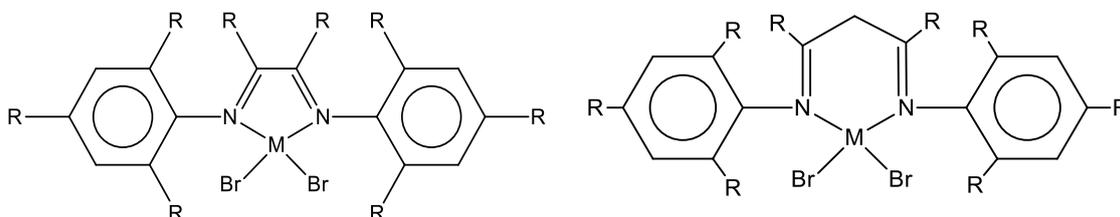


Figura 9: Esquema geral do complexo níquel- $\alpha$ -diimina à esquerda e níquel- $\beta$ -diimina à direita (44).



### 1.2.2 Catalisadores de Ródio

Recentemente, grandes avanços têm sido feitos no desenvolvimento de novos catalisadores de ródio para a polimerização de fenilacetilenos, das estruturas helicoidais dos polímeros obtidos a partir de acetilenos monossustituídos quirais, e dos polímeros altamente permeáveis a gases preparados a partir de acetilenos dissustituídos (48).

Os catalisadores de ródio têm atraído muita atenção por causa da sua atividade elevada e a gama relativamente ampla de monômeros aplicáveis que podem produzir materiais poliméricos funcionais (49). Catalisadores de ródio convencionais geralmente contêm 2,5-norbornadieno (nbd) como ligante (Figura 11a). Complexos de ródio com ligantes do tipo nbd são relatados na literatura como efetivos na obtenção de estreita distribuição de massa molar e polidispersidade próxima a 1.

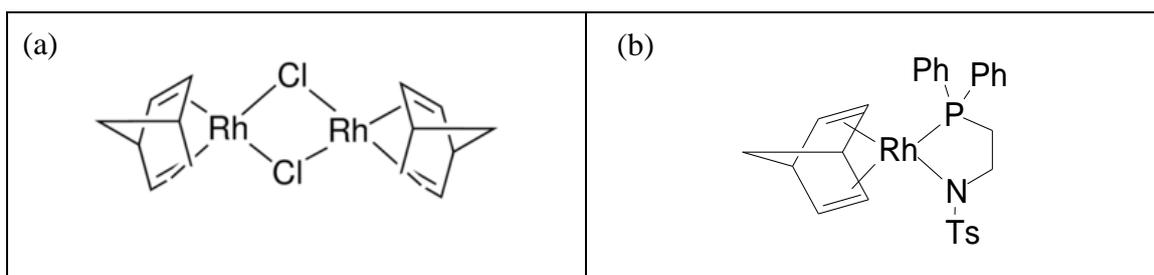


Figura 11: Complexos de ródio para as reações catalíticas de polimerização.

Alguns relatos têm abordado catalisadores de ródio com uma variedade de ligantes bidentados que são compostos por dois tipos diferentes de sítios de coordenação. Xue e colaboradores (50) demonstraram a atividade de um catalisador de ródio neutro tendo um ligante fosfinosulfonamido, [(nbd)Rh(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NTs)] (Ts = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-Me) (Figura 11b), na polimerização de PhA. Jimenez e colaboradores (51) investigaram uma série de catalisadores catiônicos de ródio coordenados por ligantes bidentados do tipo Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Z (n = 2 ou 3; Z = OMe, NMe<sub>2</sub>, SMe) que polimerizam PhA e seus derivados de forma eficiente.

Um amplo espectro de catalisadores de ródio mononucleares vem sendo estudado na obtenção de poliacetilenos diferentemente substituídos. Além de ligantes como o nbd, os ligantes do tipo tfb (tetrafluorbenzobarrileno) (52), cod e cot também

são empregados eficientemente na obtenção de cadeias de poliacetilenos monossustituídos.

Shiotsuki e colaboradores (53) utilizaram um catalisador do tipo Rh-tfb convertido em um derivado catiônico  $[(\text{tfb})\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2][\text{BPh}_4]$  na reação de obtenção PPAs, empregando diferentes aminas como cocatalisador. Como resultado, obtiveram polidispersões homogêneas com todos os cocatalisadores, chegando a um valor próximo de 1 quando o catalisador  $i\text{-PrNH}_2$  foi empregado.

Complexos mononucleares de ródio do tipo nbd, cod e cot foram empregados como catalisadores na polimerização de acetilenos ramificados em poli(acetilenos monossustituídos). Todos esses catalisadores foram eficientes na obtenção de poliacetilenos cis-transoides estereorregulares. Trhlíková e colaboradores (54) obtiveram atividades reacionais elevadas na síntese de poliarilacetilenos, e atividades moderadas na obtenção de polialquilacetilenos e em polímeros com ligantes mistos alquil e aril.

### 1.3 Condutividade Elétrica

Nesta seção revisaremos conceitos básicos relacionados à condutividade elétrica (eletrônica ou protônica), por esta ser uma propriedade chave dos polímeros e membranas nas suas aplicações. A resistência  $R$  de uma amostra sólida de comprimento  $d$  e seção de área constante  $A$  é dada por  $R = \rho d/A$ , onde a constante de proporcionalidade  $\rho$  é chamada de *resistividade elétrica* e é particular de cada material a uma dada temperatura. A *condutividade elétrica*  $\sigma$  é o recíproco de  $\rho$ , e dá uma medida da facilidade com que um material conduz corrente elétrica, e tem equação

$$\sigma = \frac{d}{RA}$$

Em cada átomo, existem níveis discretos de energia, ou *estados*, que podem ser ocupados por elétrons. Os elétrons preenchem os estados menos energéticos, dois elétrons de *spins* opostos por estado, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Se  $N$  átomos estão próximos, há  $N$  níveis de energia em cada estado; quanto maior a distância, menor a diferença entre níveis consecutivos (Figura 12).

Para um grande número de átomos próximos em equilíbrio, os níveis consecutivos se aglutinam em *bandas de energia*. Estas podem se sobrepor ou então estar afastadas por um *espaçamento entre bandas* (Figura 13).

A *energia de Fermi*  $E_f$  é a energia do estado preenchido de maior energia. Apenas elétrons com energia maior que  $E_f$ , os *elétrons livres*, podem ser acelerados por um campo elétrico. Já *buracos* são estados vazios encontrados em semicondutores e isolantes, como veremos adiante, e que se comportam basicamente como cargas positivas. A condutividade é uma função direta do número de elétrons livres e buracos.

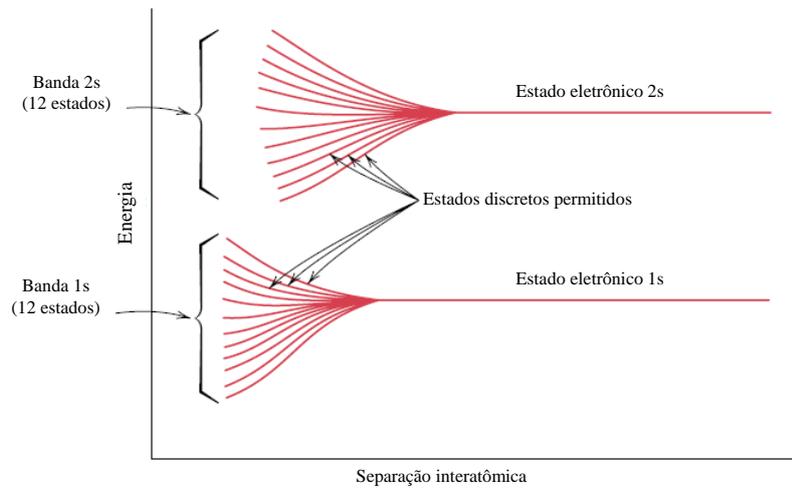


Figura 12: Exemplo de estrutura de níveis de energia para 12 átomos (55).

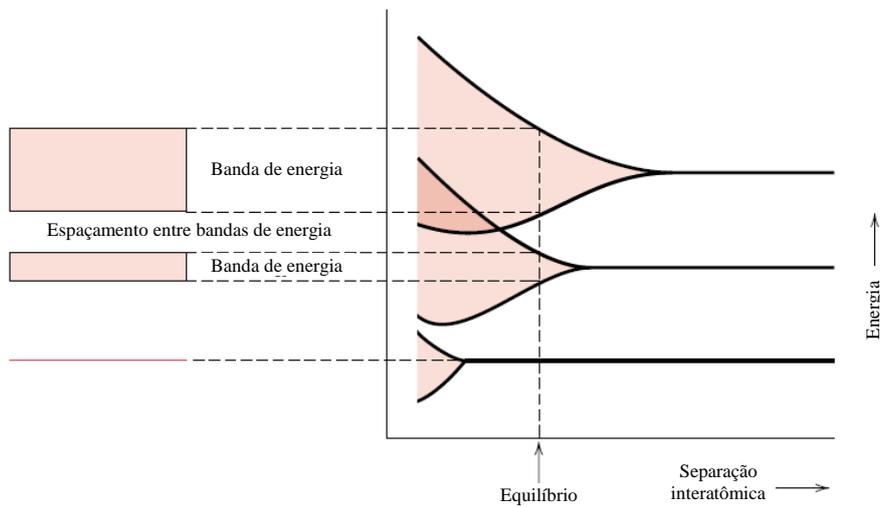


Figura 13: Exemplo de bandas de energia (55).

A 0 K, há quatro configurações de banda possíveis (Figura 14). A configuração (a) é típica de metais como o cobre, que tem um elétron em 4s, logo das  $2N$  posições apenas  $N$  estão ocupadas. A  $E_f$  é baixa, logo é fácil promover elétrons para os estados vazios, ou seja, a energia necessária para tal é pequena. O magnésio é um exemplo onde ocorre a configuração (b), onde bandas se sobrepõem (3s e 3p, no caso do Mg), mas também é fácil tornar elétrons livres.

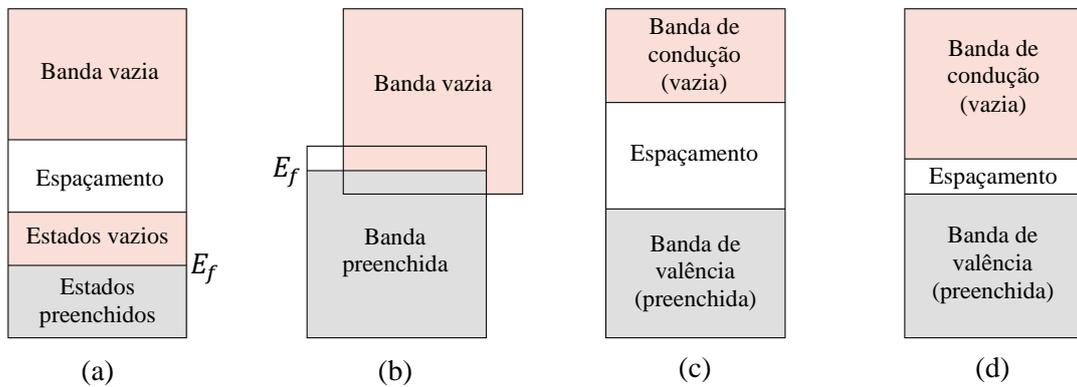


Figura 14: Configurações de bandas de energia (55).

Já no caso de isolantes (c) e semicondutores (d), há uma *banda de valência* tipicamente preenchida, seguida de um espaçamento entre bandas, e os estados livres estão na chamada *banda de condução*. Assim, para tornar um elétron livre, deve ser fornecida uma energia maior, correspondente à largura do espaçamento entre bandas, sendo que esta é muito maior nos isolantes. Com a promoção, gera-se também um buraco na camada de valência (Figura 15).

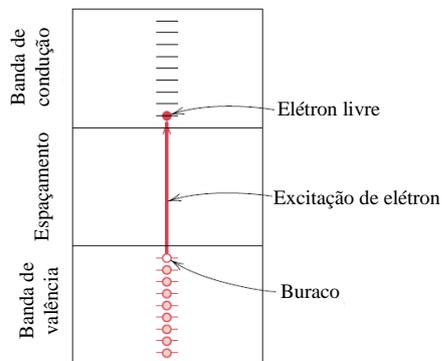


Figura 15: Geração de elétron livre em um semicondutor (55).

Semicondutores são ditos *intrínsecos*, se as propriedades elétricas são devidas apenas à estrutura eletrônica inerente ao material puro, ou *extrínsecos*, se as propriedades são ditadas pelas impurezas. Semicondutores intrínsecos seguem a configuração (d) da Figura 14, com um espaçamento entre bandas relativamente estreito (tipicamente menos de 2 eV). Conforme elétrons são promovidos à banda de condução, outros elétrons preenchem a lacuna, e pode-se pensar o buraco como se fosse uma carga positiva que se move e é espalhada por imperfeições.

Quase todos os semicondutores comerciais são semicondutores extrínsecos. Mesmo concentrações ínfimas de impurezas (da ordem de um átomo a cada  $10^{12}$  para o silício, por exemplo) (55) tornam um semicondutor extrínseco a temperatura ambiente. A adição de impurezas a um semicondutor é chamada de *dopagem*, que pode ser do tipo *n* ou do tipo *p*.

Para exemplificar o tipo *n*, considere um semicondutor de silício. Cada átomo de Si tem quatro elétrons de valência, cada um ligado covalentemente com um elétron de quatro átomos de Si vizinhos. Suponha que um átomo de valência 5 (ex.: fósforo) seja adicionado como impureza. O elétron extra estará fracamente atraído eletrostaticamente à região ao redor do átomo de impureza, em um nível de energia logo abaixo da banda de condução, portanto com energia de ligação baixa ( $\cong 0,01$  eV), podendo facilmente tornar-se um elétron livre. O átomo de impureza no caso é dito *doador*. A temperatura ambiente, elétrons em estado doador são facilmente promovidos à banda de condução em grande número, superando muito àqueles que realizam condução intrínseca. O nível de Fermi  $E_f$  desloca-se para cima, sendo que sua posição precisa depende da temperatura e da concentração do doador.

A semicondução do tipo *p* funciona de forma análoga. Se o átomo de impureza tiver valência 3 (como germânio), ele é dito *aceitador*. Buracos fazem papel análogo aos dos elétrons em estado doador. No caso há um *estado aceitador* logo acima da banda de valência, sendo que é fácil (pouca energia é requerida) promover um elétron a este estado, deixando um buraco na banda de valência.

### 1.3.1 Dependência da Temperatura

A influência da temperatura na condutividade (ou, equivalentemente, na resistividade) ocorre de forma diferente para metais e semicondutores. Em metais, é mais conveniente analisá-la em termos de resistividade; esta aumenta linearmente com a temperatura, pois as vibrações térmicas tendem a funcionar como centros de espalhamento dos elétrons livres. A presença de impurezas e deformações plásticas também produzem centros de espalhamento adicionais. De fato, a resistividade  $\rho$  do metal é a soma das influências da temperatura ( $\rho_t$ ), das impurezas ( $\rho_i$ ) e das deformações ( $\rho_d$ ). Isto é exemplificado para o caso do cobre (puro ou com níquel como impureza) na Figura 16.

Já para semicondutores, a condutividade aumenta de forma exponencial conforme a temperatura aumenta, pois há mais energia disponível para promover elétrons à banda de condução. Esta é a influência dominante para semicondutores intrínsecos. Como explicado anteriormente, a dopagem aumenta significativamente a condutividade, caracterizando a condução extrínseca. Na Figura 17, vemos o exemplo do silício dopado com boro, que se torna várias ordens de magnitude mais condutivo que o silício puro, mesmo em concentrações de boro da ordem de dezenas de ppm.

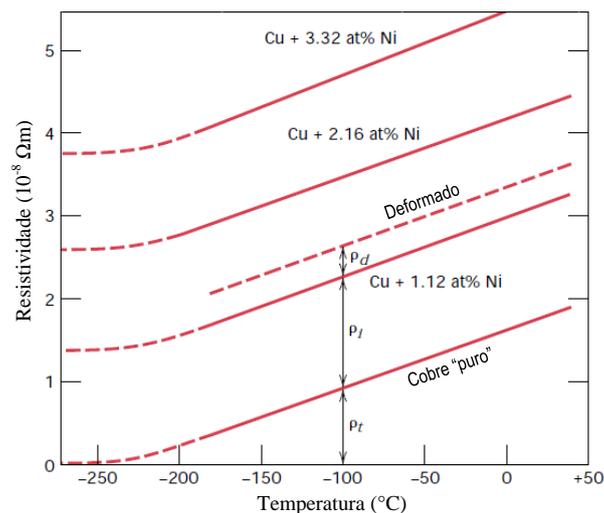


Figura 16: Resistividade em função da temperatura para o cobre em diferentes graus de presença de impurezas e deformação (55).

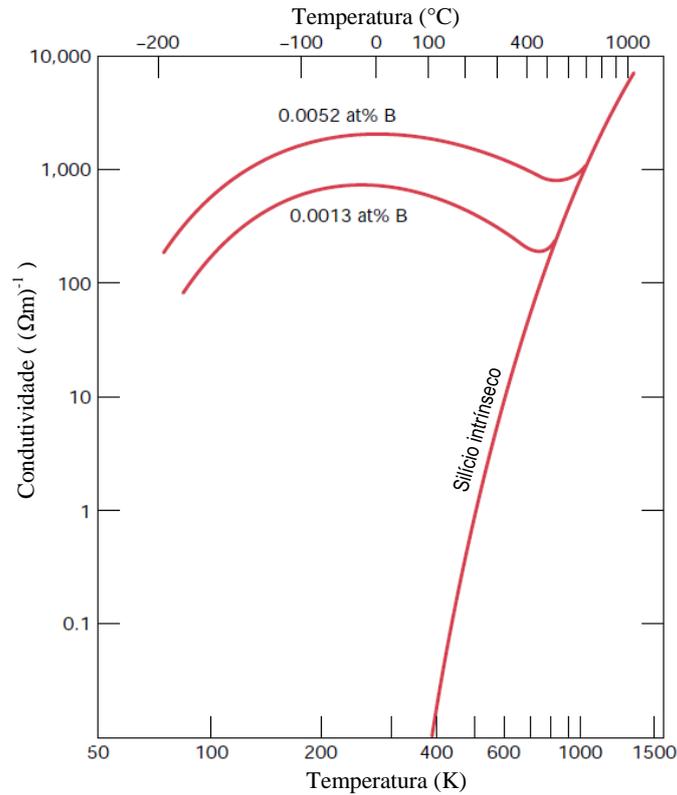


Figura 17: Condutividade em função da temperatura para o silício intrínseco e em diferentes níveis de dopagem (55).

### 1.3.2 Condutividade Iônica

Até agora, tratamos de elétrons e vacâncias como portadores de carga. Entretanto, íons também podem exercer esta função. Em geral, a condutividade é expressa por

$$\sigma = \sum_i \mu_i n_i Z_i e$$

onde  $e$  é a carga elementar e, para cada tipo  $i$  de portador,  $\mu_i$  é a mobilidade,  $n_i$  é a concentração de portadores e  $Z_i$  é a carga de cada portador em múltiplos de  $e$ . No caso da condução puramente eletrônica, a equação se reduz para  $\sigma = \mu n e$ .

Dois mecanismos são geralmente aceitos para a condução de prótons em membranas de troca protônica (PEMs, em inglês); ambos são mostrados na Figura 18. O

mecanismo de salto, apresentado em 1806 por Grotthuss (56) (e por isso também chamado de mecanismo de Grotthuss) considera que um próton se difunde através da rede de ligações de hidrogênio das moléculas de água (ou outras moléculas hidrogenadas) por meio da formação e quebra de ligações covalentes em um par de moléculas vizinhas. Neste modelo, o transporte de um próton hidratado ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ao longo da rede envolve uma conversão mútua e contínua entre dois complexos: um complexo  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  tricoordenado é transformado via transferência de prótons em um complexo  $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2]^+$ . Esse mecanismo é caracterizado por alta mobilidade de prótons.

Por outro lado, o mecanismo veicular, proposto em 1982 por Kreuer e colaboradores (57), explica a condutividade baseada na difusão de prótons como parte de estruturas complexas envolvendo moléculas de água como  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (cátion *Zundel*) e  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  (cátion *Eigen*), ou outros portadores presentes no eletrólito (como  $\text{NH}_4^+$ ), junto com a difusão de moléculas não carregadas (veículos).

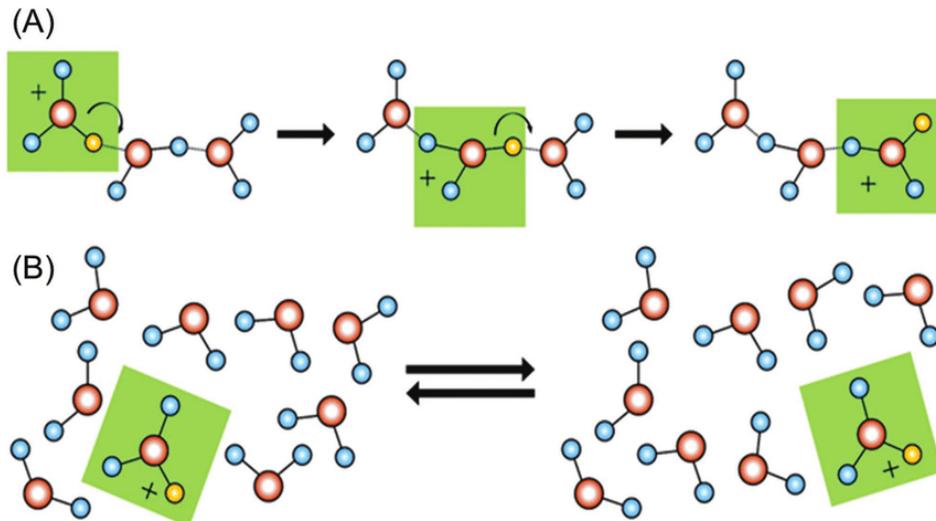


Figura 18: Mecanismos de Grotthuss (A) e veicular (B).

Os dois mecanismos podem interagir em PEMs. Basicamente, em todas as PEMs com ácido sulfônico, o mecanismo veicular é predominante na presença de água, enquanto o mecanismo de Grotthuss tem contribuição pequena. Para PEMFCs, em temperatura acima de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , é difícil reter água nas membranas. Solventes de prótons

de alta temperatura como o imidazol podem ser usados para auxiliar na transferência de prótons, fazendo com que o mecanismo dominante em PEMs passe de veicular para Grotthuss. Membranas compósitas baseadas em interações ácido-base têm sido desenvolvidas; enquanto os componentes ácidos dessas membranas fornecem prótons, os componentes básicos promovem a transferência de prótons pelo mecanismo de salto. Os polímeros protônicos mais disponíveis incluem a Nafion e polímeros aromáticos sulfonados como SPEEK e polissulfona sulfonada (SPSf) (58).

## 1.4 Polímeros Condutores

Os sólidos costumam ser classificados conforme a sua condutividade em isolantes, semicondutores e metais (Figura 19). Há mais de meio século, entretanto, a hipótese de que existam sólidos orgânicos com condutividade elétrica comparável à dos metais tem sido investigada. Por muito tempo, as tentativas de produzir um polímero condutor foram frustradas. Em meados da década de 1970, porém, uma nova classe de polímeros com propriedades elétricas interessantes foi descoberta.

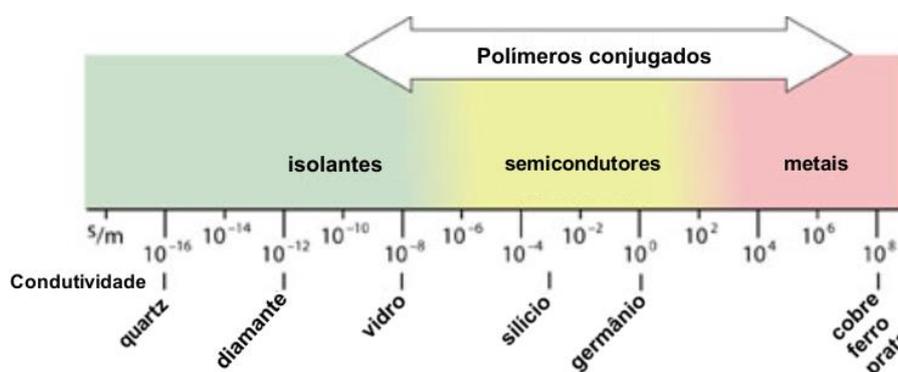


Figura 19: Condutividade elétrica de alguns materiais isolantes, semicondutores e metais (59).

A descoberta dos polímeros condutores se deu acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio. Na tentativa de sintetizar poliacetileno com um catalisador Ziegler-Natta, um estudante de Shirakawa (60) obteve um lustroso filme prateado, parecido com uma folha de alumínio. Revendo os seus procedimentos, o estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária. Empolgado com a descoberta, Shirakawa então analisou o filme e descobriu que se tratava de trans-poliacetileno com uma condutividade de  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  S.m<sup>-1</sup>; modificada a temperatura e a concentração do catalisador, o produto obtido era uma película cor de cobre. O último filme parecia consistir em cis-poliacetileno quase puro com uma condutividade de  $10^{-8}$ - $10^{-7}$  S.m<sup>-1</sup>.

Em paralelo, em 1975, o químico Alan MacDiarmid e o físico Alan Heeger estudavam as propriedades metálicas de um filme de aparência metálica, um polímero inorgânico de nitreto de enxofre (SN)<sub>x</sub>. MacDiarmid, Heeger e Shirakawa uniram as

pesquisas, e em 1977 eles realizaram a dopagem de poliacetileno com iodo, obtendo uma condutividade  $10^9$  vezes maior que a do poliacetileno puro (61). A condutividade era da ordem de  $10^5 \text{ S.m}^{-1}$ , maior do que qualquer outro polímero conhecido. Comparando com outros materiais, a condutividade obtida é da ordem de  $10^3$  vezes menor que a condutividade do cobre e da prata,  $10^8 \text{ S.m}^{-1}$ .

Em 1977, foi publicado o artigo *Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene (CH)<sub>x</sub>* (61). Em 2000, Heeger, MacDiarmid e Shirakawa foram agraciados com o prêmio Nobel em Química pelas suas descobertas e pelo desenvolvimento das pesquisas sobre polímeros condutores.

Outro avanço nas propriedades elétricas veio em 1987, quando os cientistas da BASF Herbert Naarman e Nicholas Theophilou, na Alemanha Ocidental, desenvolveram um método de polimerização baseado no método de Shirakawa, a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quando dopado, alegava-se que o material deles tinha uma condutividade de no mínimo  $10^7 \text{ S.m}^{-1}$ , isto é, quase da mesma ordem que a do cobre. Este poliacetileno consegue ter uma condutividade superior devido ao maior ordenamento das moléculas e menor quantidade de defeitos do que as preparações anteriores.

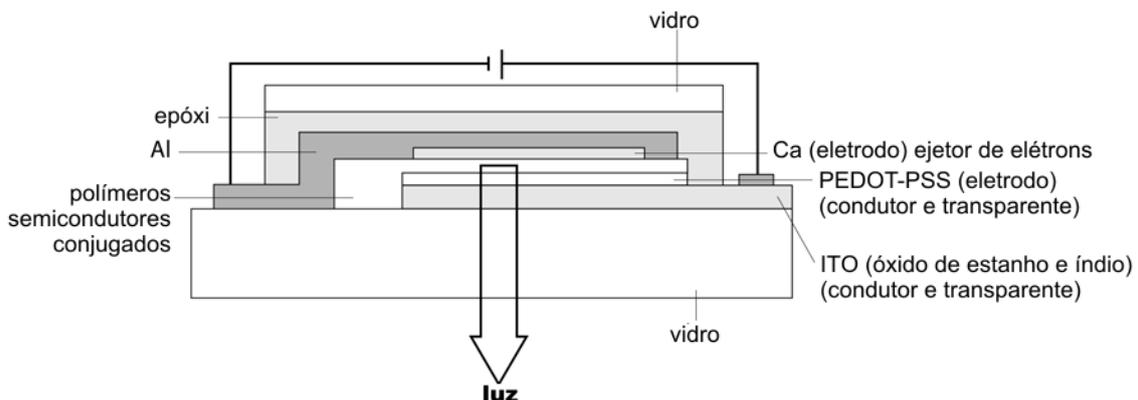


Figura 20: Seção transversal de um LED de polímero.

Desde então, diversas pesquisas têm sido realizadas na área de polímeros condutores e encontrado diversas aplicações. Uma das mais importantes é em fotodiodos e em diodos emissores de luz (LEDs), como ilustrado na Figura 20. O fenômeno da eletroluminescência de polímeros semicondutores é conhecido desde a

década de 1990. A montagem é feita com um LED (polímero condutor) como um eletrodo, seguido de um polímero semicondutor no meio e, na outra extremidade, uma folha de metal fina como o outro eletrodo. Quando é aplicada uma tensão entre os eletrodos, o polímero semicondutor começa a emitir luz (Figura 20).

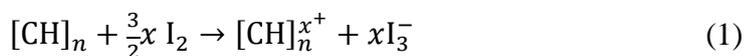
### 1.4.1 Propriedades Elétricas dos Polímeros

Para que o material tenha propriedades condutoras, é necessário que o polímero tenha o comportamento semelhante ao de um metal; isso quer dizer que os elétrons precisam estar em livre movimento. A primeira condição para que o polímero tenha uma condutividade mensurável é a alternância de ligações simples e duplas, chamadas de ligações duplas conjugadas. Para que uma corrente possa fluir através de uma molécula, um ou mais elétrons devem ser removidos ou inseridos. Se um campo elétrico é aplicado, os elétrons que constituem as ligações  $\pi$  podem mover-se rapidamente ao longo da cadeia da molécula.

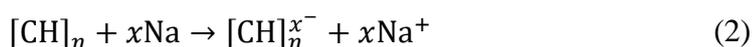
A condutividade do material plástico, que é composto por muitas cadeias de polímero, será limitada pelo fato de que os elétrons precisam “saltar” de uma molécula para a próxima. Portanto, as conjugações têm que estar em linhas bem ordenadas. O poliacetileno obtido por Shirakawa formava um filme acobreado quando o produto majoritário era o isômero *cis*; este apresentava uma condutividade de  $1,7 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ . Quando o produto majoritário era *trans*, o filme se tornava prateado e a condutividade aumentava para  $4,4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ . A condutividade do polímero pode ser aumentada através das condições reacionais da síntese, de forma a obter um polímero com uma conformação adequada, utilizando algum direcionador de estrutura para um maior ordenamento das ligações e realizando a dopagem para um maior movimento de cargas no material.

Como visto na seção anterior, a dopagem pode ser do tipo *p* ou do tipo *n*. A dopagem do tipo *p* é feita através de oxidação e pode ser realizada por um halogênio, enquanto que a dopagem do tipo *n* é obtida através de redução utilizando um metal

alcalino. O exemplo da Equação (1) mostra a dopagem do poliacetileno com vapor de iodo:



Na Equação 2 é mostrado um exemplo de dopagem por redução com sódio metálico:



O polímero dopado é um sal. No entanto, não são os íons de iodeto ou sódio que se movem para criar a corrente, mas sim os elétrons das ligações duplas conjugadas. Além disso, se um campo elétrico suficientemente forte for aplicado perpendicularmente ao filme, os íons iodeto e sódio podem se difundir para dentro ou para fora da estrutura. Isto significa que a direção da reação de dopagem pode ser controlada, e o polímero condutor pode ser facilmente “ligado” ou “desligado”.

#### 1.4.1.1 Cadeias de Carbono Dopadas com Polarons

Na primeira das reações acima (oxidação), a molécula de iodo atrai um elétron da cadeia de poliacetileno e torna-se  $\text{I}_3^-$ . A molécula de poliacetileno, agora carregada positivamente, é denominada um cátion radical, ou polaron (Figura 21).

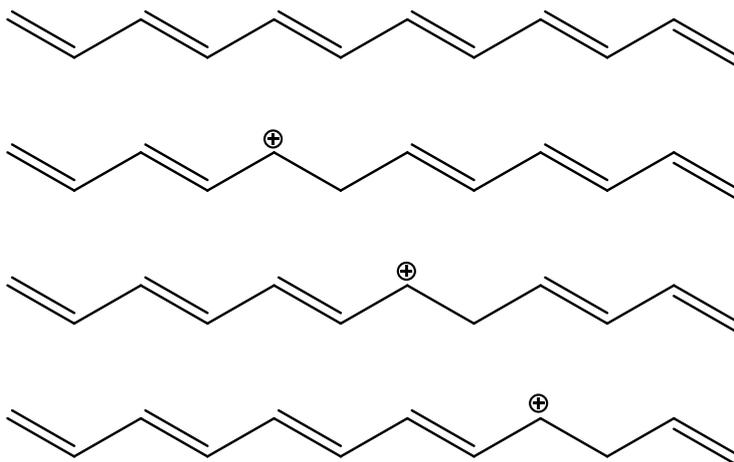


Figura 21: Cátion radical (polaron) formado pela remoção de um elétron no quinto átomo de carbono da cadeia.

O único elétron da ligação dupla, da qual esse elétron foi removido, pode mover-se facilmente. Como consequência, é como se a ligação dupla se movesse sucessivamente ao longo da molécula. Se a cadeia de poliacetileno é fortemente oxidada, os polarons se condensam aos pares nos chamados *sólitons*. Estes sólitons são responsáveis pelo transporte de cargas ao longo das cadeias de polímeros, bem como de cadeia para cadeia numa escala macroscópica.

## 1.5 Polifenilacetilenos Substituídos

As polimerizações de acetilenos substituídos catalisadas por metais de transição geram longas cadeias com ligações  $\pi$ -conjugadas. Os catalisadores escolhidos influenciam diretamente na morfologia e nas propriedades físicas do polímero obtido. Sua aplicabilidade também é uma função dos métodos de síntese utilizados.

Dispositivos eletrônicos como os capacitores dependem de propriedades como condutividade elétrica e estabilidade dos materiais utilizados. Uma célula solar depende do uso de materiais com estreito espaçamento entre bandas para que haja uma tendência à fotocondutividade. Membranas aplicadas a células combustíveis precisam ser permeáveis a íons para a geração de energia. Propriedades ópticas podem ser obtidas com materiais que apresentam isômeros ópticos. Polifenilacetilenos substituídos podem ser utilizados nessas e outras aplicações, pois possuem propriedades físicas variadas. Em um recente estudo de revisão, Freire e colaboradores (62) compararam diferentes métodos de síntese utilizados na obtenção dos polímeros e avaliam como a modificação de variáveis como espécies catalíticas e tempo de reação, entre outras, podem alterar a morfologia e as propriedades obtidas.

Metais de transição como ródio, zircônio e paládio são comumente os mais aplicados em reações de polimerização de acetilenos. Os catalisadores de Pd, quando comparados aos catalisadores de ródio, apresentam baixas taxas de conversão, necessitando um tempo muito maior de reação para obtenção de uma maior quantidade de polímero. Suslov e colaboradores (63), em um recente trabalho, obtiveram taxas de conversão de até 70% após 24 horas de reações ao utilizar um catalisador catiônico de paládio ( $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{TOMPP})_2]\text{BF}_4$ ). A vantagem de utilizar o catalisador de Pd nessas reações foi a obtenção de 95% do isômero cis.

## 1.6 Membranas Poliméricas

As membranas poliméricas do tipo PEM são parte essencial de uma célula a combustível. Para que ocorra a produção de eletricidade é necessário que a membrana seja capaz de converter hidrogênio e oxigênio em água e calor, ocorrendo a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo. Os materiais escolhidos para compor as membranas devem possuir uma série de propriedades: alta resistência mecânica, estabilidade em ambientes redutores e oxidativos, condutividade protônica, estabilidade química e física nas condições de operação pretendidas, permeabilidade aos gases e umidade controlável.

Alguns tipos de células combustíveis têm sua temperatura de operação na faixa de 80-120°C e necessitam de meios que possibilitem uma baixa umidade relativa ( $UR < 50\%$ ) para que se obtenham sistemas com uma alta eficiência de conversão de energia e baixos níveis de envenenamento do catalisador por monóxido de carbono. Polímeros aromáticos sulfonados são ideais para a utilização em membranas. Alguns dos mais utilizados, como PBI (polibenzoimidazol) aril-sulfonado (64) e SPEEK (poli éter éter cetona) sulfonada (65) (Figura 22), são termicamente estáveis a temperatura de 200 °C.

O polímero PEEK sulfonado tem sido muito aplicado em membranas, se comparado com membranas de Náfion que são mais comumente utilizadas em células combustíveis, o PEEK possui um custo mais baixo e uma melhor estabilidade térmica a temperaturas acima de 80 °C. A estabilidade térmica do PEEK sulfonado depende diretamente do seu grau de sulfonação, a incorporação de grupos ácidos ( $SO_3H$ ) é geralmente realizada pela modificação do polímero ou polimerização dos monômeros sulfonados.

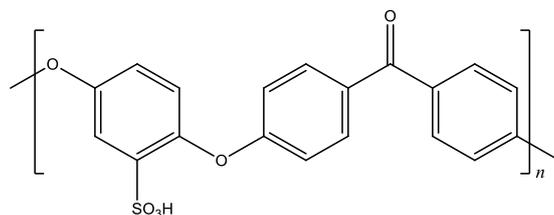


Figura 22: Estrutura do polímero SPEEK.

A formação de uma blenda polímero alcalino (PEEK)/ácido inorgânico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), além de aumentar a estabilidade térmica das membranas, tem como principal objetivo o aumento da condutividade protônica e absorção de água. Em uma membrana polimérica trocadora de próton (PEMFC), o seu grau de hidratação é um fator importante não só pela mobilidade dos íons  $\text{H}^+$  mas também na regulação do fluxo osmótico e da difusão de água pelos canais da membrana (Figura 23).

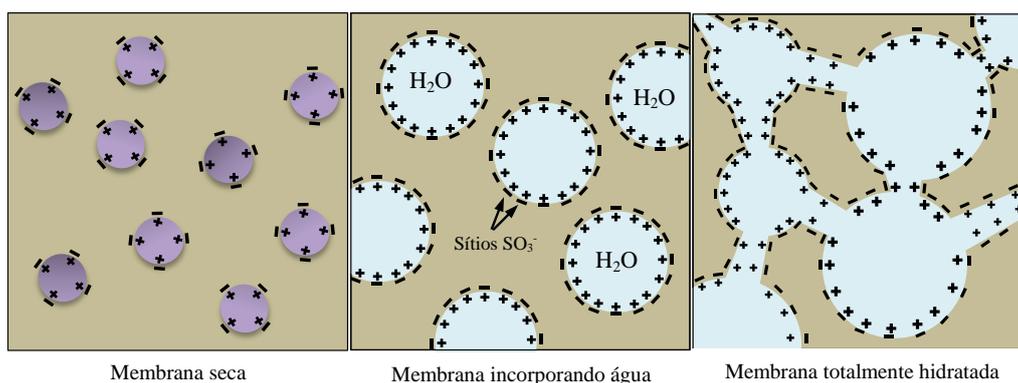


Figura 23: Esquema de absorção de água nos poros de uma membrana SPEEK.

Sahin (66) em um trabalho recente desenvolveu membranas de mistura SPEEK/PVA dopadas com TEOS. A adição de PVA e TEOS como aditivos aumentaram a estabilidade oxidativa e hidrolítica das membranas. Pois a adição de PVA na estrutura da membrana levou a um aumento da presença de grupos modificáveis, tornando-a mais hidrofílica. Deste modo, o TEOS pode ser eficientemente adicionado à estrutura da membrana e pode ser realizada uma síntese de membrana com melhores propriedades. A ligação de hidrogênio formada pelo aditivo inorgânico com a membrana polimérica, aumentou o transporte de prótons, aumentando assim o desempenho das células de combustível.

A formação de blendas poliméricas, entre moléculas orgânicas e inorgânicas, promove uma melhoria no material final, aumentando a estabilidade térmica e a condutividade protônica, seja prevenindo a absorção de água exagerada e o lixiviamento de substâncias que aumentam o tempo de vida de uma membrana em uma célula combustível. Zang e colaboradores (67) desenvolveram uma membrana compósita com poli (éter éter cetona) sulfonado (SPEEK, SP) com tetraetoxisilano (TEOS) e líquido iônico trifluorometanossulfonato de dietilamônio ([dema] [OTf]) e os estudos foram dirigidos a lixiviação de líquidos iônicos (LIs), que são responsáveis pelo aumento da condução de prótons na membrana. Os estudos de lixiviação de LIs mostraram que o grupo sulfônico da SPEEK ajuda a reduzir a perda de LIs e a introdução de sílica na membrana composta SP/SiO<sub>x</sub>/OTf reduz ainda mais a perda de LIs e além disso a sílica promove uma diminuição no grau de inchamento da membrana composta. Como resultado final obteve-se uma condutividade protônica de  $2,0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  para membranas compósitas SP-66/SiO<sub>x</sub>/OTf-50, dopadas com 50% em massa de LI [dema][OTf] a 220 °C sob condições anidras.

A fim de prolongar a vida útil da membrana e manter as propriedades mecânicas e térmicas adquiridas com o uso de líquidos iônicos, materiais inorgânicos, como argilas e zeólitas, bem como materiais orgânicos, como COFs e MOFs, são adicionados em membranas com SPEEK/LIs (68).

### **1.6.1 Membranas com MOFs**

Estruturas mistas metal-orgânicas (MOFs) têm atraído grande atenção em aplicações em PEMFCs. Suas principais vantagens para uso em células a combustível estão relacionadas à sua grande área superficial, estrutura tridimensional, boa estabilidade térmica e abundantes centros ativos (69-70). Zhang e colaboradores (71) prepararam um material híbrido SPEEK/HPW@MIL101, contendo MOF MIL-101(Cr), na preparação de membranas nano-híbridas para aplicações de PEMFC. Eles mostraram que esse material híbrido é 7,25 vezes mais condutor do que uma membrana SPEEK pura. O efeito da incorporação do MIL-101(Cr) sulfonado no desempenho da membrana

SPEEK foi estudado por Li e colaboradores (72); as membranas híbridas exibiram condutividade protônica de  $0,306 \text{ S cm}^{-1}$  a  $75 \text{ }^\circ\text{C}/100\% \text{ UR}$ , sendo 96,2% maior que a das membranas SPEEK puras.

## Capítulo 2. Síntese e Caracterização dos Materiais Híbridos

Neste capítulo, serão abordados os métodos utilizados para:

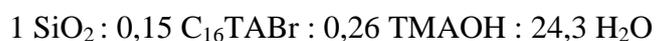
- As sínteses e caracterizações dos materiais mesoporosos: MCM-41;
- As sínteses e caracterizações dos ligantes e dos complexos de níquel;
- A obtenção dos materiais híbridos, bem como sua caracterização;

### 2.1 Síntese dos Materiais Mesoporosos: MCM-41

As sínteses foram realizadas de maneira a obter um tamanho de poro controlado. Serão descritas três diferentes sínteses realizadas: MCM-41(40A), MCM-41(20A)OH, MCM-41(20A)H.

#### 2.1.1 MCM-41 (40A)

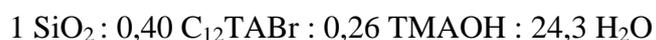
Para a síntese foi utilizada a seguinte proporção de reagentes:



Em um béquer de plástico, foram pesados 9,2 g de brometo de cetiltrimetilamônio ( $\text{C}_{16}\text{TABr}$ ), 15,8 g de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) e 61,2 g de água. A solução foi deixada em agitação magnética a 40 °C até a total dissolução dos reagentes. À solução foram adicionados 10 g de Aerosil ( $\text{SiO}_2$ ) e a mistura foi deixada em agitação mecânica por 2 horas. A mistura resultante foi então vertida em uma autoclave e deixada em uma estufa em modo estático por 24 horas. O gel formado foi filtrado a vácuo e lavado com água até ficar neutralizado. O sólido filtrado foi então seco na estufa a 100 °C durante a noite. O material foi finalmente calcinado em um reator de calcinação a uma temperatura de 540 °C por 12 horas.

#### 2.1.2 MCM-41 (20A) OH

Para a síntese em meio básico foi utilizada a seguinte proporção de reagentes:



Em um béquer de plástico foram pesados 20,35 g de brometo de dodeciltrimetilamônio ( $C_{12}TABr$ ), 15,68 g de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) e 61,2 g de água. A solução foi deixada em agitação magnética a 40 °C até a total dissolução dos reagentes. À solução foram adicionados 10 g de Aerosil ( $SiO_2$ ) e a mistura foi deixada em agitação mecânica por 2 horas. A mistura resultante foi então vertida em uma autoclave e deixada em uma estufa em modo estático por 24 horas. O gel formado foi filtrado a vácuo e lavado com água até ficar neutralizado. O sólido filtrado foi então seco na estufa a 100 °C durante a noite. O material foi então calcinado em um reator de calcinação a uma temperatura de 540 °C por 12 horas.

### 2.1.3 MCM-41 (20A) H

Para a síntese em meio ácido foi utilizada a seguinte proporção de reagentes:



Em um béquer foram pesados 8,83 g de  $C_{16}TABr$  e 353,65 g de água. A solução foi deixada em agitação magnética a 40 °C até a total dissolução dos reagentes. Após foram adicionados 181,51 g de ácido clorídrico (HCl) 37 % e como fonte de sílica foram adicionados 41,66 g de tetraetoxisilano (TEOS). A reação permaneceu em agitação mecânica por 30 minutos, formando um gel que foi filtrado e lavado com aproximadamente 1,2 L de solução 1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl. O sólido filtrado foi então seco na estufa a 60 °C durante a noite. Finalmente, o material foi calcinado em um reator de calcinação a uma temperatura de 540 °C por 12 horas.

Para as três sínteses, a caracterização da MCM-41 foi realizada através de difração de raios X (DRX), adsorção de  $N_2$ , espectroscopia por ressonância magnética nuclear de  $^{29}Si$  (CP-MAS-RMN $^{29}Si$ ), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

## 2.2 Síntese dos Ligantes

### 2.2.1 Ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil) amino-4-(2,4,6-trimetilfenil) imino-2-penteno (L<sub>1</sub>)

Para a síntese do ligante contendo três substituintes metilas nos anéis aromáticos, foi empregado o método proposto por Budzelaar e colaboradores (73), usando ácido p-toluenossulfônico como catalisador. Em um balão de 250 mL, foram adicionados 5,7 mL (55,5 mmol) de 2,4-pentanodiona e 9,559 g (55,5 mmol) de ácido p-toluenossulfônico em 130 mL de tolueno. A solução foi então mantida durante 30 minutos a uma temperatura de 90 °C para protonar a 2,4-pentanodiona. Sob agitação, foram adicionados 16,4 mL (116,6 mmol) de 2,4,6-trimetilanilina. A solução foi refluxada durante 24 horas e a água removida por destilação azeotrópica. Passadas as 24 horas, o tolueno foi removido sob vácuo. Ao sólido foram adicionados 8 mL de diclorometano, 50 mL de H<sub>2</sub>O destilada e 20 mL de trietilamina. A fase aquosa foi separada da fase orgânica e então lavada com duas alíquotas de 10 mL de diclorometano; a fase orgânica foi lavada com duas alíquotas de 50 mL de água. O diclorometano foi removido sob vácuo. Obteve-se um líquido ao qual foi adicionado metanol para a cristalização, e após a refrigeração foi realizada a recristalização. Foram obtidos 12,05 g de um sólido branco, com rendimento de 65%. O sólido foi analisado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A reação é ilustrada na Figura 24.

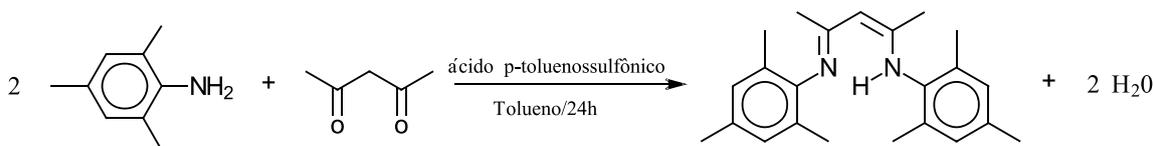


Figura 24: Síntese do ligante

2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno ( $L_1$ ).

### 2.2.2 Ligante 2-(2,6-diisopropililfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno ( $L_2$ )

Na síntese do ligante contendo duas isopropilas nos anéis aromáticos, foi utilizado o método proposto por Feldman e colaboradores (46). Em um balão de 1 L foram adicionados 600 mL de etanol, 70 mL de 2,6-diisopropilanilina (334 mmol), 15 mL de 2,4-pentanodiona (145 mmol) e 12 mL de ácido clorídrico (390 mmol). A mistura reacional permaneceu sob agitação e refluxo durante 3 dias a 80 °C. Após o término da reação, o solvente foi retirado sob vácuo. Ao sólido obtido foram adicionados 200 mL de diclorometano e 1 L de uma solução aquosa saturada de carbonato de sódio. O ligante foi extraído na fase orgânica, que foi seca com sulfato de sódio anidro. A solução foi filtrada e concentrada sob pressão reduzida. Foi adicionado metanol para a cristalização do ligante e este foi deixado em refrigeração por 24 horas. O ligante foi então filtrado, e o processo de cristalização foi repetido: novamente foi adicionado diclorometano em quantidade suficiente para solubilizar o ligante, seguido de metanol para recrystalizá-lo. O ligante foi novamente filtrado e lavado com três alíquotas de metanol, e em seguida foi seco sob pressão reduzida. Foram obtidos 10,25 g de um sólido branco com rendimento de 52%. O sólido foi analisado por RMN<sup>1</sup>H e FTIR. A reação é ilustrada na Figura 25.

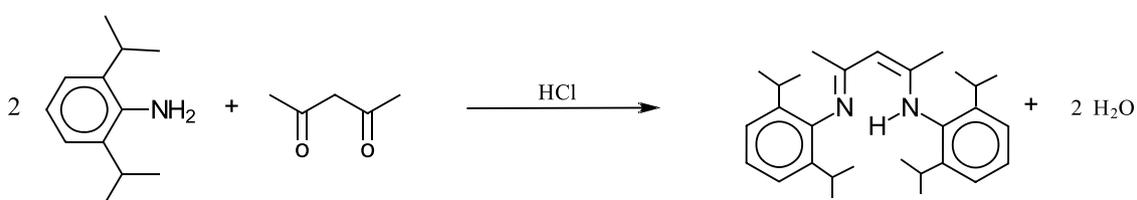


Figura 25: Síntese do ligante

2-(2,6-diisopropililfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno ( $L_2$ ).

## 2.3 Síntese dos Complexos de Níquel

Os complexos foram sintetizados por reações entre o aduto e os ligantes, descritas a seguir.

### 2.3.1 Síntese do Aduto $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$

O aduto foi sintetizado de acordo com o método de Hathaway e colaboradores (74). Primeiramente, o sólido  $\text{NiBr}_2$  foi seco em uma estufa a vácuo, para que fosse eliminada qualquer contaminação por água. Após foram pesados em um balão Schlenk 4,98 g (22,8 mmol) de  $\text{NiBr}_2$  e adicionados 240 mL de acetonitrila previamente destilada. A mistura foi deixada em refluxo a 80 °C durante 4 horas, formando uma solução azul-petróleo. A solução foi filtrada em um filtro Schlenk e o sólido lavado com alíquotas de acetonitrila. O sólido resultante foi seco com fluxo de argônio.



Figura 26: Síntese do aduto  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ .

### 2.3.2 Síntese do Complexo Dibromo (N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) ( $\text{Ni}_1$ )

O complexo foi sintetizado baseado no método de Feldman e colaboradores (46). Em um tubo Schlenk, foram pesados 3,210 g (10,7 mmol) de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ , e em outro tubo Schlenk foram pesados 1,530 g (6 mmol) de ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno ( $\text{L}_1$ ). Ambos foram deixados sob vácuo para eliminar possíveis contaminações com água. Após, foram adicionadas alíquotas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sendo 40 mL no aduto e 20 mL no ligante. A solução contendo o ligante foi vertida na suspensão contendo o aduto. A mistura foi deixada sob agitação magnética e em temperatura ambiente durante 5 dias. Após, a mistura foi filtrada e o solvente foi removido a pressão reduzida.

O produto obtido foi um sólido de cor roxa com 307 mg, com rendimento de 15%. O sólido foi analisado por FTIR. A reação é ilustrada na Figura 27.

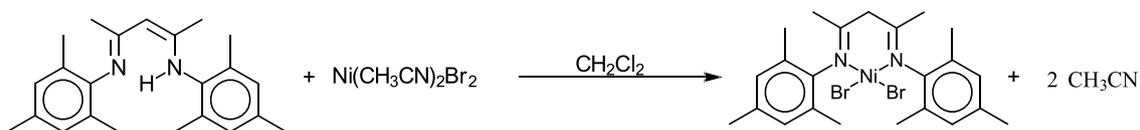


Figura 27: Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (Ni<sub>1</sub>).

### 2.3.3 Síntese do Complexo Dibromo (N,N-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (Ni<sub>2</sub>)

O complexo foi sintetizado baseado no método de Feldman e colaboradores (46). Em um tubo Schlenk, foram pesados 2,890 g (9,6 mmol) de Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, e em outro tubo Schlenk foram pesados 2,350 g (5,62 mmol) de ligante 2-(2,6-diisopropililfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno (L<sub>2</sub>). Ambos foram deixados sob vácuo para eliminar possíveis contaminações com água. Após, foram adicionadas alíquotas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sendo 90 mL no aduto e 30 mL no ligante. A solução contendo o ligante foi vertida na suspensão contendo o aduto. A mistura foi deixada sob agitação magnética e em temperatura ambiente durante 3 dias. Após, a mistura foi filtrada e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O produto obtido foi um sólido de cor roxa com 405 mg, com rendimento de 22%. O sólido foi analisado por FTIR. A reação é ilustrada na Figura 28.

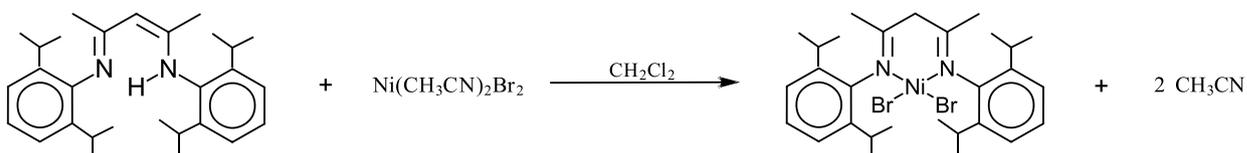


Figura 28: Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (Ni<sub>2</sub>).

## 2.4 Síntese dos Materiais Mesoporosos Híbridos

Esta seção é dividida em duas partes. Na primeira parte é explicitada a metodologia utilizada para obtenção dos materiais ancorados com os complexos de níquel  $\beta$ -diimina. Na segunda parte é mostrada a síntese do silil alquino e sua ancoragem no material mesoporoso.

### 2.4.1 Material Híbrido: Ancoragem dos Complexos de Níquel

Os materiais mesoporosos híbridos foram sintetizados com base em método publicado anteriormente (75). As sínteses são realizadas em quatro etapas: (i) ativação do ligante, (ii) síntese do precursor orgânico, (iii) ancoragem do precursor orgânico e (iv) complexação do níquel.

#### (i) Ativação do ligante: síntese do sal de sódio

O ligante ( $L_1$  ou  $L_2$ ) (6 mmol) foi ativado com hidreto de sódio NaH (9 mmol) usando diclorometano (20 mL) como solvente, como mostrado na Figura 29, Etapa 1. A mistura foi deixada sob agitação durante 30 minutos sob uma atmosfera inerte a uma temperatura de 35 °C, e a liberação de  $H_2$  da reação foi monitorada com um borbulhador. O solvente foi removido sob pressão reduzida.

#### (ii) Síntese do precursor orgânico sililado

Uma solução de 1,1 mL (6 mmol) de CPTMS em 5 mL de tolueno (1:1) foi adicionada ao sal sódico, sob atmosfera de argônio. A mistura foi agitada e refluxada a 80 °C durante 3 horas. A solução resultante foi centrifugada para separar o NaCl produzido, o excesso de NaH e o sobrenadante contendo o precursor orgânico, que é utilizado na síntese do xerogel híbrido. A Figura 29, Etapa 2, mostra a reação de síntese do precursor orgânico.

#### (iii) Ancoragem dos ligantes $L_1$ e $L_2$

Neste método, os suportes mesoporosos são primeiramente sintetizados e calcinados a 540 °C durante 6 horas sob um fluxo de ar. O suporte de MCM-41 foi pré-

tratado em um banho a 100 °C durante 6 horas sob alto vácuo. A MCM-41 foi colocada em um balão e o vácuo foi realizado em um funil de vidro sinterizado; este procedimento foi usado para remover a umidade residual do suporte. Esta etapa foi realizada após a síntese do precursor orgânico sililado utilizando o ligante numa reação com NaH seguida de uma reação com CPTMS.

Para cada 6 mmol de ligante utilizado no precursor orgânico silado, foi utilizado 1 g do suporte MCM-41. Estes foram combinados com tolueno, e o produto deixado durante 24 horas a 80 °C sob refluxo, como mostrado na Etapa 3 da Figura 29. A fase sólida foi filtrada e lavada com diclorometano para remover os ligantes não ancorados, que em seguida foram secos sob vácuo. Todos os procedimentos foram realizados sob uma atmosfera de argônio.

#### **(iv) Complexação do níquel: Formação dos materiais $MNi_1$ e $MNi_2$**

Em um balão de Schlenk, foram adicionados 1,2 equivalentes de  $Ni(CH_3CN)_2Br_2$  em relação à quantidade de ligante calculada através de análise elementar de CHN, e então foram adicionados 20 mL de diclorometano aos materiais híbridos  $ML_1$  e  $ML_2$ , como se mostra na etapa 4 da Figura 29. Esta suspensão foi mantida sob agitação durante 5 dias a temperatura ambiente. Após a conclusão da síntese, a suspensão foi filtrada utilizando um filtro de Schlenk e lavada com acetonitrila até que o solvente ficasse limpo (utilizando-se aproximadamente quatro alíquotas de 30 mL). Os sólidos  $MNi_1$  e  $MNi_2$  obtidos foram secos sob pressão reduzida. Foram realizadas análises de absorção atômica por atomização por chama para saber a quantidade de níquel no material. Também foram realizadas caracterizações por DRX e adsorção/dessorção de  $N_2$ , para comparar com o material mesoporoso MCM-41 (40A).

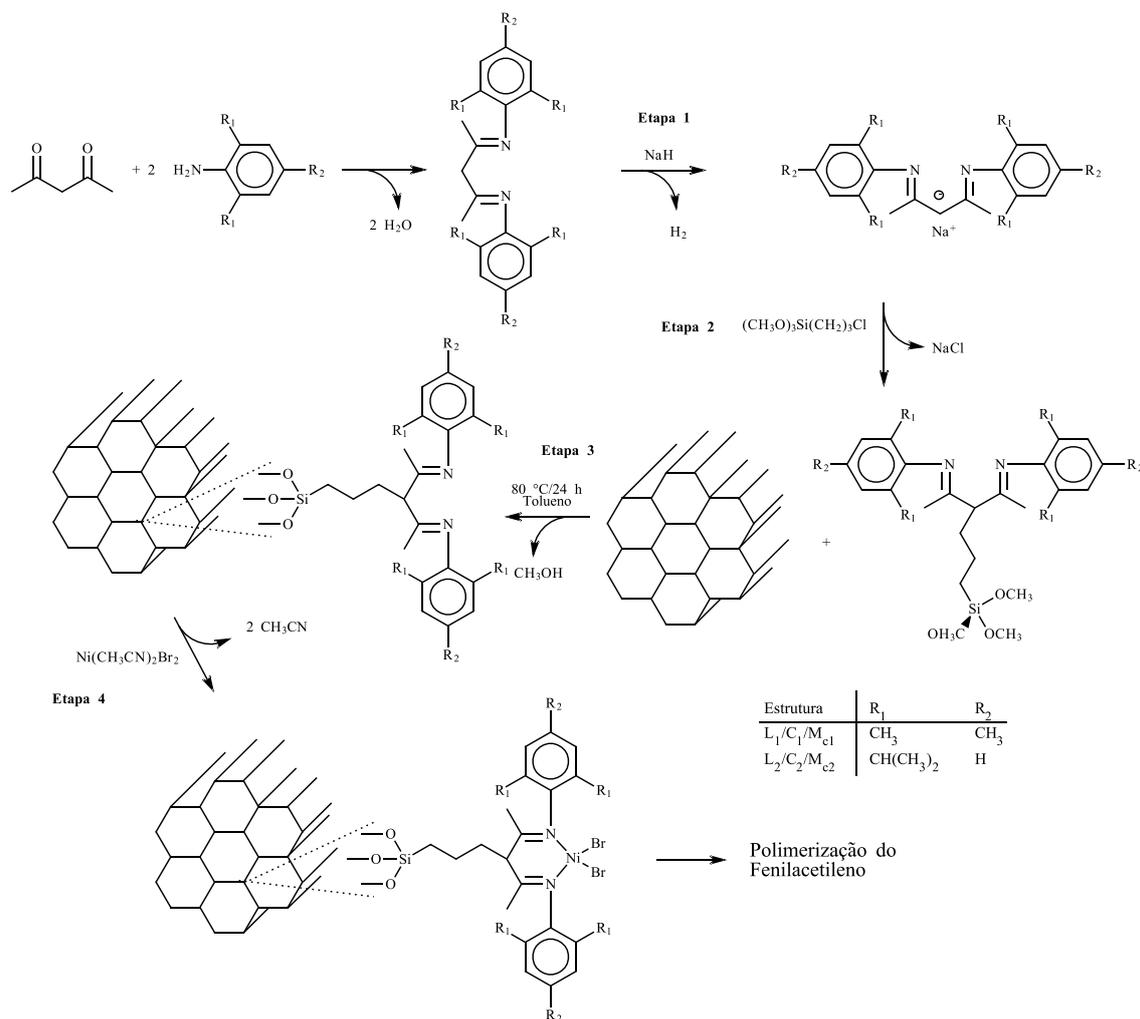


Figura 29: Síntese do material mesoporoso híbrido  $\text{MNi}_1$  e  $\text{MNi}_2$ .

## 2.4.2 Material Híbrido: Ancoragem do Silil Alquino

### 2.4.2.1 Rota Sintética do Silil Alquino

A síntese foi adaptada da bibliografia (76) e realizada conforme a Figura 30. Em um balão, foram adicionados 14,51 mmol de raspas de magnésio e 14,51 mmol de clortrietoxisilano em atmosfera inerte. Em um segundo balão foi dissolvido 9,67 mmol do reagente 4-bromofeniletiniltrimetilsilano em 9 mL de tetrahidrofurano (THF) seco. A suspensão com o THF foi adicionada gota a gota à primeira mistura; a reação foi mantida por 24 horas em banho de gelo para que a reação se mantivesse a uma

temperatura de no máximo 10 °C. Todo o procedimento foi realizado sob argônio. Após o término da reação o produto foi concentrado, dissolvido em 30 mL de pentano e filtrado. O sólido foi descartado e o líquido foi concentrado novamente. O produto obtido tem uma aparência de gel.

A seguir, 1,473 g do precursor sililado obtido foi dissolvido em metanol seco, e em outro balão foram adicionados 54 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anidro. A solução em metanol foi então adicionada ao K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e deixada em agitação por 4 horas. Ao término da reação, a mistura foi concentrada em um rotavapor. Foi então adicionado pentano para a lavagem e o sólido foi filtrado. O produto obtido foi um líquido de coloração âmbar com 13% de rendimento. O precursor e o silil alquino foram analisados por RMN<sup>1</sup>H.

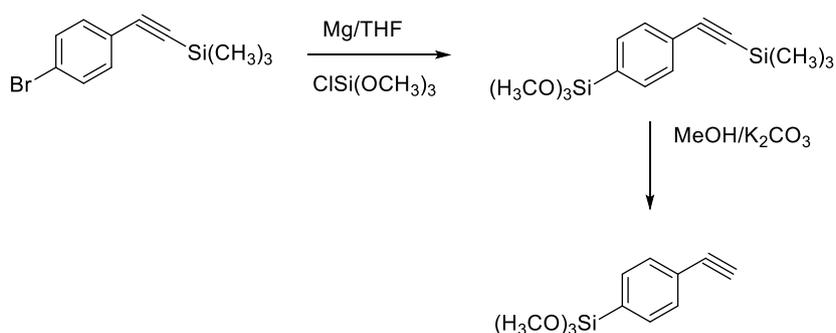


Figura 30: Síntese do silil alquino.

#### 2.4.2.2 Ancoragem do silil alquino na MCM-41: Formação do material MS

O suporte de MCM-41 foi pré-tratado em um banho a 200 °C durante 4 horas sob alto vácuo. A MCM-41 foi colocada em um balão e o vácuo foi realizado em um funil de vidro sinterizado; este procedimento foi usado para remover a umidade residual do suporte e realizar a pré-ativação dos grupos hidroxila nas cavidades do material. Em um Schlenk, foram pesados 50 mg do suporte MCM-41 e este foi solubilizado em 5 mL de tolueno seco. Em outro Schlenk, foram pesados 0,20 mg de silil alquino e solubilizados em 5 mL de tolueno. A segunda solução foi adicionada à primeira e a reação foi mantida a 80 °C por 24 horas, sob atmosfera de argônio. Após o término da

reação, a mistura foi filtrada em um funil de vidro sinterizado e o sólido foi lavado com alíquotas de diclorometano para retirar o material sililado não ancorado. O material híbrido (MS) foi analisado por DRX, adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, RMN<sup>29</sup>Si e análise elementar.

## 2.5 Resultados e Discussão

### 2.5.1 Caracterização do Material Mesoporoso (MCM-41)

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos para o material mesoporoso MCM-41, em três versões diferentes, com tamanhos de poros e rotas sintéticas diferentes. São elas: MCM-41(40A), MCM-41(20A)H e MCM-41(20A)OH.

#### 2.5.1.1 Análise de Difração de Raios X

A Figura 31 apresenta os difratogramas dos materiais mesoporosos calcinados: MCM-41(40A), MCM-41(20A)H e MCM-41(20A)OH. As curvas representam os perfis de todas as MCMs obtidas, na qual foi observada a presença de três reflexões nos planos (100), (110) e (200) para  $2\theta$  entre  $2^\circ$  e  $8^\circ$ .

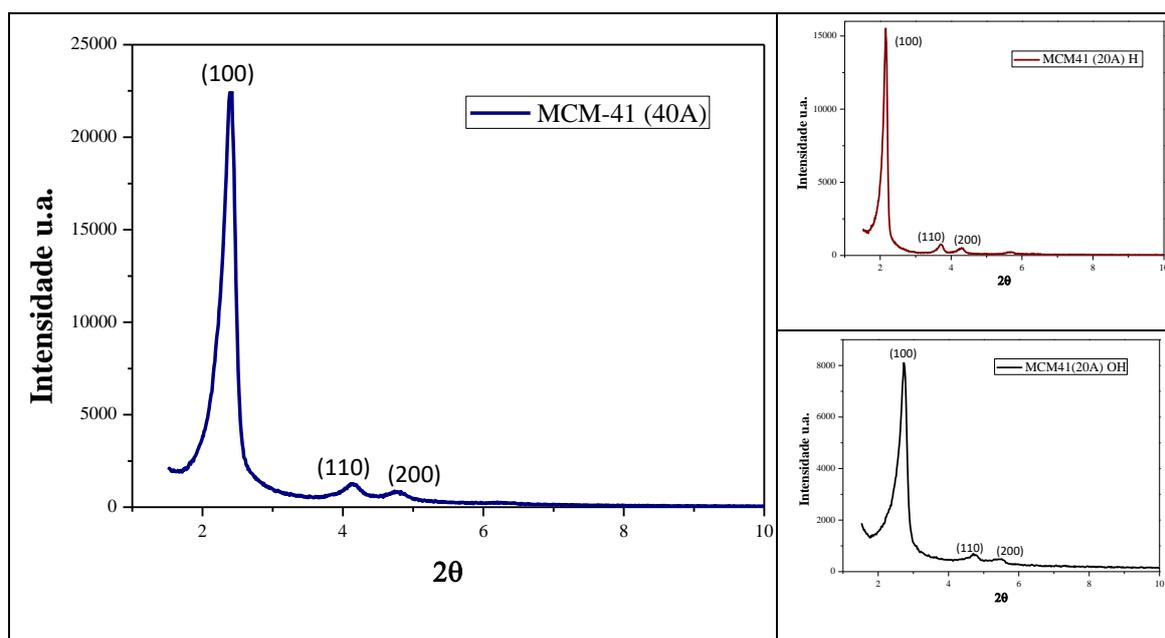


Figura 31: Difração de raios X da MCM-41(40A), MCM-41(20A)H e MCM-41(20A)OH.

O alargamento dos picos, bem como sua ausência em ângulos maiores, indica que o material é menos ordenado; entretanto, sabe-se que existe uma rede hexagonal ordenada, onde um poro é rodeado por outros seis, gerando as reflexões características

da MCM-41. Os planos cristalográficos apresentados nos gráficos mostram que os materiais foram sintetizados com sucesso.

### 2.5.1.2 Análise de Adsorção de N<sub>2</sub>

As curvas características de adsorção de N<sub>2</sub> são apresentadas na Figura 32. Todos os materiais (itens (a), (b) e (c)) apresentam isotermas do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC. Esse tipo de isoterma é característico de materiais mesoporosos com ciclos de adsorção em multicamadas.

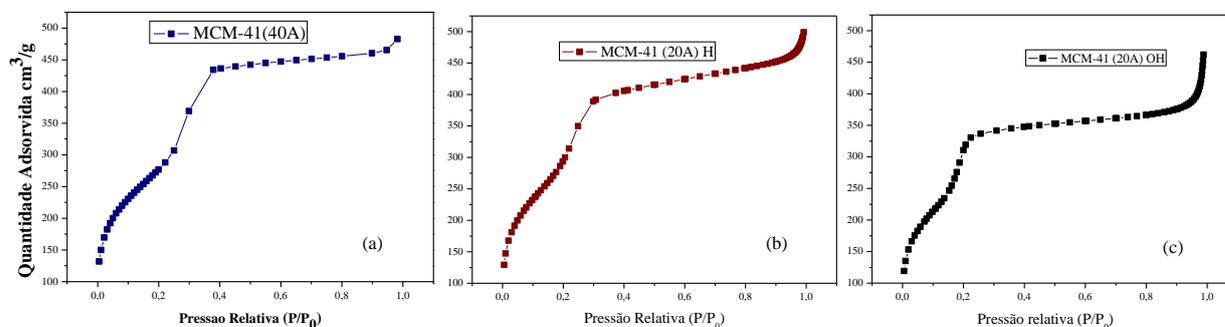


Figura 32: Curvas de adsorção de N<sub>2</sub> para os três seguintes materiais:

(a) MCM-41(40A), (b) MCM-41(20A)H e (c) MCM-41(20A)OH.

O volume de gás N<sub>2</sub> adsorvido nos poros da MCM-41 mostrou valores menores para (b) e (c) em relação a (a), sendo (c) ligeiramente menor. Isso já era esperado, pois os materiais (b) e (c) foram sintetizados de maneira a ter um poro de aproximadamente 20 Å, enquanto que para (a) esperava-se um tamanho de poro aproximado de 40 Å. As caracterizações da porosidade da MCM-41 foram determinadas através do método BJH. Para os volumes de poro foram obtidos os seguintes valores: 0,68 cm<sup>3</sup>/g (a), 0,53 cm<sup>3</sup>/g (b) e 0,20 cm<sup>3</sup>/g (c). Os tamanhos de poro obtidos seguem a ordem esperada: um diâmetro maior para (a) (32,1 Å), intermediário para (b) (26,6 Å), e menor para (c) (23,2 Å). A área específica foi determinada pelo método BET; foram obtidos os valores: 1038 m<sup>2</sup>/g (a), 1005 m<sup>2</sup>/g (b) e 936 m<sup>2</sup>/g (c). Através dos resultados, foi observado que a

ancoragem dos ligantes causou uma diminuição do tamanho dos poros e da área superficial dos materiais.

### 2.5.1.3 Análise de RMN<sup>29</sup>Si-CP-MAS

A Figura 33 apresenta o RMN de <sup>29</sup>Si da MCM-41(40A). Podemos observar sinais em -90 ppm referente ao grupo Q<sup>2</sup> [silanol geminal, Si(OH)<sub>2</sub>(OSi)<sub>2</sub>], Q<sup>3</sup> em -100 ppm [silanol isolado, Si(OH)(OSi)<sub>3</sub>] e Q<sup>4</sup> em -110 ppm [siloxano, Si(OSi)<sub>4</sub>], característicos dos silícios da estrutura da MCM.

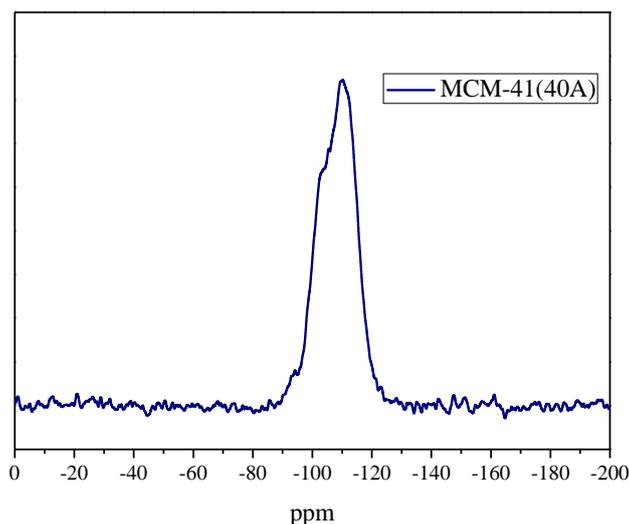


Figura 33: Espectro de RMN<sup>29</sup>Si para MCM-41(40A).

### 2.5.1.4 Análise Morfológica dos Materiais Mesoporosos

As análises de MEV foram realizadas para observar as mudanças que ocorrem na morfologia da MCM-41 com as diferentes sínteses realizadas. Nas Figuras 34, 35 e 36, são apresentadas respectivamente as imagens da MCM-41(40A), MCM-41(20A)H e MCM-41(20A)OH. As amostras foram analisadas em um microscópio Zeiss Ultra 55 FESEM.

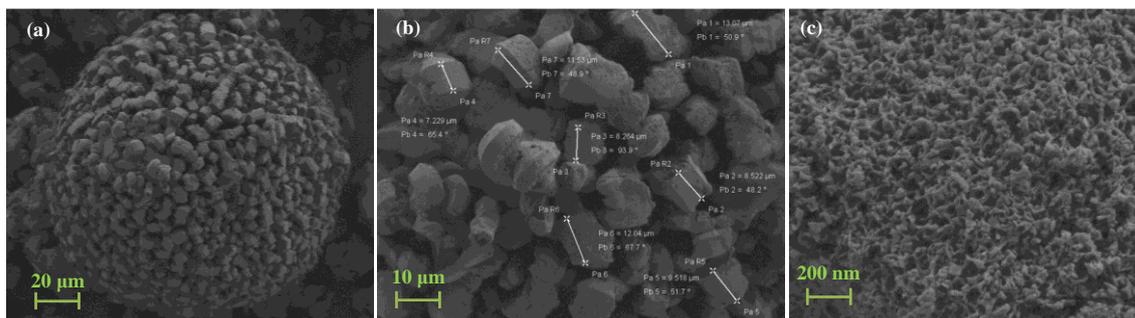


Figura 34: Morfologia da MCM-41(40A) com magnificação de (a) 303x, (b) 1kx e (c) 30kx.

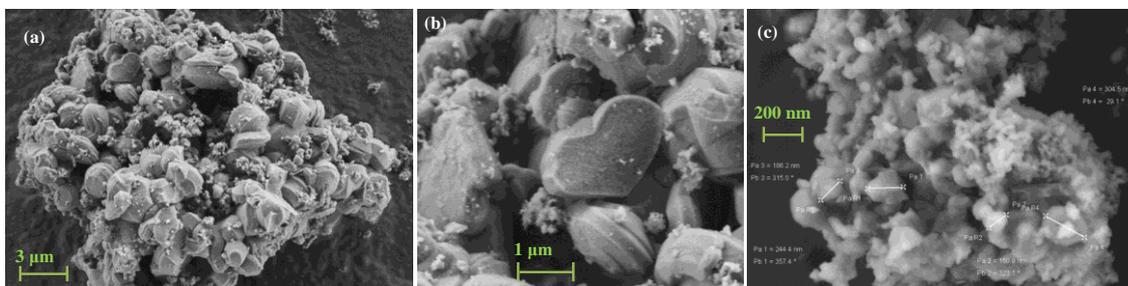


Figura 35: Morfologia da MCM-41(20A)H com magnificação de (a) 3,32 kx (b) 11,81 kx e (c) 40,71 kx.

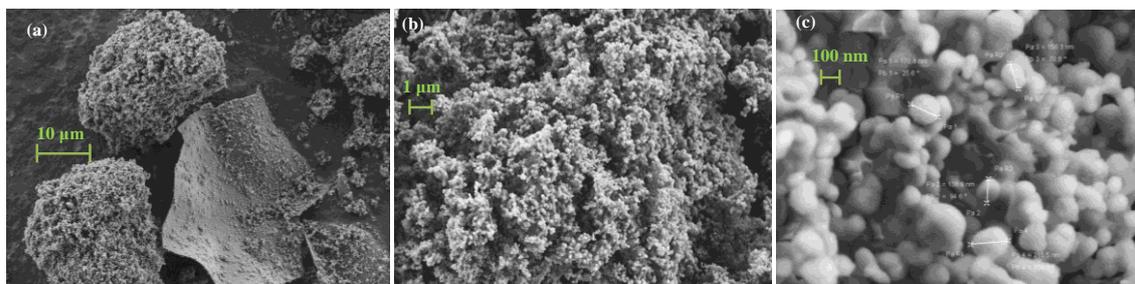


Figura 36: Morfologia da MCM-41(20A)OH com magnificação de (a) 1,4 kx, (b) 6 kx e (c) 50 kx.

Na Figura 34 foram observados aglomerados esféricos de partículas cilíndricas. Já nas imagens da Figura 35, observa-se que as partículas formam aglomerados de formas mais irregulares, pouco uniformes e superfícies mais lisas. Na Figura 35 (b) observa-se uma partícula com um formato característico de coração. Finalmente, nas imagens da Figura 36, as partículas têm um formato mais irregular e algumas possuem

formato esférico. Através das análises de MEV fica evidente que os aglomerados de partículas dos materiais possuem uma microestrutura associada ao tipo de síntese realizada. A mudança da morfologia é dependente do meio em que a síntese é feita (ácido ou básico), bem como do tamanho da cadeia do direcionador de estrutura.

O meio fortemente ácido utilizado na obtenção da MCM-41(20A)H (Figura 35 (b)), pode ser o principal responsável por formar um material com partículas de superfícies mais lisas. A formação de partículas bastante irregulares pode estar associada à formação rápida do material no meio reacional.

Comparando as partículas formadas nas Figuras 34, 35 e 36(c), observa-se um decréscimo nos seus tamanhos. Na Figura 34(c) as partículas medem entre 13 e 8  $\mu\text{m}$ , na Figura 35 (c) entre 4 e 2  $\mu\text{m}$  e entre 215 e 170 nm na Figura 36(c). A grande diferença observada no tamanho das partículas obtidas dos materiais mesoporosos está associada ao tamanho da cadeia de surfactante utilizada na síntese. Na síntese da MCM-41(40A), foi utilizado um surfactante de 16 carbonos ( $\text{C}_{16}\text{TABr}$ ), que é responsável por expandir o material formando tubos mais compridos e largos, enquanto que na síntese da MCM-41(20A)OH se utiliza um surfactante de cadeia mais curta ( $\text{C}_{12}\text{TABr}$ ), formando partículas menores.

A análise de MET foi realizada com o objetivo de obter mais informações sobre o ordenamento do material MCM-41(40A), que foi escolhido para a realização das polimerizações heterogêneas. Na análise foi utilizado um microscópio JEOL-JEM-2100 F operando a 200 kV no modo de transmissão de varredura (STEM) usando um detector HAADF (High-Angle Annular Dark Field). Antes da observação por microscopia, as amostras foram preparadas suspendendo o sólido em isopropanol e submetendo a suspensão a ultrassonicação por um minuto. A amostra foi então gotejada em um stub e deixada secar por 4 horas.

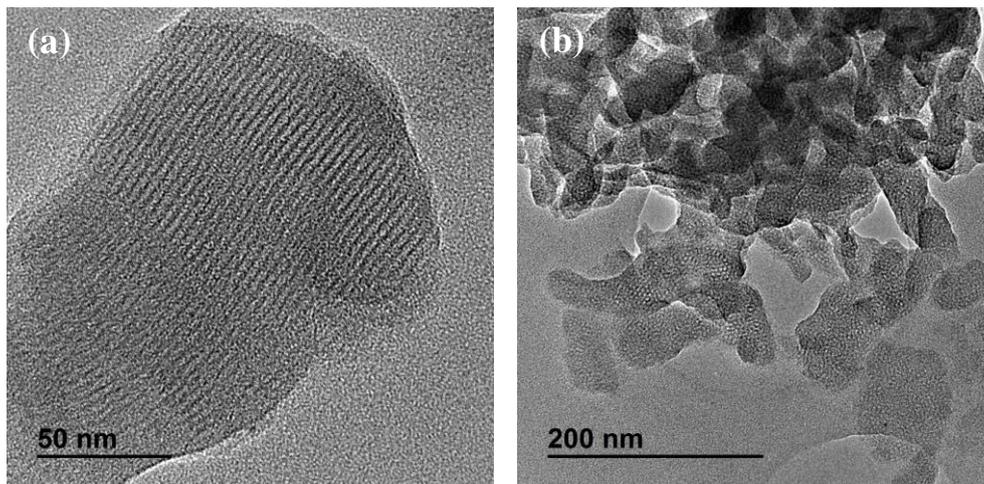


Figura 37: Análises de MET para o material MCM-41(40A).

Na Figura 37 (b) pode ser observado uma simetria hexagonal de poros e é possível confirmar os planos cristalográficos (100) da estrutura. Já a imagem (a) apresenta a vista superior dos canais ao longo dos tubos os quais se encontram paralelamente ordenados, confirmando os planos cristalográficos (010). As micrografias mostram que canais bem definidos e organizados foram obtidos no material.

## 2.5.2 Caracterização dos Ligantes e Complexos

Os ligantes foram sintetizados através de adição nucleofílica em meio ácido (77); na primeira etapa, a amina (anilina correspondente) se liga a um grupo carbonila da cetona (2,4-pentanodiona) para formar um intermediário tetraédrico bipolar. Ocorre então a transferência de próton intermolecular do nitrogênio para o oxigênio, produzindo um aminoálcool. Após a protonação do oxigênio, ocorre a perda da molécula de água, produzindo um íon imino. A transferência de um próton para a água produz a imina e regenera o íon hidrônio catalítico (Figura 38).

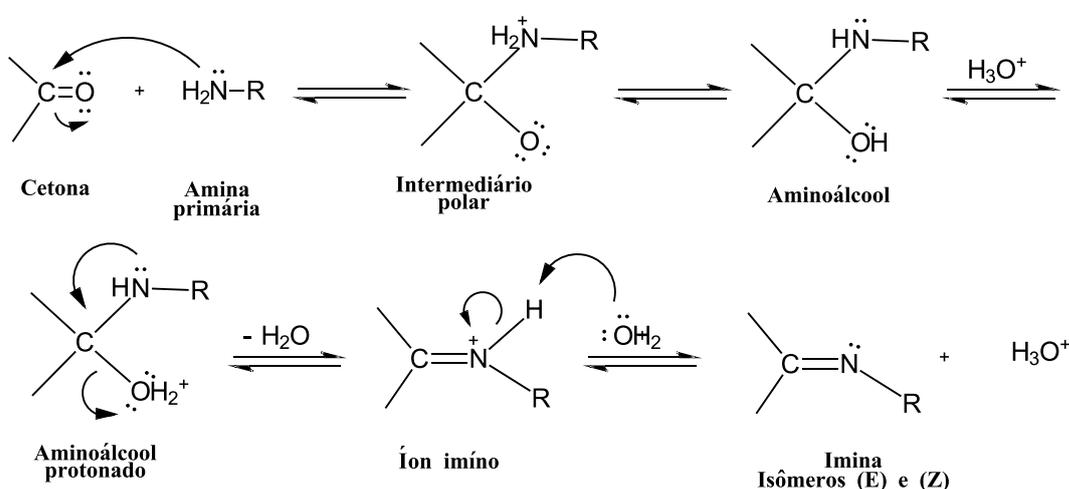


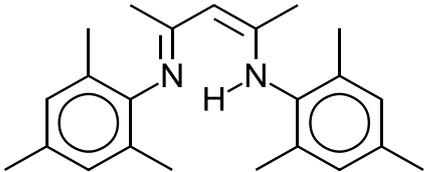
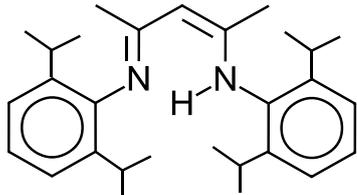
Figura 38: Mecanismo de formação da imina (77).

Os ligantes  $\beta$ -diimina foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H) e espectroscopia no infravermelho (FTIR).

### 2.5.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H

A espectroscopia de RMN<sup>1</sup>H auxilia na identificação do esqueleto carbono-hidrogênio de uma molécula orgânica, fornecendo informações sobre o número de hidrogênios. Além disso, é através do deslocamento químico ( $\delta$ ) e da integração de cada sinal dos espectros que se pode confirmar a estrutura dos ligantes. Na Tabela 1 são apresentados os valores de deslocamento químico para os ligantes **L**<sub>1</sub> e **L**<sub>2</sub>.

Tabela 1: Dados dos espectros de RMN<sup>1</sup>H para **L**<sub>1</sub> e **L**<sub>2</sub>.

Ligante	Atribuições	$\delta$ (ppm)	
		Experimental	Literatura (42)
	1H, N-H	12,25	12,12
	4H, <i>m</i> -ArH	6,92	6,90
	1H, $\beta$ -CH	4,91	4,84
	6H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> Ar	2,15	2,15
	12H, <i>o</i> -CH <sub>3</sub> Ar	2,12	2,31
	6H, $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	1,72	1,72
	1H, N-H	12,13	12,12
	6H, ArH	7,12	7,12
	1H, $\beta$ -CH	4,85	4,84
	4H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,11	3,10
	6H, $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	1,71	1,72
	12H, <i>p</i> -CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	1,21	1,22

Os resultados das análises de espectroscopia de RMN<sup>1</sup>H mostram a presença de sinais 12,25 ppm para o ligante **L**<sub>1</sub> e 12,13 ppm para o ligante **L**<sub>2</sub>, atribuído ao átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio em cada espectro, indicando que os ligantes se encontram na forma isomérica conformacional enamina, gerada por tautomerismo imino-enamina (Figura 39).

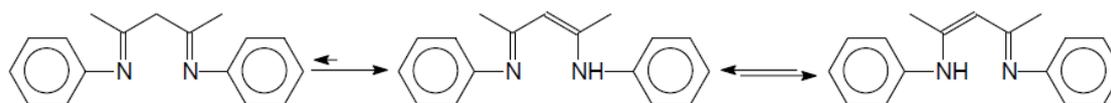
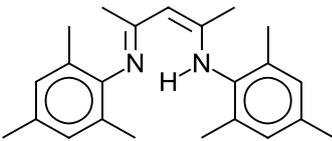
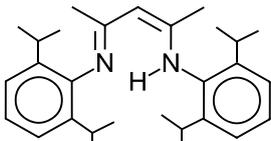


Figura 39: Representação do isomerismo imino-enamina.

### 2.5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

Foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho para determinar os grupos funcionais presentes nas moléculas dos ligantes e dos complexos. A síntese dos complexos homogêneos de níquel deu-se pela coordenação dos ligantes **L**<sub>1</sub> e **L**<sub>2</sub> ao centro metálico do níquel. Os ligantes diimina e os bromos doam, no total, 6 elétrons, sendo dois dos doadores do tipo L (no caso, os átomos de nitrogênio), doando dois elétrons cada, e dois do tipo X (no caso, os átomos de bromo), doando um elétron cada. Os complexos de níquel, neste caso, possuem estrutura tetraédrica e são paramagnéticos. A Tabela 2 mostra os valores de estiramento das ligações para os ligantes **L**<sub>1</sub> e **L**<sub>2</sub>.

Tabela 2: Dados dos espectros de infravermelho para **L**<sub>1</sub> e **L**<sub>2</sub>.

Grupo funcional	Ligante	
		
Estiramento axial de N-H	3250-3000 cm <sup>-1</sup>	3180-3002 cm <sup>-1</sup>
Estiramento axial de C-H de aromático	2996-2930 cm <sup>-1</sup>	2998-2885 cm <sup>-1</sup>
Estiramento axial de C-H de metilas	2915-2850 cm <sup>-1</sup>	2800-2780 cm <sup>-1</sup>
Estiramento axial de C=N	1624 cm <sup>-1</sup>	1622 cm <sup>-1</sup>
Deformação angular simétrica de C=C	1565 cm <sup>-1</sup>	1622 cm <sup>-1</sup>
Deformação angular simétrica de N-H	1480 cm <sup>-1</sup>	1554 cm <sup>-1</sup>

Nas Figuras 40 e 41 são apresentados os espectros de infravermelho para os complexos **Ni**<sub>1</sub> e **Ni**<sub>2</sub>. Analisando os espectros, podemos observar deslocamentos de banda referente à ligação C=N de 1630 cm<sup>-1</sup> no complexo **Ni**<sub>1</sub> e 1625 cm<sup>-1</sup> no complexo **Ni**<sub>2</sub>. A Tabela 3 compara os resultados obtidos nos espectros de infravermelho dos ligantes com os resultados obtidos para os complexos.

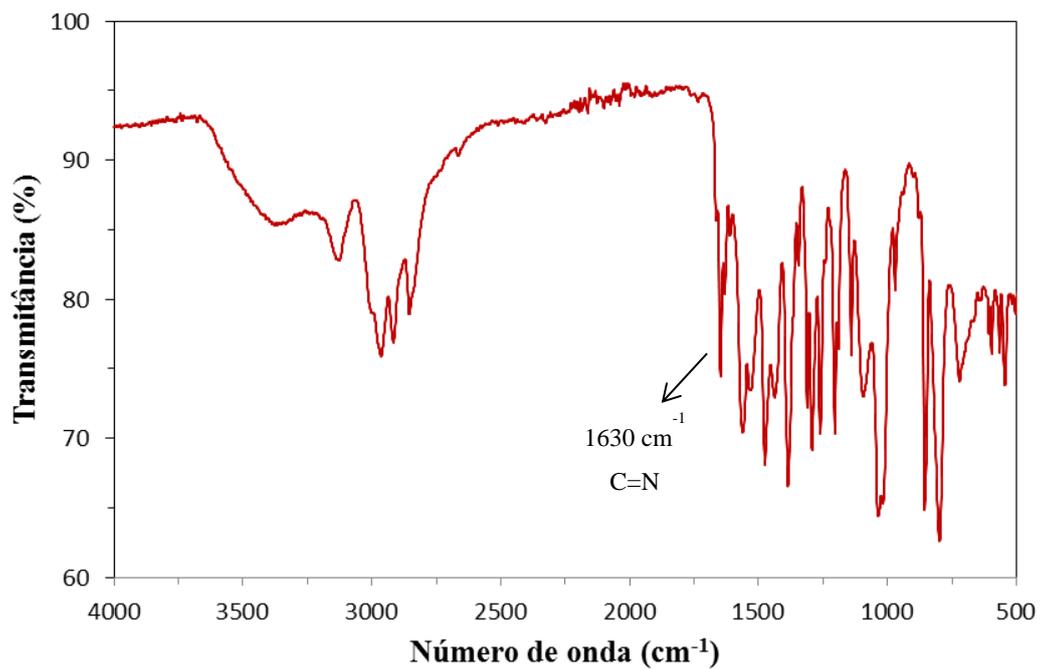


Figura 40: Espectro de infravermelho do complexo dibromo(N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel (II).

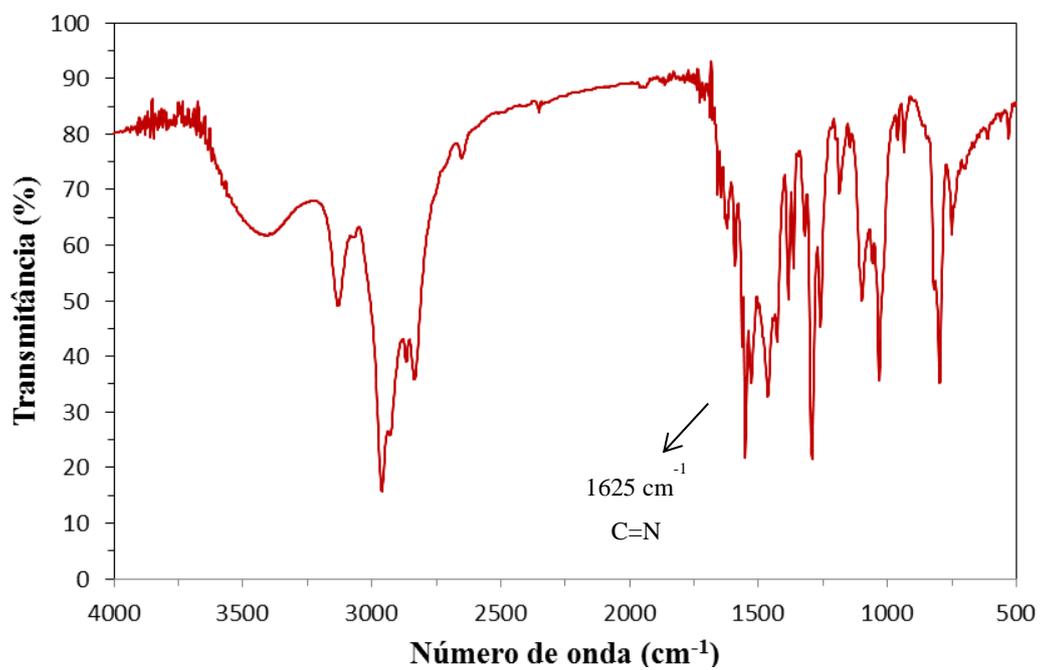
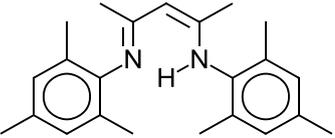
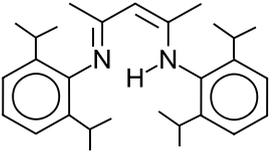
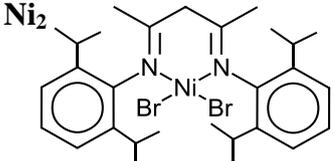


Figura 41: Espectro de infravermelho do complexo dibromo(N,N-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel(II).

Tabela 3: Valores das bandas referentes à ligação C=N dos infravermelhos dos ligantes e dos complexos.

Estrutura do Ligante	$\nu(\text{cm}^{-1})$ ligação C=N	Estrutura do Complexo	$\nu(\text{cm}^{-1})$ ligação C=N
<b>L<sub>1</sub></b> 	1624	<b>Ni<sub>1</sub></b> 	1630
<b>L<sub>2</sub></b> 	1622	<b>Ni<sub>2</sub></b> 	1625

Observa-se que, referente à ligação C=N, os ligantes **L<sub>1</sub>** e **L<sub>2</sub>** apresentam uma intensa banda em 1624 e 1622  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, com um deslocamento para valores de frequências maiores quando comparados com os respectivos complexos. Isso indica uma mudança na estrutura do ligante, como pode ser observado na Tabela 3, de conjugada para não conjugada quando coordenado ao metal, revelando uma síntese bem-sucedida dos complexos Ni- $\beta$ -diimina, como esperado.

## 2.5.3 Caracterização dos Materiais Híbridos

### 2.5.3.1 Caracterização do $MNi_1$ e $MNi_2$

A síntese dos materiais híbridos,  $MNi_1$  e  $MNi_2$  foi realizada em várias etapas (Figura 42). Após a obtenção do precursor orgânico sililado, como já demonstrado na Figura 29, ocorre o ancoramento do precursor orgânico através do método sol-gel, seguido pela complexação do aduto de níquel no ligante. Aqui serão apresentados os resultados obtidos na ancoragem dos complexos análogos aos  $Ni_1$  e  $Ni_2$  na MCM-41(40A).

Os materiais híbridos  $MNi_1$  e  $MNi_2$  foram caracterizados por DRX para verificar se o material mantém os padrões de difração do material mesoporoso puro.

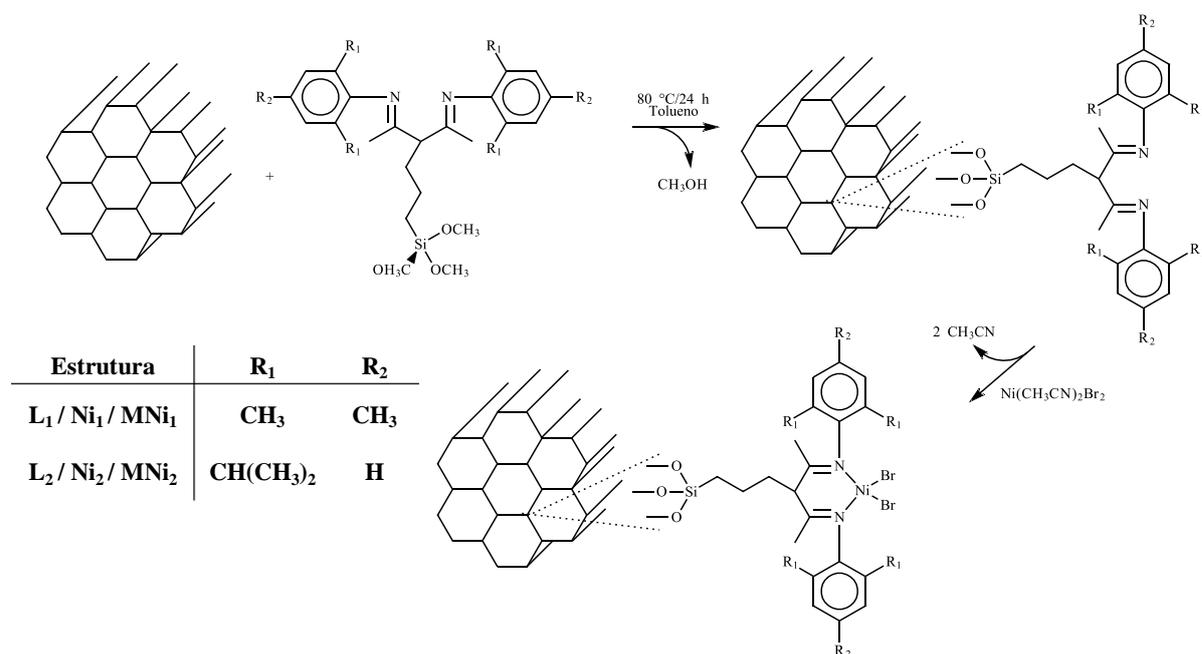


Figura 42: Ancoragem do precursor silanol na MCM-41.

A Figura 43 apresenta os padrões de difração da MCM-41(40A) calcinada e dos materiais híbridos  $\text{MNi}_1$  e  $\text{MNi}_2$  após o ancoramento dos respectivos ligantes  $\text{L}_1$  e  $\text{L}_2$ .

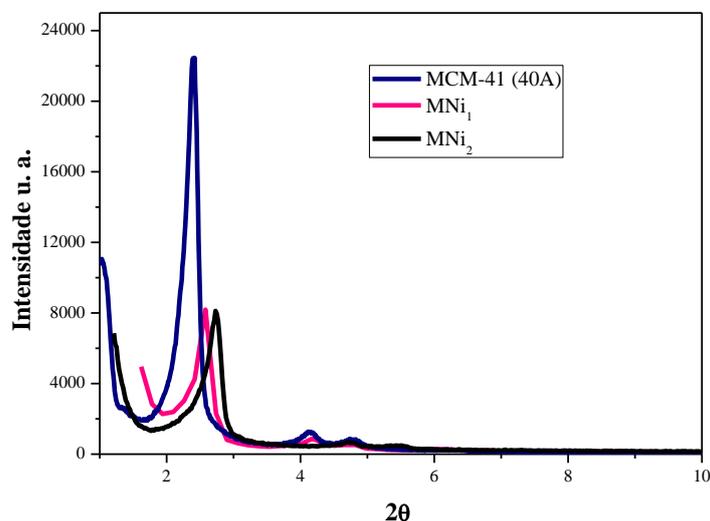


Figura 43: Análise de DRX da MCM-41(40A) e dos materiais  $\text{MNi}_1$  e  $\text{MNi}_2$ .

Ambas as amostras apresentam um pico intenso característico do plano cristalino (100), evidenciando a estrutura hexagonal dos canais no material. A diminuição da intensidade da reflexão (100) mostra que os poros do material estão mais preenchidos devido ao ancoramento de material orgânico em sua superfície. O alargamento dos picos para  $\text{MNi}_1$  e  $\text{MNi}_2$  é devido a um menor ordenamento estrutural do material, já que os ligantes ancorados nas paredes da MCM-41 a tornam mais amorfa. O plano cristalino (110) mostra-se bem resolvido para as três amostras, com picos deslocados na faixa de  $2\theta$  entre  $3^\circ$  e  $6^\circ$ , com uma intensidade decrescente da reflexão do material puro para o material híbrido. Já o pico referente ao plano cristalino (200) tem um decréscimo na sua intensidade do material puro para o material  $\text{MNi}_1$  e o desaparecimento completo do pico na amostra  $\text{MNi}_2$ .

O desaparecimento completo da reflexão (200) pode estar associado ao grupamento isopropila, uma vez que este é mais volumoso que os grupamentos metilas que compõem o  $\text{MNi}_1$ . Sendo assim, os grupos mais volumosos contidos na MCM-41 causam uma maior distorção na matriz do material, deixando-o mais desordenado.

As caracterizações texturais da MCM-41(40A) calcinada e dos materiais  $\text{MNi}_1$  e  $\text{MNi}_2$  sintetizados foram realizadas por adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ .

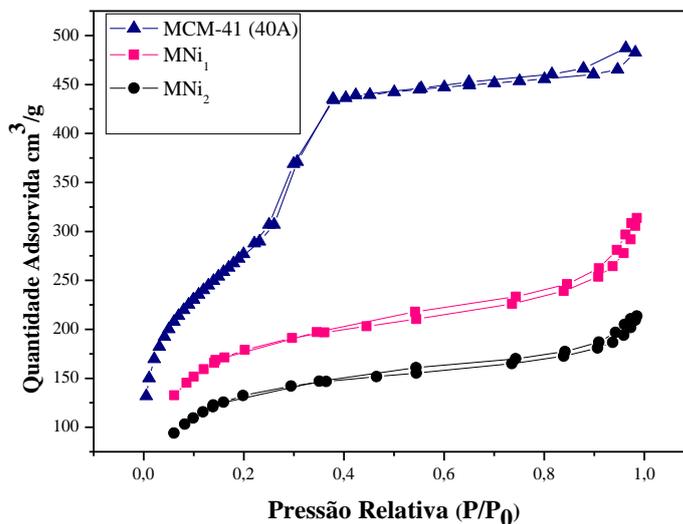


Figura 44: Isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  da MCM-41 calcinada e dos materiais híbridos  $\text{MNi}_1$  e  $\text{MNi}_2$ .

A Figura 44 apresenta isotermas do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC. Esse tipo de isoterma é característico de materiais mesoporosos com ciclos de adsorção em multicamadas. A isoterma da MCM-41 calcinada apresenta uma histerese do tipo H1, devido ao fato de o material possuir uma estreita distribuição de tamanho de poros abertos do tipo cilíndrico e partículas com formato esférico. Observa-se na Figura 44 que o volume de gás adsorvido é muito maior para o material calcinado; isso se deve à ausência de complexos ancorados nos canais do material. A área específica foi determinada pelo método BET; foram obtidos os seguintes valores:  $1038 \text{ m}^2/\text{g}$  (MCM-41(40A)),  $659 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{MNi}_1$ ) e  $499 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{MNi}_2$ ). O volume de poro foi calculado pelo método BJH; foram obtidos os seguintes valores:  $0,68 \text{ cm}^3/\text{g}$  (MCM-41(40A)),  $0,36 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $\text{MNi}_1$ ) e  $0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $\text{MNi}_2$ ). O decréscimo nos valores de área específica e volume de poro confirmam que os complexos estão ancorados no interior dos poros da MCM-41. Para o material  $\text{MNi}_2$ , foi encontrado o menor valor de área específica e volume de poro, por se tratar do complexo mais volumoso.

A Figura 45 mostra uma representação da estrutura hexagonal dos poros da MCM-41, relacionando alguns parâmetros estruturais. Os planos cristalinos passam pelos centros de poros adjacentes. O parâmetro  $a_0$  (parâmetro da célula unitária hexagonal) é a distância entre dois centros de poros adjacentes, enquanto  $d_{100}$  é a distância interplanar e  $W_t$  é a espessura das paredes.

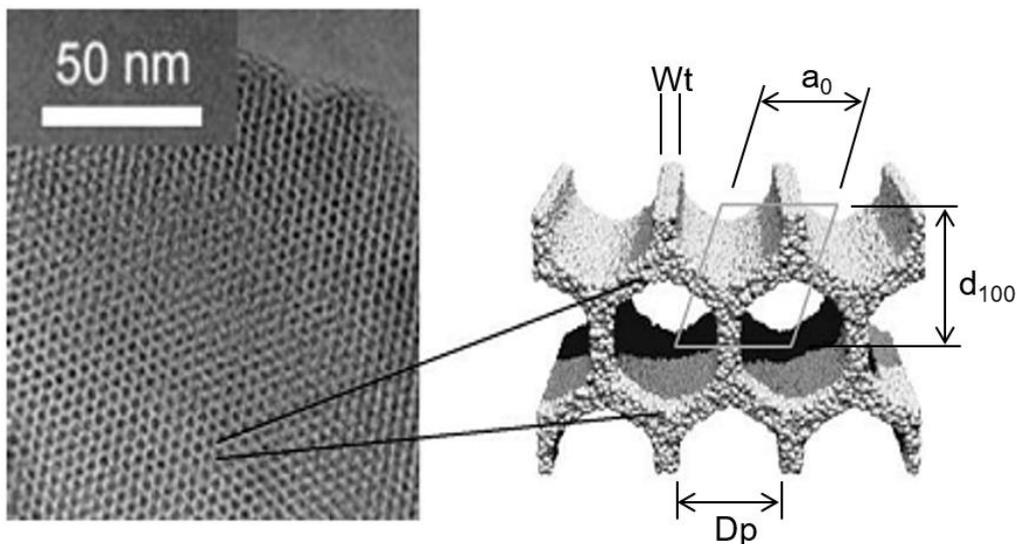


Figura 45: Representação da estrutura hexagonal dos poros da MCM-41 (27).

Na Tabela 4, estão apresentados os valores obtidos nas análises estruturais dos materiais. O diâmetro de poro ( $D_p$ ) é obtido pelo método BJH nas análises de adsorção-dessorção de  $N_2$ . Uma diminuição no diâmetro de poro é relacionada com o aumento do volume do complexo ancorado nos poros da MCM-41. Os valores para  $d_{100}$  foram obtidos a partir da análise de DRX (Figura 43) utilizando a Lei de Bragg na forma  $2d \sin \theta = L$ , onde  $L=1,54060 \text{ \AA}$  para a fonte  $CuK\alpha$ . O parâmetro  $a_0$  foi calculado usando a fórmula  $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ . As espessuras  $W_t$  das paredes dos poros do material foram calculadas através da equação  $W_t = a_0 - D_p$ , sendo que foram obtidas espessuras entre 1,03 e 0,89 nm.

Tabela 4: Propriedades estruturais do material puro e dos materiais híbridos.

<b>Material</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>poro</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>p</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>d<sub>100</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>a<sub>0</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>W<sub>t</sub></b> <b>(nm)</b>
<b>MCM-41(40A)</b>	1038	0,68	3,21	3,67	4,24	1,03
<b>MNi<sub>1</sub></b>	659	0,36	3,02	3,42	3,95	0,93
<b>MNi<sub>2</sub></b>	499	0,24	2,84	3,23	3,73	0,89

A análise elementar foi utilizada para determinar a porcentagem de incorporação do ligante na matriz da MCM-41. A quantidade de **L<sub>1</sub>** ancorado à MCM-41 foi de 21%, enquanto que para o **L<sub>2</sub>** foi de 16 % de material orgânico em inorgânico. Através de análise de espectrometria de absorção atômica com atomização por chama, foi determinada a concentração de níquel nos materiais, resultando em 0,16 mmol Ni/g para o **MNi<sub>1</sub>** e 0,22 mmol Ni/g para o **MNi<sub>2</sub>**. Com os dados obtidos, foi determinada a quantidade necessária de material híbrido para cada reação.

### 2.5.3.2 Caracterização do mesoporoso silil alquino (MS)

A obtenção do material híbrido **MS** foi realizada em duas etapas: primeiramente foi realizada a síntese do material orgânico silil alquino, e após o material orgânico foi ancorado nas paredes do hospedeiro inorgânico.

As reações de hidrosililação, que utilizam  $\text{HSiCl}_3$  e catalisador de paládio, são largamente estudadas e eficientes para funcionalização de alquenos (78). O método constitui uma rota seletiva na obtenção de compostos de silício trifuncionalizados através de olefinas. Reações que utilizam  $\text{Cl}(\text{SiOMe})_3$  na obtenção de derivados de trimetoxissilil em materiais híbridos foram estudadas por Cerveau e colaboradores (76); nesse trabalho, foram estudadas uma gama de rotas sintéticas de compostos contendo grupos aromáticos ligados a um radical silil.

A síntese do silil alquino se baseia em duas etapas. Na primeira etapa (Figura 46), o uso de um catalisador de Mg, na presença do solvente tetrahydrofurano, forma um reagente de Grignard com o brometo de arila (A); o reagente de Grignard, altamente nucleofílico, utiliza o seu par de elétrons para formar uma ligação com o átomo de silício, ocorrendo a formação do precursor B e íons  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Cl}^-$ . O precursor B foi analisado através de  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ); os valores de deslocamento químico ( $\delta$ ) para os hidrogênios da estrutura, em ppm, foram: 7,65 (2H, d), 7,44 (2H, d), 3,85 (6H, q), 1,26 (9H, t) e 0,30 (9H, s).

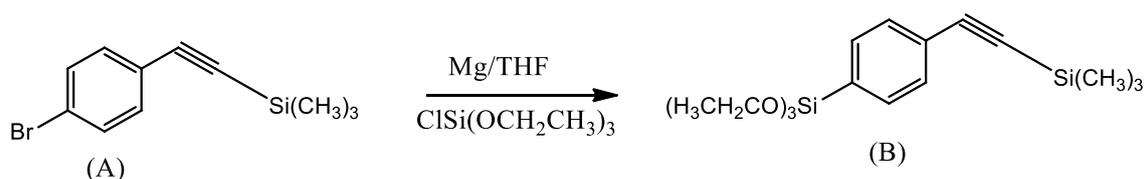


Figura 46: Síntese do precursor (B) na obtenção do silil alquino.

Na segunda etapa (Figura 47), utiliza-se carbonato de potássio e metanol na dessililação, a fim de que a ligação tripla  $-\text{C} \equiv \text{C}-$  da molécula esteja disponível para a polimerização. O carbonato de potássio, na presença de metanol, forma um ânion  $^-\text{OCH}_3$ , grupo nucleofílico que ataca o silício da ligação  $-\text{C} \equiv \text{C}-\text{Si}$  do precursor B,

tornando o Si pentavalente, enquanto os elétrons da ligação C – Si capturam o próton. O silil alquino foi analisado através de RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>); os valores de deslocamento químico ( $\delta$ ) para os hidrogênios da estrutura, em ppm, foram: 7,68 (2H, d), 7,46 (2H, d), 3,89 (6H, q), 3,17 (1H,s) e 1,31 (9H, t).

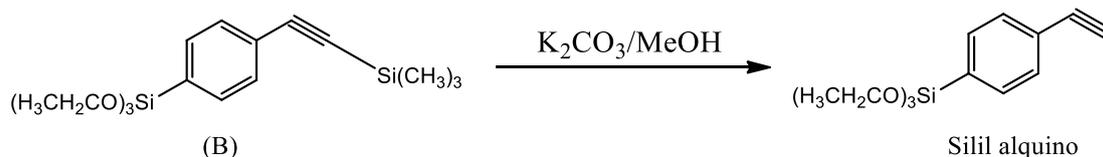


Figura 47: Obtenção do silil alquino a partir do precursor (B).

A ancoragem do silil alquino na MCM-41 segue o método sol-gel, ocorrendo a condensação do silil alquino e a formação da ligação covalente com o material mesoporoso inorgânico.

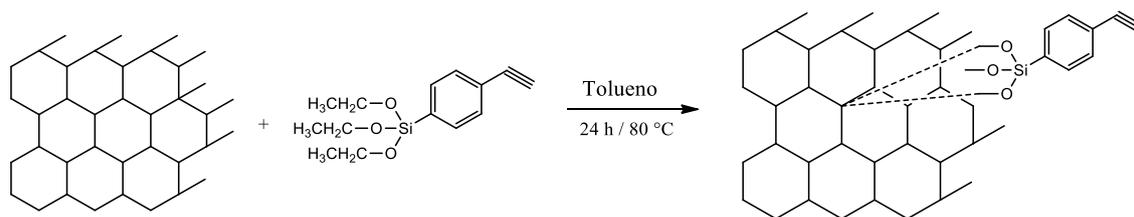


Figura 48: Ancoragem do silil alquino na MCM-41(40A).

As caracterizações do material foram realizadas por DRX, adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, RMN<sup>29</sup>Si, análise elementar e MEV para comparação com a MCM-41(40A).

A Figura 49 apresenta os padrões de difração da MCM-41(40A) calcinada e do material híbrido **MS** após o ancoramento do silil alquino. Observou-se uma diminuição na intensidade do principal pico do material mesoporoso, referente ao plano cristalino (100), sendo mais intenso e mais estreito no material puro e menos intenso e mais alargado quando o material orgânico está ancorado nos poros. O pico principal também sofreu um deslocamento de  $2\theta = 2,40^\circ$  para  $2\theta = 2,43^\circ$ , o que mostra o preenchimento dos poros. Os planos cristalinos (110) e (200) são observados bem resolvidos para o material puro; no material híbrido, esses dois picos aparecem juntos em uma única reflexão, mais uma consequência da amorfização do material.

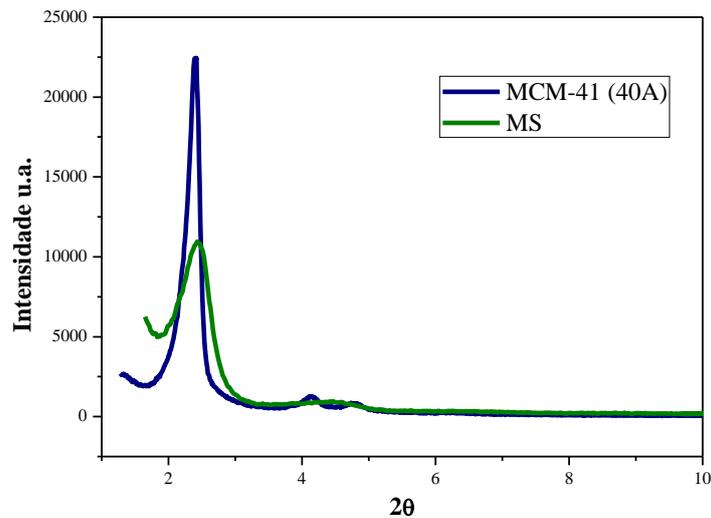


Figura 49: Análise de DRX da MCM-41(40A) e do material **MS**.

As análises de adsorção e dessorção do material mesoporoso calcinado e do material híbrido são apresentadas na Figura 50.

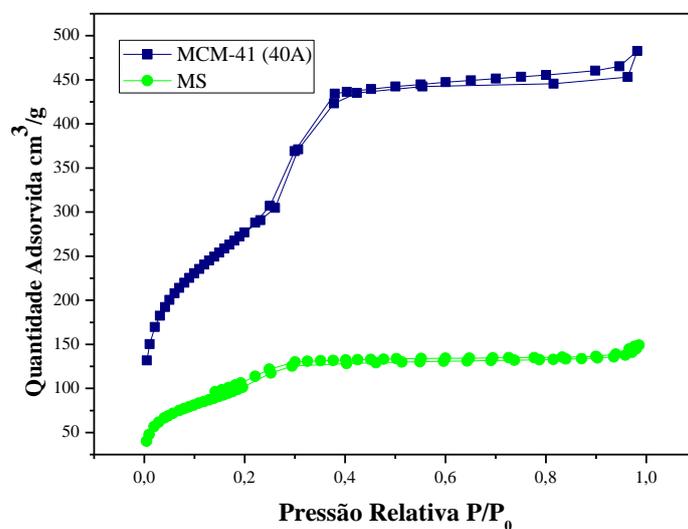


Figura 50: Isothermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> da MCM-41 calcinada e do **MS**.

A curva de adsorção/dessorção da MCM-41 calcinada apresenta uma histerese do tipo H1, como já foi mencionado na Figura 44. Analisando as duas curvas, observa-se que a quantidade de gás adsorvido nas paredes do material é muito maior para o material calcinado. O ancoramento dos ligantes orgânicos às paredes internas da

MCM-41 causa uma drástica diminuição na quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido aos canais do material mesoporoso. A área específica foi determinada pelo método BET; foram obtidos os seguintes valores: 1038 m<sup>2</sup>/g (MCM-41(40A)) e 361 m<sup>2</sup>/g (MS). O volume de poro foi calculado pelo método BJH; foram obtidos os seguintes valores: 0,68 cm<sup>3</sup>/g (MCM-41(40A)), 0,22 cm<sup>3</sup>/g (MS). O decréscimo nos valores de área específica e volume de poro confirmam que o silil alquino está ancorado no interior dos poros da MCM-41.

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos das análises estruturais da MCM-41(40A) e do material híbrido MS. Através da análise de DRX (Figura 49), observa-se um deslocamento do ângulo de 2θ do principal plano cristalino do material, de 2,40° para 2,43°. Similarmente ao que foi feito anteriormente, o parâmetro d<sub>100</sub> foi calculado aplicando a Lei de Bragg na forma  $2d \sin \theta = L$ , onde  $L=1,54060 \text{ \AA}$  para CuKα, o parâmetro a<sub>0</sub> foi calculado usando a fórmula  $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ , e a espessura W<sub>t</sub> das paredes dos poros foi calculada através da equação  $W_t = a_0 - D_p$ , sendo que foram obtidas espessuras entre 1,03 nm para o material calcinado e 1,52 nm para o material MS.

Tabela 5: Propriedades estruturais da MCM-41(40A) e do MS.

<b>Material</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>poro</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>p</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>d<sub>100</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>a<sub>0</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>W<sub>t</sub></b> <b>(nm)</b>
<b>MCM-41(40A)</b>	1038	0,68	3,21	3,67	4,24	1,03
<b>MS</b>	361	0,22	2,67	3,63	4,19	1,52

O diâmetro de poro (D<sub>p</sub>) é obtido pelo método BJH nas análises de adsorção-desorção de N<sub>2</sub>. Uma diminuição no diâmetro de poro, obtido pelo método do BJH, seguido também de uma diminuição do valor de a<sub>0</sub>, através do DRX, confirmam o preenchimento dos poros da MCM-41 com o orgânico silil alquino.

Os espectros de RMN<sup>29</sup>Si da MCM-41(40A) e do material **MS** estão representados na Figura 51.

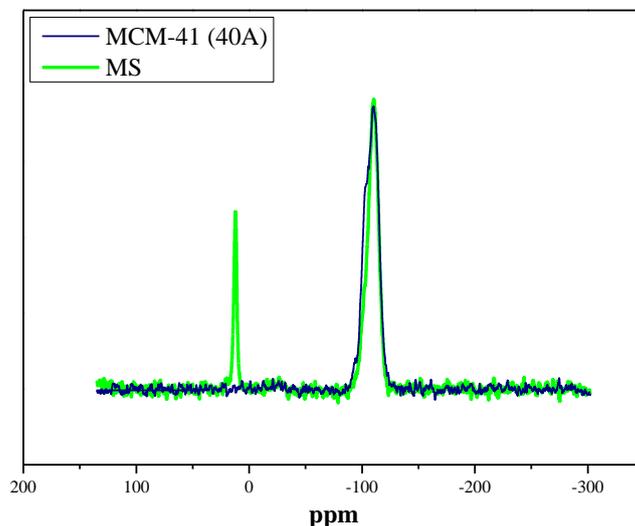


Figura 51: Espectro de CP-MAS-RMN<sup>29</sup>Si para MCM-41(40A) e **MS**.

Podemos observar os sinais em -90 ppm (Q<sup>2</sup>), -100 ppm (Q<sup>3</sup>), e -110 ppm (Q<sup>4</sup>), para ambos os materiais (puro e modificado). No espectro do material híbrido **MS** podemos observar a presença de sinais em -20 ppm referentes aos grupos T<sup>1</sup> [SiC(OSi)(OH)<sub>2</sub>], -42 ppm referente a T<sub>2</sub> [SiC(OSi)<sub>2</sub>(OH)] e -62 ppm referente ao grupo T<sup>3</sup> [SiC(OSi)<sub>3</sub>]. O segundo pico de maior intensidade (+20 ppm) é referente ao grupo D<sup>3</sup> [SiC<sub>3</sub>(OSi)].

Através de análise elementar de CHN, foi obtida uma proporção de 11,07% de material orgânico ancorado na MCM-41, ou seja, 1,09 mmol de orgânico por grama de **MS**. A quantidade de fenilacetileno adicionado às reações de polimerização heterogênea foi calculada a partir da quantidade de monômero ancorado no material inorgânico.

As amostras foram também analisadas em um Zeiss Ultra-55 FESEM para avaliar possíveis modificações morfológicas após a ancoragem do silil alquino nas paredes da MCM-41(40A).

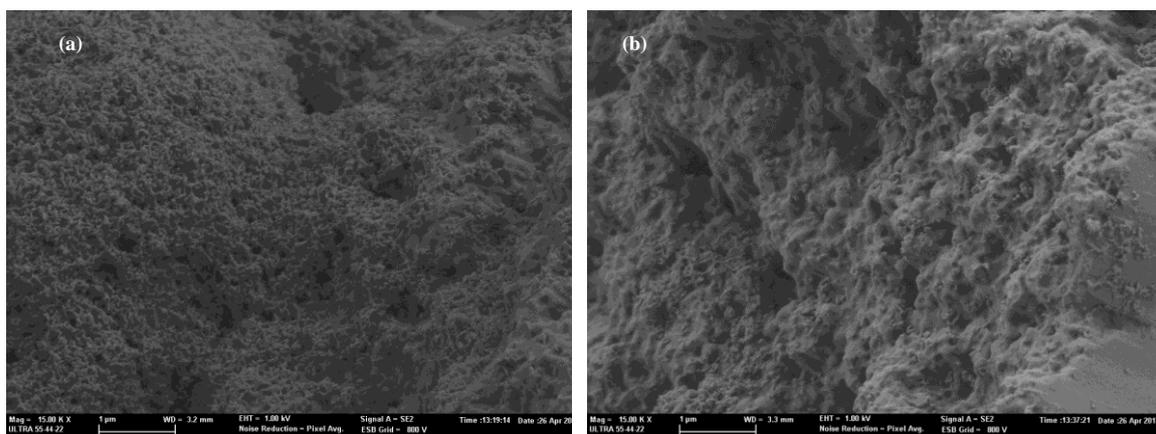


Figura 52: Imagens do material mesoporoso, ambas com magnificação de 15 kx:

(a) MCM-41(40A) e (b)MS.

Analisando a Figura 52, ambas em mesma escala e magnificação, é possível observar que não há uma mudança significativa na morfologia da MCM-41 após o ancoramento do orgânico nos poros do material. Entretanto, avaliando a superfície da partícula, observa-se, que após a ancoragem do silil alquino (b), a superfície parece estar mais lisa se comparada com (a), onde os poros estão vazios.

## 2.6 Conclusão Parcial

As análises de DRX e adsorção-dessorção de  $N_2$  confirmam que os materiais foram sintetizados com os tamanhos de poros desejados. A área específica, o volume de poro e o diâmetro de poro seguem a ordem MCM-41(40A) > MCM-41(20A)H > MCM-41(20A)OH. A morfologia dos materiais é fortemente dependente da síntese realizada. A mudança da morfologia é dependente do meio em que a síntese é feita (ácido ou básico), bem como do tamanho da cadeia do direcionador de estrutura.

Os ligantes e os complexos foram devidamente caracterizados através de análises de infravermelho e  $RMN^1H$ , que confirmaram as estruturas obtidas dos ligantes  $L_1$  e  $L_2$  e dos complexos  $Ni_1$  e  $Ni_2$ .

Os materiais **MNi<sub>1</sub>** e **MNi<sub>2</sub>** foram obtidos através da ancoragem dos ligantes **L<sub>1</sub>** e **L<sub>2</sub>**, respectivamente, na MCM-41(40A), e posteriormente os materiais foram complexados com o aduto de níquel. O decréscimo nos valores de área específica e volume de poro confirmam que os complexos estão ancorados no interior dos poros da MCM-41. Para o material **MNi<sub>2</sub>**, foi encontrado o menor valor de área específica e volume de poro por se tratar do complexo mais volumoso.

Na obtenção do material híbrido **MS**, foi desenvolvido um composto orgânico capaz de ser ancorado na MCM-41 e ter a funcionalidade de monômero fenilacetileno. A síntese do silil alquino teve suas etapas monitoradas por RMN<sup>1</sup>H.

As análises texturais e de RMN<sup>29</sup>Si realizadas no **MS** e comparadas a MCM-41(40A) mostraram que o silil alquino encontra-se ancorado às paredes do material mesoporoso, preenchendo os poros do mesmo.

## Capítulo 3. Síntese, Caracterização e Aplicação dos Polímeros

Em um primeiro momento, será discutida a metodologia utilizada nas reações de polimerização. Na segunda parte do trabalho, serão apresentados os resultados do desempenho dos catalisadores níquel- $\beta$ -diimina e ródio-nbd nas reações de polimerização, comparando os efeitos dos catalisadores no material final obtido. Finalmente, será apresentada uma aplicação do polímero em capacitores eletroquímicos.

### 3.1 Reações de Polimerização

As reações de polimerização foram realizadas em um Schlenk com vidro duplo acoplado a banho termostatzado, sob agitação magnética, a 25 °C e sob pressão atmosférica (Figura 53).

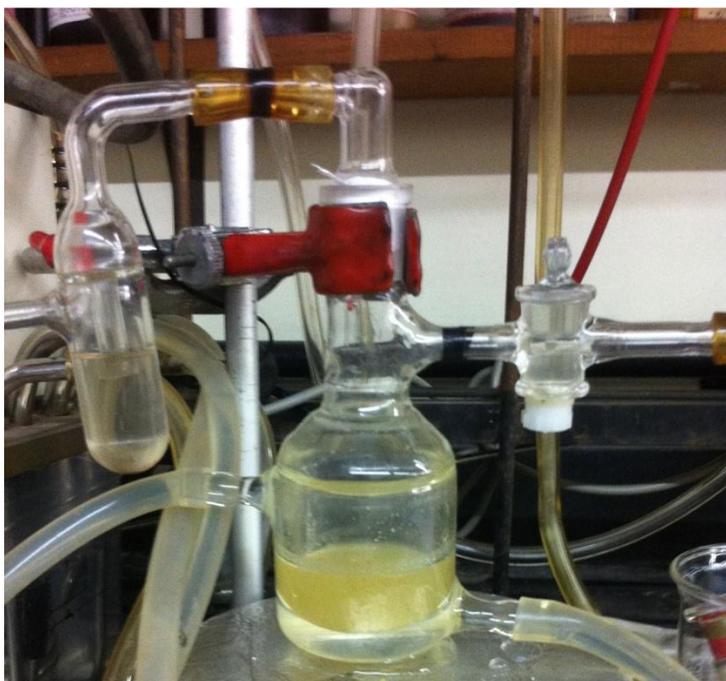


Figura 53: Reator de vidro.

Os testes catalíticos foram divididos de acordo com os catalisadores utilizados:

1. Catalisadores de Níquel:

dibromo(N,N-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) ( $\text{Ni}_1$ ) e

dibromo(N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) ( $\text{Ni}_2$ ).

Nos testes catalíticos **homogêneos**, foram testados os complexos  $\text{Ni}_1$  e  $\text{Ni}_2$ , com tolueno como solvente, sesquicloreto de etilalumínio (EASC) como cocatalisador e fenilacetileno como monômero. Para os testes **heterogêneos**, foram testados os materiais híbridos  $\text{MNi}_1$  e  $\text{MNi}_2$ , também usando tolueno, EASC e fenilacetileno. Foram utilizadas as razões de Al/Ni 50 e PhA/Ni 150.

2. Catalisador de Ródio: cloreto de biciclo[2.2.1]hepta-2,5-ródio(I) ( $\text{Rh}_1$ )

Nos testes catalíticos **homogêneos**, foi testado o complexo  $\text{Rh}_1$ , com tolueno como solvente, bis(trimetilsilil)amino de potássio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ ) como cocatalisador e fenilacetileno como monômero. Para os testes **heterogêneos**, foi testado o material híbrido  $\text{MS}$ , também usando tolueno,  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  e fenilacetileno.

Os reagentes foram adicionados no reator na ordem mostrada nas Figuras 54 e 55, respectivamente, para as reações homogêneas e heterogêneas. Em ambas as reações, após o término, foi adicionado metanol para precipitação do polímero. Precipitado o polímero, este era então filtrado e seco na estufa a  $80^\circ\text{C}$ .

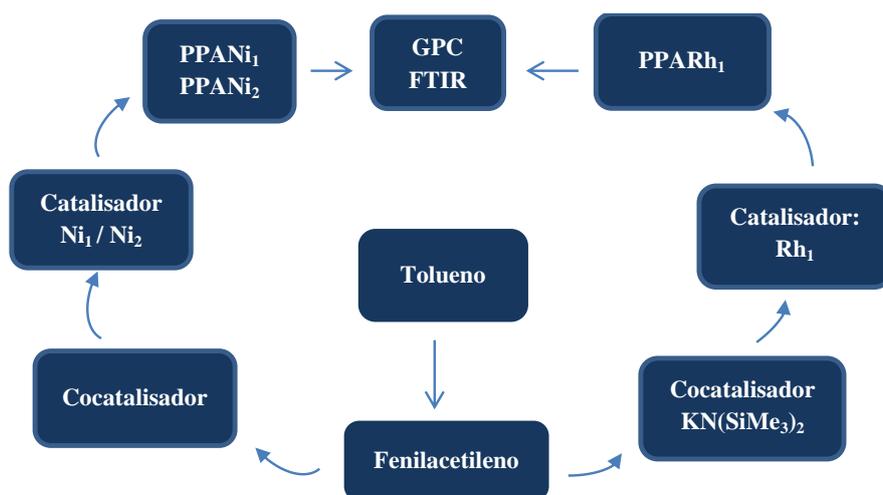


Figura 54: Etapas nas reações homogêneas.

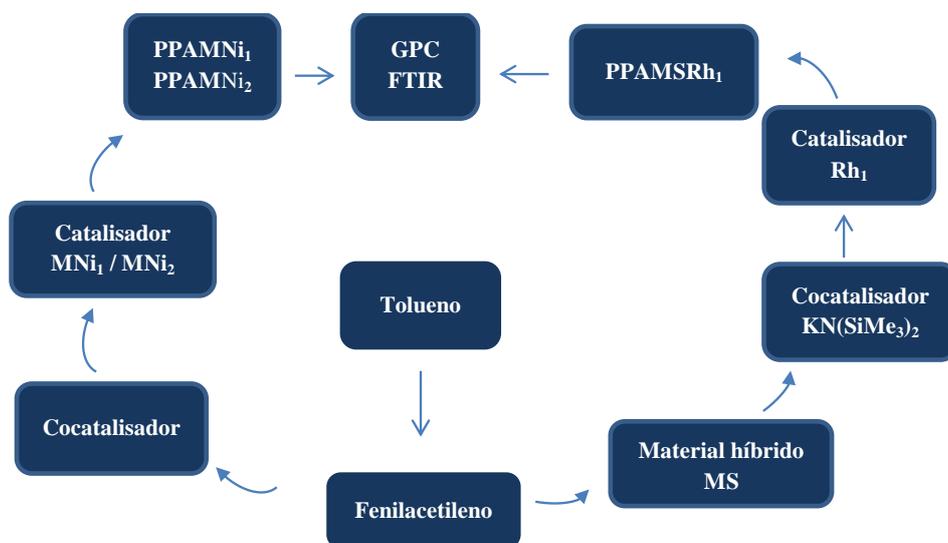
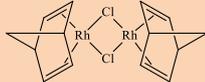


Figura 55: Etapas nas reações heterogêneas.

A Tabela 6 apresenta as siglas utilizadas para os polímeros obtidos através dos catalisadores empregados.

Tabela 6: Siglas dos polímeros sintetizados.

Catalisador			
<b>Homogênea</b>	PPANi <sub>1</sub>	PPANi <sub>2</sub>	PPARh <sub>1</sub>
<b>Heterogênea</b>	PPAMNi <sub>1</sub>	PPAMNi <sub>2</sub>	PPAMSRh <sub>1</sub>

### 3.2 Caracterização dos Polímeros

Os polímeros foram analisados por FTIR, cromatografia por permeação em gel (GPC), TGA, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), MEV e Espectroscopia de Absorção Ultravioleta-Visível (UV-Vis). As técnicas utilizadas estão descritas a seguir.

- **Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR):** Na determinação das ligações da cadeia carbônica do polímero, utilizou-se um

espectrofotômetro Varian 640-IR com ATR e os espectros foram realizados no intervalo de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Cromatografia por permeação em gel (GPC):** A determinação da massa molar foi realizada através de cromatografia de permeação em gel (GPC), usando-se o aparelho Waters 510, equipado com quatro colunas empacotadas de PS/DVB e detector de índice de refração Waters 410. O solvente utilizado foi THF, numa vazão de 1 mL/min. Para determinação da massa molar, foi empregada uma curva de calibração com padrões de poliestireno.
- **Análise Termogravimétrica (TGA):** As análises térmicas dos polímeros foram realizadas em um aparelho TA Instruments Q-50, utilizando uma massa de aproximadamente 6 mg de amostra na faixa de temperatura de 20 a 900 °C e sob fluxo de  $\text{N}_2$  de 40-60 mL/min.
- **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE):** A fim de avaliar a condutividade do polifenilacetileno sintetizado pelos métodos homogêneo e heterogêneo, foram realizados ensaios de impedância no potencial de circuito aberto (PCA), utilizando um potenciostato PGSTAT 30, com módulo FRA/2. As medidas de impedância na pastilha polimérica foram realizadas em uma célula de ouro com 1,5 cm de diâmetro (Figura 56), com uma amplitude de 10 mV e na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com 10 pontos por década.



Figura 56: Célula de ouro utilizada nas medidas de condutividade do polímero.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** A morfologia do polímero foi estudada utilizando um microscópio MEV-FEG da ZEISS modelo 105 DSM940A a 10 keV. A amostra foi dispersa em um porta-amostra e metalizada com ouro.
- **Espectroscopia de Absorção Ultravioleta-Visível (UV-Vis):** Os espectros de UV-Vis foram obtidos usando um espectrofotômetro Cary 5G (Varian, EUA) em modo de refletância total.

### 3.3 Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nas reações homogêneas e heterogêneas, que foram realizadas com o uso dos dois catalisadores de níquel e um catalisador de ródio. Mais adiante, serão apresentados os resultados das técnicas utilizadas na caracterização dos polímeros, iniciando por uma análise visual e textural do material obtido, e seguindo-se caracterização de infravermelho, análise de dispersão de massa molecular por GPC, caracterização térmica de decomposição do polímero por análise termogravimétrica, obtenção de condutividade por espectroscopia de impedância eletroquímica, UV-Vis e MEV.

#### 3.3.1 Catalisadores de Níquel-β-Diimina

Nos testes catalíticos, foram utilizados EASC como agente alquilante e tolueno como solvente para todas as reações. Foram variadas as quantidades de catalisador entre as reações homogêneas e heterogêneas de um mesmo catalisador. O tempo de reação também foi variado entre 2 e 4 horas. A Figura 57 apresenta a reação de polimerização com os catalisadores níquel-β-diimina.

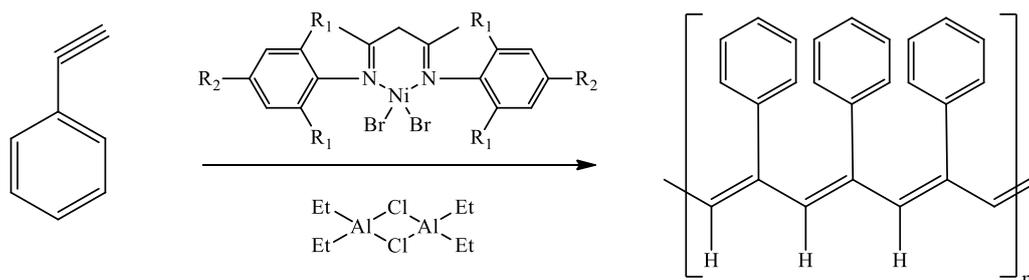


Figura 57: Representação da reação de polimerização com catalisadores de níquel.

Os produtos obtidos nas reações homogêneas apresentaram cor marrom-escuro (Figura 58a), enquanto os produtos obtidos nas reações heterogêneas apresentaram cor marrom-amarelada (Figura 58b).

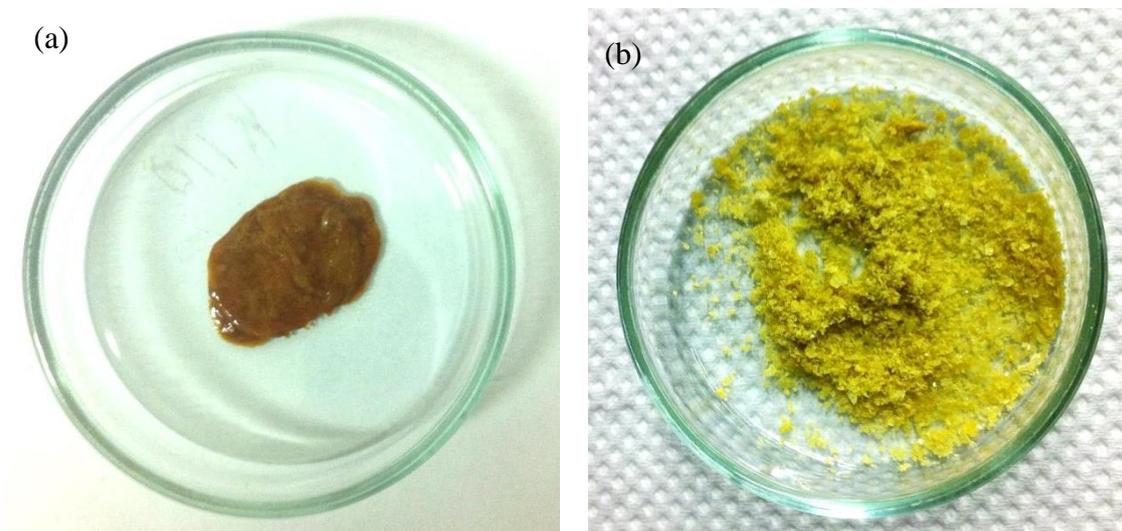


Figura 58: Polímero obtido por reação homogênea com o complexo  $\text{Ni}_1$  (a) e por reação heterogênea com o  $\text{MNi}_2$  (b).

Observa-se que o polímero sofreu uma mudança na sua coloração de marrom-escuro para marrom-amarelado. Isso ocorreu presumivelmente devido ao encapsulamento do polímero na MCM-41.

Os produtos obtidos das reações de polimerização foram analisados por cromatografia por permeação em gel (GPC) a fim de avaliar a influência das reações homogêneas e heterogêneas nas massas molares dos polímeros obtidos, bem como a dispersidade.

As condições reacionais foram: razão Al/Ni 50 e razão PhA/Ni 150, tolueno como solvente e EASC como catalisador. As reações foram conduzidas a temperatura ambiente e a pressão atmosférica. Foram realizadas reações em meio homogêneo, com os catalisadores  $\text{Ni}_1$  e  $\text{Ni}_2$ , e reações em meio heterogêneo, com o complexo  $\text{Ni}_1$  ancorado na MCM-41 ( $\text{MNi}_1$ ) e com o complexo  $\text{Ni}_2$  ancorado na MCM-41 ( $\text{MNi}_2$ ). A Figura 39 mostra o cromatograma obtido para a amostra da reação em meio homogêneo de fenilacetileno com o complexo  $\text{Ni}_1$ .

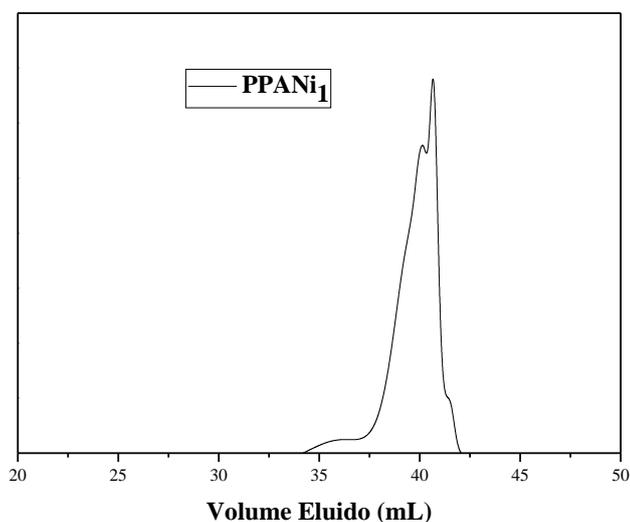


Figura 59: Cromatograma do PPANi<sub>1</sub>.

Para todas as reações, foram obtidos picos de maior intensidade para um volume de retenção por volta de 36 a 39 mL. A Tabela 7 mostra os valores de massa molar do polímero obtido ( $\bar{M}_{\text{polímero}}$ ) e a dispersidade ( $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ ).

A maior massa molar foi obtida para o polímero proveniente da reação em meio homogêneo com o catalisador Ni<sub>2</sub> e após 4h de reação (entrada 3). Esse resultado já era esperado, pois este complexo apresenta ligantes isopropilas, que são mais volumosos em comparação às metilas dos radicais arilas do complexo Ni<sub>1</sub>. A massa molar média do polímero aumenta de acordo com o volume do ligante (79) na seguinte ordem: metila<isopropila (Figura 60). Devido ao impedimento estérico do ligante isopropila, a reação de terminação por eliminação de hidrogênio β é reduzida significativamente, o que ocasiona um aumento no crescimento das cadeias.

Tabela 7: Resultados das reações de polimerização e resultados da análise de GPC, com catalisador de Ni- $\beta$ -diimina.

Entrada	Polímero	Tempo	Conversão (%)	$\bar{M}_n$ (Da)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
1	PPANi <sub>1</sub>	2 h	77	1700	1,65
2	PPANi <sub>2</sub>	2 h	75	2500	2,01
3	PPANi <sub>2</sub>	4 h	91	3500	2,51
4	PPAMNi <sub>1</sub>	2 h	83	1150	1,45
5	PPAMNi <sub>2</sub>	2 h	82	1300	1,60

Condições das reações: 17  $\mu\text{mol}$  de Ni<sub>1</sub> e Ni<sub>2</sub> para as reações homogêneas e heterogêneas, solvente = tolueno (15 mL), cocatalisador = EASC, monômero = fenilacetileno (2,74 mL), Al/Ni 50 e PhA/Ni 150, T = 25 °C, tempo = 2 h/4 h, atmosfera inerte.

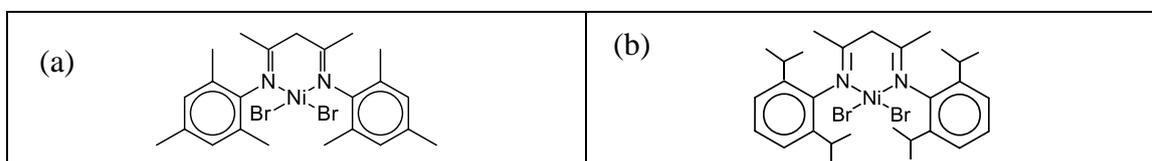


Figura 60: Estruturas dos complexos Ni<sub>1</sub> (a) e Ni<sub>2</sub> (b).

Comparando as entradas 2 e 3 da Tabela 7, observa-se que o aumento no tempo da reação de polimerização é determinante para o aumento das cadeias poliméricas. Comparando os polímeros obtidos em reações de 2 horas em meio homogêneo (entradas 1 e 2) com os obtidos em meio heterogêneo (entradas 4 e 5), observa-se um aumento na conversão do fenilacetileno em PPA, no meio com MCM-41. Isto pode estar associado a uma maior proteção causada pelo material mesoporoso no complexo, evitando que o catalisador de níquel se decomponha, mantendo o sistema ativo por mais tempo, e assim favorecendo uma maior conversão do polímero.

A dispersão é uma medida da heterogeneidade das massas dos polímeros obtidos. O valor mínimo, igual a 1, é obtido quando todos os polímeros obtidos têm

tamanhos de cadeias iguais, ou seja, é a condição de homogeneidade máxima. Os valores de dispersidade obtidos nas reações variaram entre 1,6 a 2, o que mostra que não foram obtidas grandes variações nos tamanhos das cadeias poliméricas produzidas. Entretanto, nas entradas 4 e 5, foi obtida uma menor dispersão das cadeias poliméricas, além de cadeias mais curtas, quando comparamos com o sistema homogêneo (entradas 1 a 3). Aqui o material mesoporoso tornou o sistema mais seletivo, pois o efeito de confinamento do Ni ancorado dentro dos canais do material possibilita a obtenção de polímeros mais ordenados e de cadeias mais curtas (75).

### 3.3.1.1 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos polímeros foi determinada por TGA. Foi realizada uma comparação entre o polímero obtido através da rota sintética homogênea (PPANi<sub>1</sub>) e heterogênea (PPAMNi<sub>1</sub>), cujos termogramas são mostrados na Figura 61.

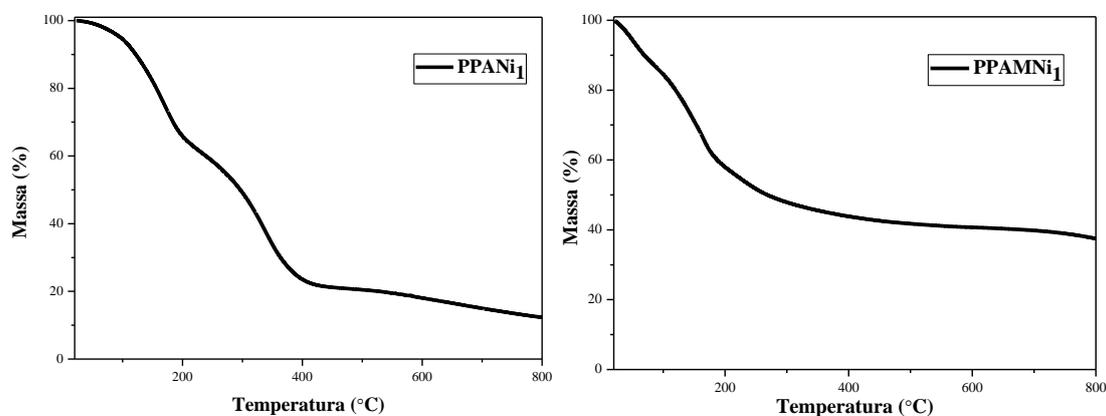


Figura 61: Análises Termogravimétricas do PPANi<sub>1</sub> e PPAMNi<sub>1</sub>.

A perda de massa foi realizada na faixa de temperatura de 20 °C a 800 °C. Ambas as curvas apresentam três etapas bastante características da decomposição do material em determinadas faixas de temperatura: 50-200 °C, 200-400 °C e 400–800 °C.

Na primeira etapa (50-200 °C), a perda de massa está associada à evaporação de água presente nas amostras, e as curvas são similares para os dois polímeros, mostrando

que para ambos a perda de água não é influenciada pelo material mesoporoso presente no PPAMNi<sub>1</sub>.

Na etapa seguinte (200-400 °C), a perda de massa está relacionada à decomposição estrutural da cadeia polimérica. Para a amostra PPANi<sub>1</sub>, observa-se que ocorre uma decomposição de aproximadamente 40% do material, com um pico de degradação em 285 °C, enquanto que na amostra PPAMNi<sub>1</sub> a decomposição é de apenas 15%, com um pico de degradação em 310 °C.

Finalmente, na terceira etapa (400-800 °C), a perda de massa é resultado da degradação residual do polímero, para ambas as amostras, e do material mesoporoso para a amostra PPAMNi<sub>1</sub>. Através das análises, podemos observar que o material mesoporoso proporciona uma maior estabilidade térmica para o polímero.

### 3.3.1.2 Condutividade Eletrônica

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada numa célula de condutividade específica para materiais sólidos, como mostrado na Figura 56, nos polímeros sintetizados com e sem material mesoporoso; os resultados de condutividade das amostras são mostrados na Tabela 8.

A condutividade em corrente contínua ( $\sigma_{DC}$ ) foi obtida pela equação

$$\sigma_{DC} = \frac{d}{R \cdot A},$$

onde  $d$  é a espessura do eletrodo,  $A$  é a área do eletrodo e  $R$  é a resistência determinada na frequência mais baixa medida (10 mHz), para as três amostras.

Tabela 8: Condutividades obtidas para os polímeros utilizando os catalisadores de Ni.

Entrada	Polímero	$\sigma_{DC}$ S. m <sup>-1</sup>
1	PPANi <sub>1</sub>	2,37×10 <sup>-5</sup>
2	PPANi <sub>2</sub>	1,21×10 <sup>-5</sup>
3*	PPANi <sub>2</sub>	8,19×10 <sup>-7</sup>
4	PPAMNi <sub>1</sub>	1,05×10 <sup>-6</sup>
5	PPAMNi <sub>2</sub>	1,94×10 <sup>-9</sup>
6	Teflon	2,11×10 <sup>-10</sup>

Condições das reações: entradas 1, 2, 4, 5 PPAs obtidos após 2h de reação. Entrada 3\*: 4h de reação

Na Tabela 8 estão apresentados os valores de  $\sigma_{DC}$  obtidos nas amostras. Como esperado, o Teflon (entrada 6), que é um material isolante, apresentou uma condutividade bastante inferior à maioria das amostras de polifenilacetileno. Em geral, deve ser ressaltado que as características físicas dos polímeros são distintas (Figura 58): os polímeros obtidos em meio homogêneo com o catalisador de Ni<sub>1</sub> (PPANi<sub>1</sub>) apresentam moléculas de solvente, as quais podem influenciar o comportamento eletroquímico deste polímero; já o PPAMNi<sub>2</sub> encontra-se mais seco e quebradiço.

Comparando as entradas 1 e 2 com as entradas 4 e 5, observa-se que os valores de condutividade são maiores para os polímeros obtidos sem o material mesoporoso (1 e 2). Além disso, materiais mesoporosos (de fato, peneiras moleculares, em geral) têm baixa condutividade; assim, é razoável supor que a incorporação destes em um polímero condutor tem como consequência a diminuição da condutividade elétrica do polímero, como foi o caso para o PPAMNi<sub>1</sub> e o PPAMNi<sub>2</sub>.

Entretanto, ao comparar as entradas 3 e 4, observa-se uma maior condutividade no PPAMNi<sub>1</sub>, mostrando que o catalisador de Ni<sub>1</sub>, apesar de ser menos ativo e produzir polímeros de cadeias menores (Tabela 7), é capaz de sintetizar polímeros com maior

condutividade. As amostras das entradas 1, 2 e 4 apresentam condutividade comparável à de materiais semicondutores, mostrando que as condições experimentais do processo de síntese do polímero são decisivas para suas propriedades físico-químicas. Mudanças nas condições experimentais poderão aumentar a condutividade do material, tais como a retirada do material mesoporoso pós-síntese e a dopagem do polímero.

### 3.3.2 Catalisador de Ródio-nbd

Foram realizados testes catalíticos de polimerização com catalisador de ródio-nbd em meio homogêneo e heterogêneo. O material híbrido utilizado nas reações heterogêneas foi o MS, que contém parte do monômero fenilacetileno. Para todas as reações foi utilizado tolueno como solvente e  $\text{KN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  como cocatalisador, como mostra a reação representada na Figura 62.

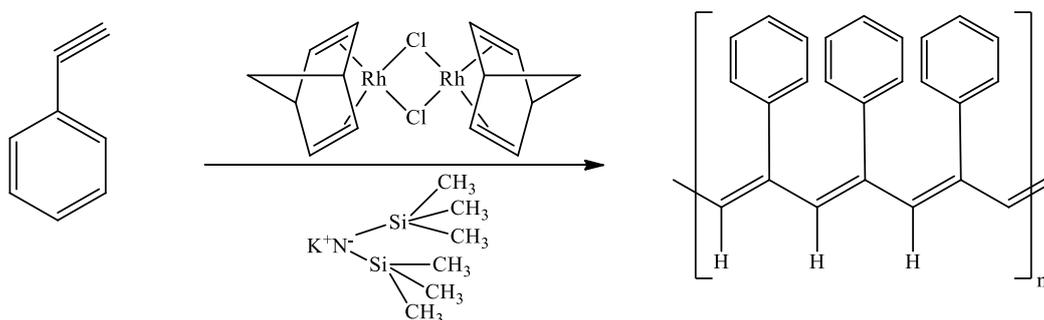


Figura 62: Obtenção do polifenilacetileno com o catalisador de Rh-nbd.

Os produtos obtidos nas reações homogêneas apresentaram uma cor laranja-amarelada. Observa-se também que a quantidade de cocatalisador influencia na cor do polímero obtido nas reações homogêneas. A Figura 63 mostra o polímero sintetizado utilizando 40  $\mu\text{mol}$  (a) e 20  $\mu\text{mol}$  (b) de cocatalisador. Já na reação heterogênea, o polímero apresenta uma cor laranja com uma tonalidade mais escura (c), que pode estar associada à mistura do catalisador de ródio com o material híbrido MS.



Figura 63: Polímero obtido por reação homogênea  $\text{PPARh}_1$  (a, b) e por reação heterogênea com o  $\text{PPAMSRh}_1$  (c).

As condições reacionais fixadas foram  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de fenilacetileno e tolueno como solvente. A razão cocat/Rh foi variada conforme a Tabela 9, bem como o número de mols de ródio e de cocatalisador. Foi testado também o tempo de reação. Todas as reações foram conduzidas a temperatura ambiente e a pressão atmosférica. Foram realizadas reações em meio homogêneo com o catalisador **Rh<sub>1</sub>** e reações em meio heterogêneo com o silil alquino ancorado em MCM-41(40A) e com o complexo **Rh<sub>1</sub>**.

Os produtos obtidos nas reações de polimerização foram analisados por cromatografia por permeação em gel (GPC) a fim de avaliar a influência das reações homogêneas e heterogêneas nas massas molares dos polímeros obtidos, bem como a dispersidade.

A Figura 64 mostra o cromatograma obtido para a uma amostra da reação em meio homogêneo. Para todas as reações, foram obtidos picos de maior intensidade para um volume de retenção entre 25 a 27 mL. A Tabela 9 mostra os valores de massa molar do polímero obtido ( $\bar{M}_n$ ) e a dispersão ( $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ ).

A taxa de conversão do monômero fenilacetileno em polifenilacetileno variou de 89% a 100%. As maiores taxas foram obtidas nas reações que utilizaram o material mesoporoso como suporte, repetindo o resultado obtido com os catalisadores de níquel (Tabela 7). Dentro das cavidades do material mesoporoso, o catalisador de Rh-nbd fica menos suscetível a desativação, o que aumenta a produtividade do material polimérico. Além disso, quanto maior a razão molar cocat/Rh, maior a taxa de conversão. Esse resultado independe do tempo de reação.

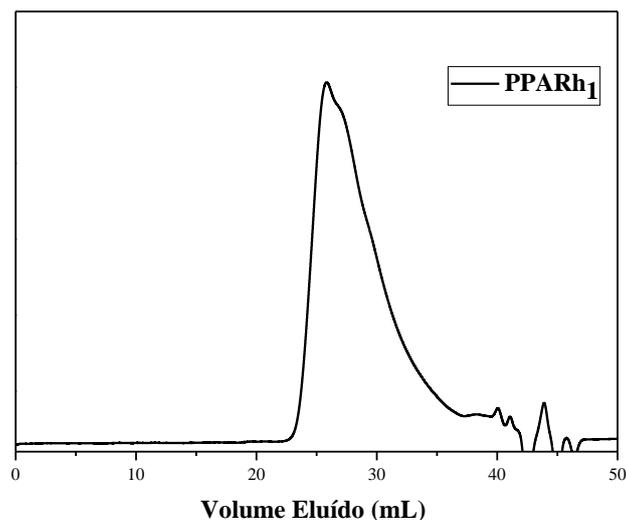


Figura 64: Cromatograma do PPARh<sub>1</sub>.

Tabela 9: Condições das reações de polimerização e resultados da análise de GPC, com catalisador de Rh-nbd.

Entrada	$n_{\text{cocat}}$ $\mu\text{mol}$	$n_{\text{Rh}}$ $\mu\text{mol}$	$\frac{[\text{cocat}]}{[\text{Rh}]}$	Polímero	Tempo h	Conversão (%)	$\bar{M}_n$ Da	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
1	20	20	1	PPARh <sub>1</sub>	1	89	20400	6,17
2	40	20	2	PPARh <sub>1</sub>	1	90	19400	5,70
3	20	20	1	PPAMSRh <sub>1</sub>	1	99	17000	5,82
4	40	20	2	PPAMSRh <sub>1</sub>	1	95	15500	9,74
5	2000	20	100	PPARh <sub>1</sub>	0,5	100	12900	5,79
6	2000	20	100	PPAMSRh <sub>1</sub>	0,5	100	22600	6,53

Condições das reações: 20  $\mu\text{mol}$  de Rh para as reações homogêneas e heterogêneas, solvente = tolueno (10 mL), cocatalisador =  $\text{KN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ , monômero = fenilacetileno (5 mmol),  $T = 25^\circ\text{C}$ , atmosfera inerte.

As massas molares médias dos polímeros obtidos variaram entre 12900 a 22600 Da (Tabela 9), ou seja, foram obtidas cadeias poliméricas na ordem de 100 vezes maiores quando comparados aos resultados obtidos com os complexos de Ni. Isso já era

esperado, pois o catalisador Rh-nbd foi largamente utilizado e estudado em reações de polimerização de fenilacetileno substituídos (80-84). Quando comparamos resultados de dispersidade dos polímeros obtidos, observamos uma grande variação dos tamanhos de cadeias em cada meio reacional, evidenciando que o catalisador de ródio, em conjunto com o catalisador  $\text{KN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ , não é suficientemente seletivo em uma distribuição de cadeias mais uniformes. Já o complexo de níquel foi capaz de obter polifenilacetileno em meios homogêneos e heterogêneos com uma dispersidade de aproximadamente 1.

O polímero de maior massa molar média e maior taxa de conversão foi obtido nas condições reacionais da entrada 6 da Tabela 9, onde o material mesoporoso contribuiu não só para a alta atividade do sistema, com conversão de 100%, como também para a seletividade de obtenção de cadeias poliméricas mais longas.

A Figura 65 mostra uma proposta do mecanismo de como o catalisador de ródio-nbd é ativado pelo cocatalisador e como ocorre o crescimento da cadeia do polifenilacetileno.

Saeed e colaboradores (52) monitoram a reação entre o complexo de Rh-nbd e o cocatalisador  $\text{KN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  através de  $\text{RMN}^1\text{H}$ , com o objetivo de investigar como ocorria a formação das espécies ativas na polimerização. Através do espectro de RMN, eles constataram que a simetria do ligante nbd é mantida na espécie ródio recém-formada na reação de  $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2$  com  $\text{KN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ , o que pode ser explicado pela formação da espécie com 14 elétrons  $[(\text{nbd})\text{Rh}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}]$ , como mostra a Figura 66. Ocorre então a dimerização da espécie mononuclear de 14 elétrons para formar a espécie dinuclear  $[(\text{nbd})\text{Rh}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}]_2$  com 16 elétrons, que pode coexistir em equilíbrio com a espécie de 14 elétrons.

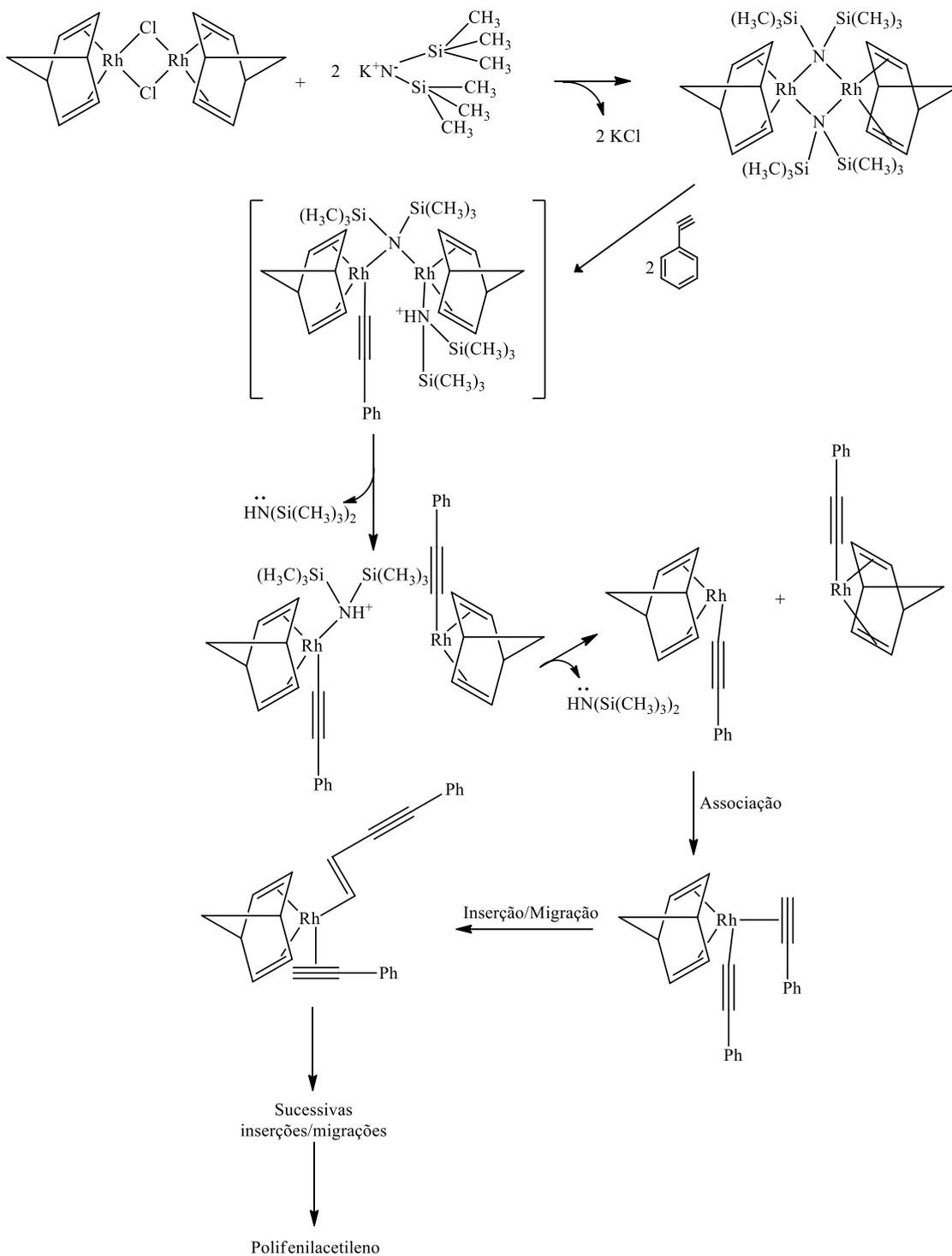


Figura 65: Mecanismo proposto na obtenção do polifenilacetileno usando o catalisador de Rh-nbd.

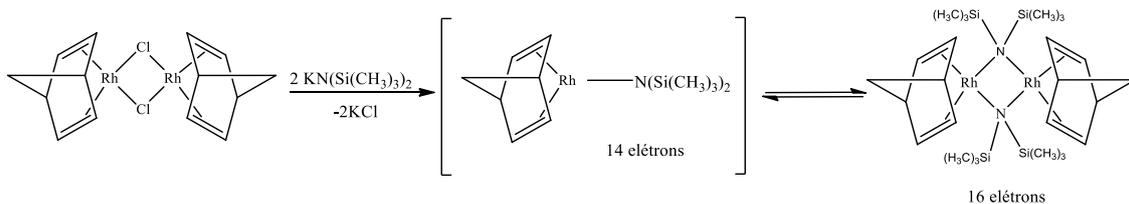


Figura 66: Mecanismo de formação das espécies ativas (52).

Formadas as espécies ativas, a molécula de fenilacetileno se coordena a um dos centros ativos do catalisador (Figura 65), causando a quebra da ligação Rh-N. A mesma reação ocorre novamente com o outro centro ativo do catalisador, liberando  $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  novamente no meio. Ao término da reação, o pH obtido foi de aproximadamente 8, o que corrobora o mecanismo proposto.

### 3.3.2.1 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos polímeros foi determinada por TGA (Figura 67). Foi feita uma comparação entre os polímeros  $\text{PPARh}_1$  e  $\text{PPAMSRh}_1$  (entradas 1 e 3, respectivamente, da Tabela 9).

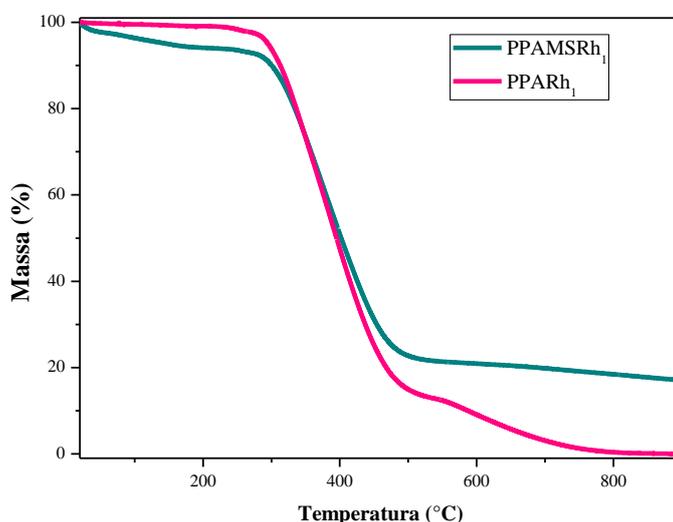


Figura 67: Análise termogravimétrica dos polímeros  $\text{PPAMSRh}_1$  e  $\text{PPARh}_1$ .

A Figura 67 apresenta os termogramas obtidos para os materiais  $\text{PPAMSRh}_1$  e  $\text{PPARh}_1$ . A perda de massa foi analisada de 20 °C a 900 °C. Na faixa de 50 e 200 °C foi

observada a perda de água para ambos os materiais. As duas curvas apresentaram uma decomposição do material orgânico na faixa de 200 °C a 450 °C, com um pico de degradação de 350 °C para o polímero PPARh<sub>1</sub> e 400 °C para o PPAMSRh<sub>1</sub>. Finalmente, na faixa de 400 a 900 °C a perda de massa é resultado da degradação residual do polímero, para ambas as amostras, e do material mesoporoso, para a amostra PPAMSRh<sub>1</sub>. Através das análises podemos observar que o material mesoporoso proporciona uma maior estabilidade térmica para o polímero.

### 3.3.2.2 Condutividade Eletrônica

A condutividade dos polímeros foram medidas através de impedância eletroquímica. A resistência do polímero foi determinada através do gráfico de Bode, utilizando o ponto de menor frequência medida (10 mHz). A condutividade em corrente contínua ( $\sigma_{DC}$ ) foi obtida pela seguinte equação:

$$\sigma_{DC} = \frac{d}{R \cdot A}$$

Na Tabela 10 estão apresentados os valores de  $\sigma_{DC}$  obtidos nas amostras dos polímeros PPARh<sub>1</sub> e PPAMSRh<sub>1</sub>, novamente usando o Teflon para comparação. Comparando as entradas 1, 2 e 5 observa-se que o aumento da razão molar cocat/Rh causa um aumento na condutividade do polímero, sendo que a menor condutividade entre as amostras PPARh<sub>1</sub> está na entrada 1, quando a relação cocat/Rh é igual a 1. Um aumento de 100 vezes da relação cocat/Rh gera um aumento de aproximadamente 15 vezes na condutividade do polímero (entrada 6).

Os valores de condutividade dos polímeros foram ligeiramente maiores com o catalisador de ródio de que com os catalisadores de níquel. Por conveniência, reproduzimos a Tabela 8 como Tabela 11. Primeiramente, vemos que os valores de condutividade das entradas 1, 2 e 5 da Tabela 10 e das entradas 1, 2 e 3 da Tabela 11 são praticamente da mesma ordem. Entretanto, ao comparar as condutividades dos polímeros sintetizados em meio heterogêneo, os polímeros obtidos com ródio são melhores condutores em todas as condições. Em particular, o polímero PPAMSRh<sub>1</sub> (entrada 6 da Tabela 10) apresentou uma condutividade na ordem de até 10000 vezes maior que o polímero PPAMNi<sub>2</sub> (entrada 5 da Tabela 11), mostrando que o meio de obtenção do polímero é determinante para uma melhoria na sua condutividade. Nesse caso, o material mesoporoso pode estar auxiliando no crescimento e ordenamento das cadeias poliméricas, propiciando um melhor movimento dos elétrons nas cadeias do polímero.

Tabela 10: Condutividades obtidas para os polímeros utilizando o catalisador de Rh.

Entrada	$\frac{[\text{cocat}]}{[\text{Rh}]}$	Tempo h	Polímero	$\sigma_{\text{DC}}$ S. m <sup>-1</sup>
1	1	1	PPARh <sub>1</sub>	5,55×10 <sup>-6</sup>
2	2	1	PPARh <sub>1</sub>	2,32×10 <sup>-5</sup>
3	1	1	PPAMSRh <sub>1</sub>	9,26×10 <sup>-7</sup>
4	2	1	PPAMSRh <sub>1</sub>	3,89×10 <sup>-6</sup>
5	100	0,5	PPARh <sub>1</sub>	2,41×10 <sup>-5</sup>
6	100	0,5	PPAMSRh <sub>1</sub>	8,13×10 <sup>-5</sup>
7	-	-	Teflon	2,11×10 <sup>-10</sup>

Tabela 11: Condutividades obtidas para os polímeros utilizando os catalisadores de Ni.

Entrada	Polímero	$\sigma_{\text{DC}}$ S. m <sup>-1</sup>
1	PPANi <sub>1</sub>	2,37×10 <sup>-5</sup>
2	PPANi <sub>2</sub>	1,21×10 <sup>-5</sup>
3	PPANi <sub>2</sub>	8,19×10 <sup>-7</sup>
4	PPAMNi <sub>1</sub>	1,05×10 <sup>-6</sup>
5	PPAMNi <sub>2</sub>	1,94×10 <sup>-9</sup>
6	Teflon	2,11×10 <sup>-10</sup>

A seguir serão mostrados resultados de UV-Vis somente para os polímeros obtidos com o catalisador de Rh. As duas amostras escolhidas são as que apresentaram maior condutividade na Tabela 10: PPARh<sub>1</sub> (entrada 5) e PPAMSRh<sub>1</sub> (entrada 6), identificados na discussão pelas siglas PPARh<sub>1</sub><sup>5</sup> e PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>, respectivamente.

### 3.3.2.3 Espaçamento Entre Bandas

Medidas espectroscópicas por UV-Vis foram realizadas para calcular o espaçamento entre bandas dos polímeros obtidos, a fim de investigar se houve diferença entre as propriedades ópticas do polímero sintetizado pelos métodos homogêneo e heterogêneo utilizando o complexo de ródio. A partir dos dados de UV-Vis, as energias de espaçamento entre bandas ( $E_g$ , em eV) das amostras foram calculadas usando o método de Kubelka-Munk (85), descrito pela seguinte equação:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear do material,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $A$  é uma constante de proporcionalidade relacionada ao material e  $n$  é uma constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas. Foi considerado  $n = 1/2$  utilizado como semicondutor de espaçamento de banda direta (86).

Na Figura 68 são apresentadas os valores de  $E_g$  medidos para os polímeros PPARh<sub>1</sub><sup>5</sup> (a) e PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> (b). Ambos foram escolhidos por apresentarem os melhores resultados de condutividade, e para que fosse investigado se o material mesoporoso tem influência no espaçamento entre bandas do material formado.

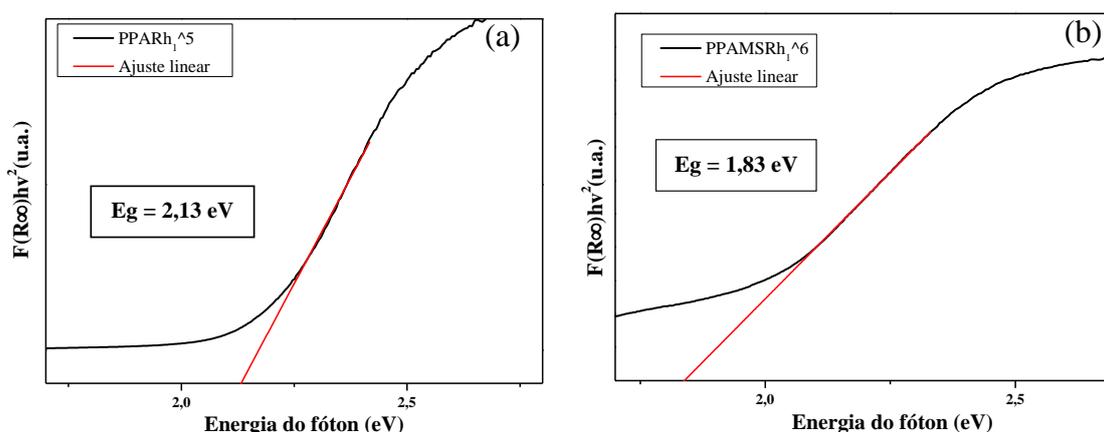


Figura 68: Espectros de UV-Vis e valores de  $E_g$  medidos para PPARh<sub>1</sub><sup>5</sup> (a) e PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> (b).

Os resultados mostram que tanto a absorção óptica exponencial quanto a energia de espaçamento entre bandas ópticas dependem do grau de desordem na estrutura do material. O valor de  $E_g$  calculado para o PPARh<sub>1</sub><sup>5</sup> foi de 2,13 eV, o que está de acordo com valores encontrados para polifenilacetilenos sintetizados (87). Comparando as amostras PPARh<sub>1</sub><sup>5</sup> e PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>, observamos um menor valor de  $E_g$  acompanhado por um menor coeficiente angular para a amostra PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>. Esse comportamento indica que a MCM-41 promove a formação de defeitos ou distorções locais na estrutura do polifenilacetileno, o que provoca redistribuição na densidade de estados e introduz estados eletrônicos intermediários de defeitos no espaçamento entre bandas.

Em um estudo da influência da MCM-41 na fotocatalise que utilizava o composto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41/CuO, Sohrabnezhad e colaboradores (88) demonstraram uma melhoria na atividade fotocatalítica além de um aumento na estabilidade do material como fotodegradante. A diminuição no valor de  $E_g$  também pode ser explicada por defeitos mais profundos criados nas amostras pela adição de material mesoporoso na síntese do PPA. Portanto, a adição do material híbrido MCM-41/silil alquino reduziu o valor de  $E_g$  e também pode melhorar a atividade do PPA sob luz visível.

#### 3.3.2.4 Morfologia

Através das análises de MEV-FEG apresentadas na Figura 69 para os polímeros PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> (a, b, c) e PPARh<sub>1</sub><sup>5</sup> (d, e, f), observa-se que não há diferença significativa na morfologia, sejam eles obtidos por reação heterogênea ou homogênea. As partículas apresentam aparência sólida e lisa, com formato aproximadamente cúbico ou de paralelepípedo. Se analisarmos o polímero obtido pelo método heterogêneo, com a MCM-41 como hospedeiro, não é possível observar diferença em relação às imagens do polímero homogêneo, que não utiliza a MCM-41. Provavelmente, a razão pela qual uma diferenciação maior não seja percebida é que o polímero ocupa os poros da MCM-41 de forma homogênea, não sendo assim possível observar mais poros pelo método heterogêneo do que pelo método homogêneo.

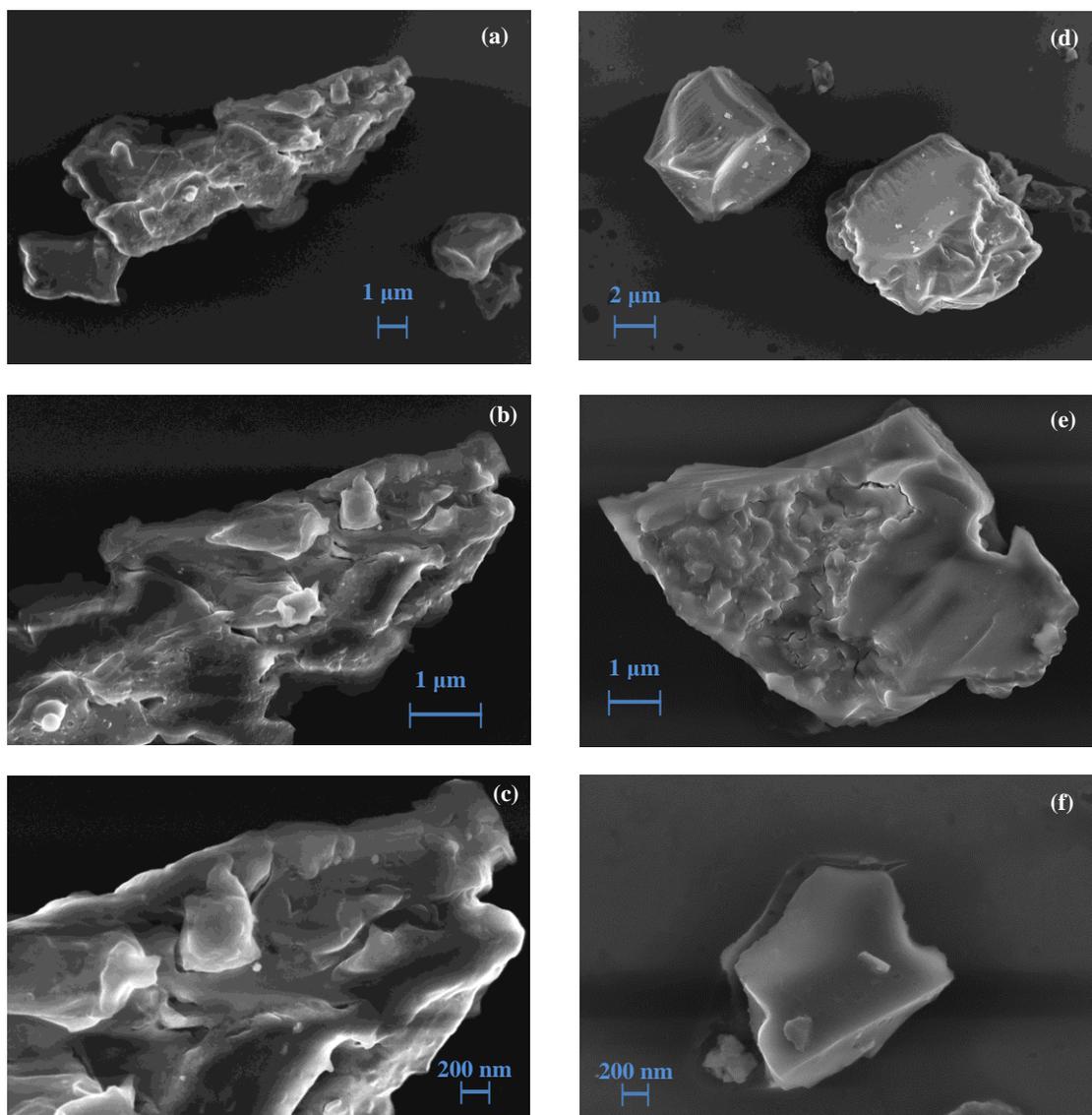


Figura 69: Imagens de MEV do PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> (a,b,c) e PPARh<sub>1</sub><sup>5</sup> (d,e,f).

### 3.4 Aplicação do Polifenilacetileno em Capacitor

#### 3.4.1 Preparação do Eletrodo para Capacitor

Um dos polímeros sintetizados foi testado em conjunto com o polímero poli(o-metoxianilina) (POMA) como eletrodo de um capacitor. O POMA foi sintetizado pela reação de oxidação do monômero (89). As soluções foram preparadas através de diferentes proporções mássicas POMA/PPA e acetonitrila. Os polímeros foram pesados em um Becker, solubilizados em acetonitrila e deixados em agitação por 2 horas a 80 °C, e em seguida a mistura foi mantida por aproximadamente 30 minutos no ultrassom. A mistura foi então vertida em um tubo e centrifugada. Os eletrodos foram preparados pelo método de *casting* (Figura 70); 80  $\mu\text{L}$  de solução POMA/PPA foram gotejados em uma placa de 1  $\text{cm}^2$  de vidro recoberta com óxido de índio dopado com estanho (ITO). O substrato com o filme foi deixado secando a temperatura ambiente por 24 horas.

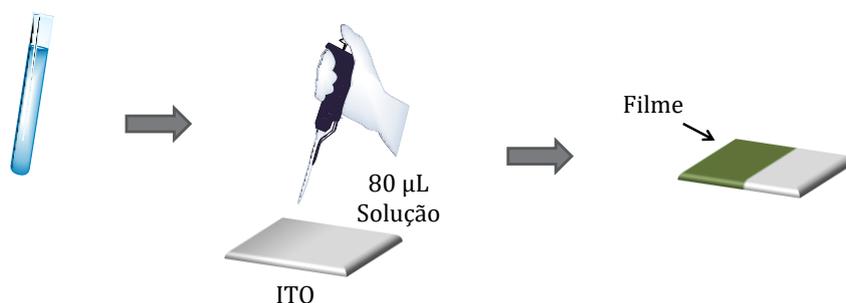


Figura 70: Esquema do método de *casting*.

A caracterização foi realizada através de curvas de voltametria cíclica (VC). O equipamento utilizado foi um potenciostato PGSTAT 30 no módulo GPS. Os ensaios foram realizados na faixa de potencial de -0,2 V a 0,15 V com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , sob atmosfera inerte de argônio em temperatura ambiente.

### 3.4.2 Caracterização do Eletrodo para Capacitor

Neste capítulo será abordada brevemente uma aplicação do polímero PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>. O polímero foi testado como eletrodo para a aplicação em um capacitor. Os testes de voltametria cíclica foram realizados de modo a avaliar qualitativamente e quantitativamente a capacitância e a estabilidade do polímero em um capacitor.

Os eletrodos foram preparados através da deposição de uma mistura de POMA/PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> e acetonitrila em uma placa de ITO. O polímero POMA (poli o-metoxianilina) foi escolhido para a realização dos testes em função de sua larga aplicação em eletrodos para capacitores (90) (91). O polímero PPAMSRh<sub>1</sub> foi escolhido para esta aplicação por apresentar o melhor valor de condutividade dentre os polímeros obtidos com o catalisador de ródio.

Foram avaliadas diferentes relações mássicas de POMA/PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> (Figura 71) através de voltametria cíclica (VC), e o melhor resultado foi obtido com 20 mg de POMA e 5 mg de PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>. Os ensaios foram realizados utilizando uma célula de vidro, um eletrodo de referência de Ag e um eletrodo auxiliar de Pt em uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub> em etilenoglicol. O voltamograma foi gerado após 100 ciclos de carga/descarga a 10 mV.s<sup>-1</sup> na janela de potencial de -0,20 V a 0,10 V.

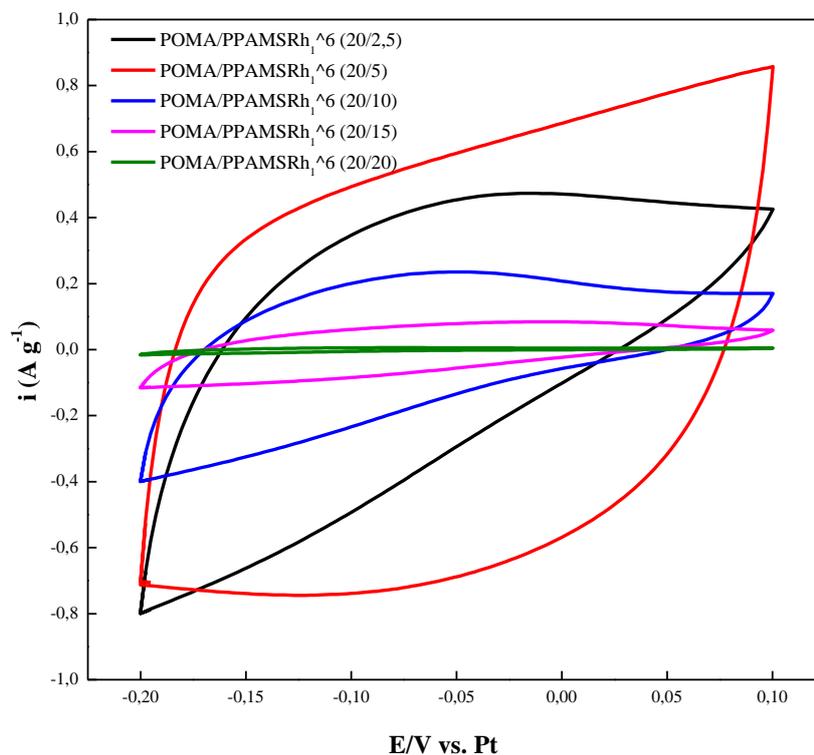


Figura 71: Voltamogramas cíclicos para amostras POMA/PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>.

Na Figura 72, podemos observar que as curvas apresentam uma forma praticamente retangular, que está associada a um comportamento capacitivo ideal de um capacitor (92). A amostra POMA/PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> apresentou uma reversão da varredura em potencial com um ângulo mais próximo de 90° em comparação com a curva da POMA pura, indicando que a POMA/PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> apresentou menor resistência de contato entre a solução e o eletrodo.

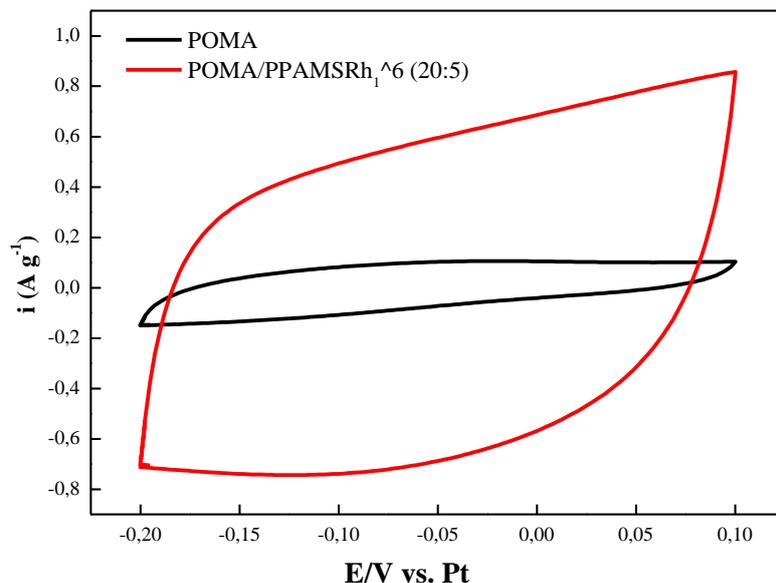


Figura 72: Voltamogramas cíclicos para amostra POMA pura e POMA/PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>.

A capacitância específica  $C_{\text{esp}}$  (F/g) da célula foi calculada pela seguinte equação (93):

$$C_{\text{esp}} = \frac{2 \times I}{dv/dt \times m},$$

em que  $I$  é a corrente média (A),  $dv/dt$  é a velocidade de varredura (V/s), e  $m$  é a massa (g) do filme depositado no ITO.

O capacitor POMA/PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> apresentou uma área significativamente maior no voltamograma que o capacitor com POMA pura. Isso sugere maior capacitância, o que pode ser confirmado pelos valores obtidos através das curvas: 7,72 F/g e 60,89 F/g, respectivamente para POMA e POMA/PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>.

Analisando as curvas de VC da POMA (Figura 73(a)), observa-se uma perda na forma retangular da curva após 3000 ciclos de carga e descarga, o que está associado a uma decomposição do material ao longo do tempo de funcionamento do capacitor. Já o material POMA/PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> (Figura 73 (b)) apresentou maior capacitância e estabilidade após 3000 ciclos realizados. Os resultados obtidos comprovam uma possível aplicação do material sintetizado em capacitores.

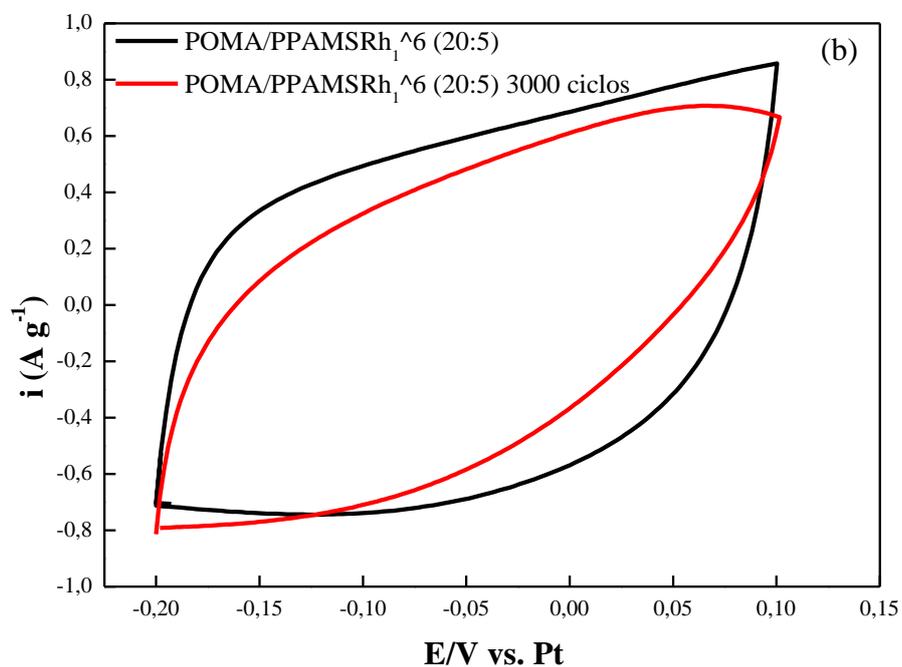
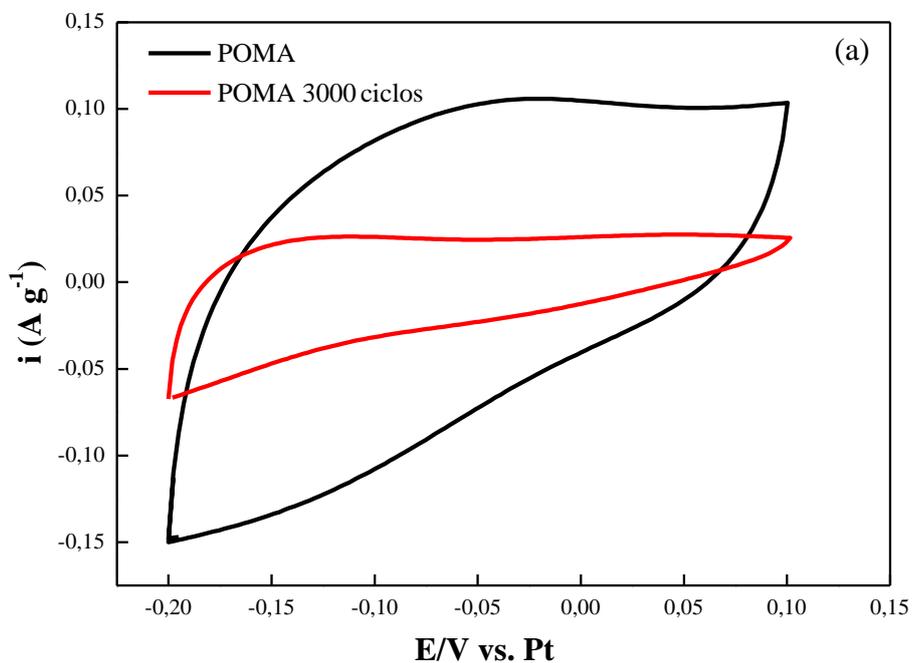


Figura 73: Voltamogramas cíclicos para os capacitores POMA (a) e POMA/PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>(b) após 3000 ciclos.

### 3.5 Conclusão Parcial

Nas reações de polimerização do polifenilacetileno, foram utilizados catalisadores de níquel e de ródio. Nos testes catalíticos empregando níquel como catalisador, para os testes homogêneos, foram testados os complexos **Ni<sub>1</sub>** e **Ni<sub>2</sub>**, e para os testes heterogêneos, foram testados os materiais híbridos **MNi<sub>1</sub>** e **MNi<sub>2</sub>**.

Os polímeros obtidos com catalisadores de níquel apresentaram conversões menores quando comparados aos polímeros obtidos com o catalisador de ródio. Cabe destacar que o tempo de reação foi um fator determinante para o aumento da taxa de conversão quando os catalisadores **Ni<sub>1</sub>** e **Ni<sub>2</sub>** eram empregados. O catalisador **Ni<sub>1</sub>**, em meio homogêneo e heterogêneo, foi o mais seletivo na obtenção de PPAs mais condutores, sendo o PPANi<sub>1</sub> o que apresentou a maior condutividade ( $2,37 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ ) entre eles.

Nas reações que empregaram o catalisador de ródio, para os testes homogêneos, foi testado o complexo **Rh<sub>1</sub>**, e para os testes heterogêneos, foi testado o material híbrido **MS** na presença do complexo **Rh<sub>1</sub>**. Utilizando a razão [cocat]/[Rh] 100 tanto em reações homogêneas quanto heterogêneas, o catalisador de ródio possibilitou a síntese de polímeros semicondutores na ordem de  $10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ . O desenvolvimento do material híbrido sililado (**MS**) foi de grande importância para a obtenção de polímeros semicondutores, pois foi com o uso desse material que foi sintetizado o PPAMSRh<sub>1</sub>, que apresentou a maior condutividade ( $8,13 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ ) dentre todas as rotas sintéticas e condições utilizadas. Além disso, o uso do **MS** na síntese possibilitou uma diminuição no espaçamento entre bandas do polifenilacetileno.

O PPAMSRh<sub>1</sub> foi testado como eletrodo em um capacitor, para o qual se obtiveram resultados de elevada capacitância quando comparado com um capacitor equivalente utilizando a POMA, além de elevada estabilidade do material após 3000 ciclos de carga e descarga.

## Capítulo 4. Síntese e Aplicação do MOF UiO-66

Neste capítulo, serão abordados primeiramente o procedimento experimental adotado para as sínteses e as caracterizações dos seguintes materiais:

- Material poroso: MOF UiO-66;
- Polímero: SPEEK;
- Líquidos Iônicos: TEA-PS.HSO<sub>4</sub>, BIm.HSO<sub>4</sub> e BMI.HSO<sub>4</sub>;
- Membranas.

Na segunda parte, serão discutidos os resultados obtidos.

### 4.1 Síntese dos Materiais

#### 4.1.1 Síntese do MOF UiO-66

A síntese da estrutura da MOF UiO-66 (Zr-MOF) foi realizada combinando os reagentes, ácido tereftálico e cloreto de zircônio (IV) (ZrCl<sub>4</sub>), em uma proporção de 1:1. A síntese foi realizada em dimetilformamida (DMF) conforme descrito na literatura. Numa autoclave, foram adicionados 1,4 mmol de ZrCl<sub>4</sub>, 1,4 mmol de ácido tereftálico e 3,6 mmol de DMF. A reação foi mantida numa estufa durante 24 horas a 120 °C. Os cristais obtidos foram filtrados sob pressão reduzida e secos num forno a 100 °C durante 4 horas. O material foi lavado com metanol para remover os precursores da síntese e seco em estufa a 60 °C. Após cada lavagem, foi realizada uma análise de DRX para monitorar o aumento da cristalinidade do material.

#### 4.1.2 Preparação da SPEEK

A membrana de SPEEK foi preparada de acordo com a literatura (94). Foram pesados 10 g do poli (éter éter cetona) e dissolvido em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (250 mL, 98%) sob atmosfera inerte; a solução foi agitada durante 20 horas a 25 °C. Depois, a solução de polímero foi colocada em uma pera de separação e gotejada em excesso de água deionizada e gelo sob agitação contínua para a sua precipitação. O polímero foi lavado

com água deionizada até atingir pH 5. A SPEEK foi então deixada na estufa a vácuo a 60 ° C até atingir a cor amarelada. O grau de sulfonação obtido foi de 64% e foi calculado por RMN de  $^1\text{H}$  (95).

### 4.1.3 Síntese dos Líquidos Iônicos

Os três líquidos iônicos sintetizados, hidrogenossulfato de ácido 3-trietilamônio-propano sulfônico (TEA-PS.HSO<sub>4</sub>), hidrogenossulfato de 1-butilimidazólio (BIm.HSO<sub>4</sub>) e hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.HSO<sub>4</sub>) foram preparados de acordo com a literatura (96) (97) (98).

Para a síntese do TEA-PS.HSO<sub>4</sub>, 56,78 g do ácido 3-trietilamônio-propano sulfônico (TEA-PS) foram dissolvidos em 4,6 mL de água, e à mistura foram adicionados gota a gota 14 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 25 °C. A água foi removida sob vácuo a 90 °C, produzindo um líquido viscoso incolor.

O BIm.HSO<sub>4</sub> foi sintetizado a partir da mistura de 0,2 mol de 1-butilimidazol (BIm) com 5 mL de água deionizada com a adição gota a gota de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,2 mol) num banho de gelo; a reação foi agitada durante 24 h a 25 °C. O produto foi seco sob vácuo a 90 °C, resultando num líquido castanho.

O BMI.HSO<sub>4</sub> foi obtido a partir de uma solução aquecida de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) em diclorometano anidro (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), em que H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) é gotejado gota a gota na proporção de 1:1 (BMI.Cl:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Esta solução foi submetida a refluxo durante 48 h a 25 °C e, após este tempo, a mistura foi evaporada com um evaporador rotatório para remoção completa do CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, resultando num líquido incolor.

#### 4.1.4 Encapsulamento do Líquido Iônico

O método utilizado para o encapsulamento do líquido iônico no Zr-MOF foi a impregnação úmida. Este método consiste em: (i) dissolver o líquido iônico em excesso de etanol; (ii) adicionar o Zr-MOF a esta mistura e agitar durante 4 h à temperatura ambiente; (iii) após a obtenção de uma solução homogênea, o solvente é retirado em estufa a 80 °C durante 6 h e o compósito Zr-MOF/LI é obtido como um pó (99).

#### 4.1.5 Preparação de Membranas

Quantidades proporcionais de SPEEK e Zr-MOF foram misturadas em dimetilacetamida (DMA) a 80 °C sob agitação constante durante 8 h. A mistura homogênea foi vertida numa placa de Petri e seca num forno a vácuo a 80 °C durante 24 h. A Tabela 12 mostra a denominação dada às amostras preparadas e suas respectivas composições.

Tabela 12: Composição das membranas SPEEK/Zr-MOF.

<b>Amostra</b>	<b>SPEEK (g)</b>	<b>Zr-MOF (m %)</b>
S0	0,50	-
SMOF2.5	0,50	2,5
SMOF5	0,50	5,0
SMOF7.5	0,50	7,5
SMOF10	0,50	10,0

Após avaliar a estrutura destas membranas compósitas SPEEK/Zr-MOF por ATR-FTIR e análise de TG e avaliar sua condutividade em condições de umidade relativa a 25 e 80 °C, a membrana com 7,5% em massa de Zr-MOF foi escolhida para a adição de líquido iônico. Esta foi escolhida por apresentar maior condutividade entre as amostras estudadas.

Os líquidos iônicos que foram empregados no Zr-MOF foram o TEA-PS.HSO<sub>4</sub>, BIm.HSO<sub>4</sub> e BMI.HSO<sub>4</sub>. Estas membranas compósitas foram preparadas utilizando 2,5 ou 5% em peso de LI encapsulado no Zr-MOF. A Tabela 13 mostra a denominação dada às membranas compósitas e suas respectivas composições.

Tabela 13: Composição das membranas SPEEK/Zr-MOF/LI.

Amostra	SPEEK (g)	Zr-MOF (m%)	Líquido Iônico	Líquido Iônico (m%)
S0	0,50	-	-	-
SMOF/TEA2,5	0,40	7,5	TEA-PS.HSO <sub>4</sub>	2,5
SMOF/TEA5	0,40	7,5	TEA-PS.HSO <sub>4</sub>	5,0
SMOF/BH2,5	0,40	7,5	BImH.HSO <sub>4</sub>	2,5
SMOF/BH5	0,40	7,5	BImH.HSO <sub>4</sub>	5,0
SMOF/BM2,5	0,40	7,5	BMI.HSO <sub>4</sub>	2,5
SMOF/BM5	0,40	7,5	BMI.HSO <sub>4</sub>	5,0

## 4.2 Técnicas de Caracterizações

### 4.2.1 SPEEK e SPEEK/Zr-MOF

As membranas SPEEK e SPEEK/MOF foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com reflectância total atenuada (FTIR-ATR) em um equipamento Bruker Alpha-P entre 4000-500 cm<sup>-1</sup>. A estabilidade térmica das amostras foi determinada por Análise Térmogravimétrica (TGA), utilizando o aparelho TA Instruments Q-50 na faixa de temperatura de 20 a 700 °C em uma rampa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

A condutividade protônica das amostras foi determinada pelo método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT30 de 10 Hz a 100 kHz, amplitude 0,01V e potencial de circuito aberto. As

amostras foram cortadas em pedaços de 20 mm × 15 mm, fixadas pelas bordas entre os eletrodos de aço inoxidável e colocadas em uma célula de temperatura e umidade relativa (RH) controladas. A condutividade foi medida a 25 e a 80 °C após a amostra ser equilibrada a 100 e 60% de umidade relativa, respectivamente. As condutividades ( $\sigma$ ) na direção longitudinal foram calculadas usando a Equação (100):

$$\sigma = \frac{l}{dWR}$$

onde  $l$  é a distância entre os eletrodos,  $d$  é a espessura,  $W$  é a largura da membrana, e  $R$  é o valor da resistência ( $\Omega$ ).

#### 4.2.2 Zr-MOF e Zr-MOF/LI

O Zr-MOF puro e a mistura Zr-MOF/LI foram investigados por meio de medidas de difração de raios X (DRX) e adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>. As análises de DRX foram realizadas usando um detector Rigaku com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm) na faixa de  $2\theta$  de 2 a 80°. A área de superfície específica foi determinada usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a -196 °C, a uma pressão parcial  $P/P_0 < 1$ . A distribuição do tamanho dos poros foi calculada usando as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>.

A morfologia das partículas de Zr-MOF, Zr-MOF/LI e a seção transversal das membranas foram observadas usando microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).

#### 4.2.3 SPEEK e SPEEK/Zr-MOF/LI

As membranas SPEEK/Zr-MOF/LI (SMOF/LI) foram analisadas por FTIR-ATR, TGA, DRX, condutividade protônica, As imagens da topografia foram analisadas por um perfilômetro Contour GT-K, Bruker com o software Vision 64 e, para informações sobre a superfície das membranas hidrofílicas ou hidrofóbicas, o ângulo de contato foi medido utilizando um equipamento Kruss DSA 30 a 25 °C.

As medidas de absorção de água (inchamento) e de lixiviação das amostras foram determinadas por diferença de massa. As membranas foram secas a 80 °C sob vácuo durante 24 h e imersas em água deionizada a 80 °C durante 24 h. A absorção de água foi calculada usando a equação:

$$\text{Inchamento (\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\%$$

onde  $W_w$  é a massa da membrana úmida após ser seca com papel absorvente e  $W_d$  é a massa da membrana seca,.

A lixiviação do compósito Zr-MOF/IL foi calculada usando a Equação:

$$\text{Lixiviação (\%)} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100\%$$

onde  $W_i$  é massa inicial de amostra seca e  $W_f$  é a massa após imersão em água deionizada e seca em estufa a 80 °C por 24 h.

A estabilidade oxidativa das amostras foi investigada por membranas de imersão com pedaços de tamanho 1,0 × 2,0 cm em reagente de Fenton (4 ppm  $\text{Fe}^{+2}$  em 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 80 °C. Para este teste, as membranas foram pesadas (obtendo-se  $W_1$ ), colocadas em 20 mL de solução de Fenton e mantidas a 80 °C por 24 h. Subsequentemente, a amostra foi recolhida por filtração, limpa com água deionizada e seca num forno de vácuo a 80 °C durante 24 h. Obteve-se então a massa  $W_2$ . A estabilidade oxidativa foi calculada usando a Equação:

$$\text{Estabilidade oxidativa (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\%$$

### 4.3 Resultados e Discussão

Análises de infravermelho foram realizadas entre a membrana SPEEK pura (S0) e as amostras contendo SPEEK e Zr-MOF (SMOF2,5, SMOF7,5 e SMOF10). Pode se observar que no espectro da Figura 74 (a) que S0 tem uma forte absorção em  $3440\text{ cm}^{-1}$ , que pode estar relacionada ao O-H do grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ . As bandas em  $1491$  e  $1478\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à banda C-C aromática. As bandas em  $1224$  e  $1083\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados à vibração de alongamento simétrica e assimétrica do grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  no polímero SPEEK (101). Um espectro similar pode ser observado para SMOF2,5, SMOF7,5 e SMOF10. Estes espectros têm os mesmos picos característicos da SPEEK, embora possa ser observado que a intensidade dos picos diminui com o aumento da quantidade de Zr-MOF na membrana. No entanto, podemos observar as bandas em  $1587$  e  $1394\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico de O-C-O no ligante ácido tereftálico; e a banda em  $554\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de Zr-(OC) (102) (103), confirmando a inserção do Zr-MOF na matriz polimérica.

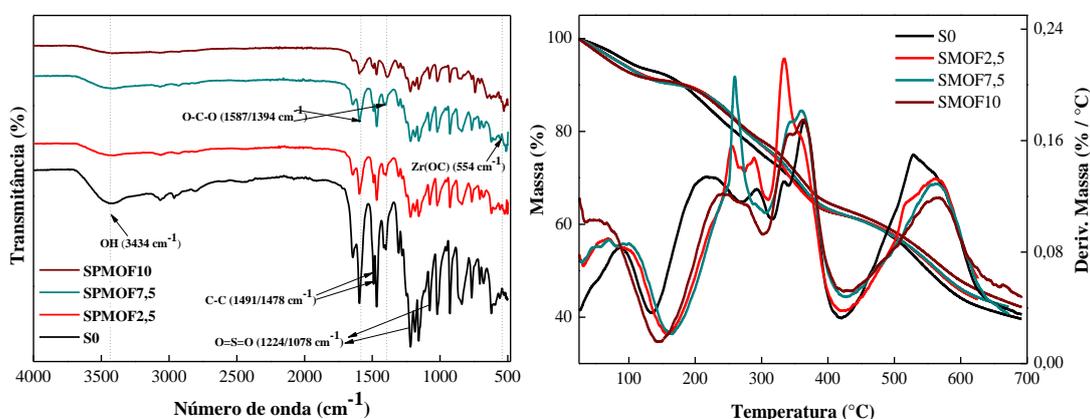


Figura 74: Espectro de infravermelho (a) e análise termogravimétrica (b) das amostras S0, SMOF2,5, SMOF7,5 e SMOF10.

As propriedades térmicas das membranas pura e composta foram avaliadas por análise de TG. A Figura 74(b) mostra as curvas de perda de massa sob atmosfera de  $\text{N}_2$  para S0 e SPEEK com 2,5, 7,5 e 10% em massa de Zr-MOF. Para a membrana pura (S0), pode-se observar três etapas distintas de perda de massa: a primeira entre 87 e

220 °C atribuída à evaporação das moléculas de água absorvidas na amostra; a segunda entre 220 e 365 °C, devida à decomposição de grupos funcionais de ácido sulfônico; e a última a cerca de 530 °C pode ser atribuída à degradação da cadeia principal da membrana SPEEK (104). Membranas contendo Zr-MOF exibem o mesmo comportamento que a SPEEK pura. No entanto, pode-se observar que o segundo estágio de perda de massa começa um pouco mais tarde: a aproximadamente 260 °C, para as amostras com 2,5 e 7,5% em massa de Zr-MOF, e a 240 °C para a amostra com 10% em massa deste material. Além disso, embora a última etapa de degradação tenha início na mesma temperatura (aproximadamente 560 °C), observa-se que, com a adição de Zr-MOF, há perda de massa no final do estágio. Este resultado indica que a adição de Zr-MOF à matriz polimérica confere estabilidade térmica à membrana composta.

Os valores de condutividade de prótons associados a umidade relativa das membranas S0 e dos compósitos com diferentes quantidades de Zr-MOF a 25 °C/100% UR e 80 °C/60% UR são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Condutividade protônica ( $\sigma$ ) e umidade relativa (UR) das membranas SPEEK/Zr-MOF com diferentes quantidades de Zr-MOF a 25°C e a 80 °C.

Amostra	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	
	25 °C (100% UR)	80 °C (60% UR)
S0	77	126
SMOF2,5	84	141
SMOF5	96	146
SMOF7,5	104	172
SMOF10	85	129

Os dados revelam que a incorporação de Zr-MOF no polímero facilita a condução de prótons quando o conteúdo do material é inferior a 7,5% em massa,

enquanto que a condutividade da membrana compósita é menor quando o teor de Zr-MOF é de 10% em massa. As condutividades de todas as amostras de membranas aumentam com a temperatura e o teor de Zr-MOF. A membrana pura (S0) exibe uma condutividade de prótons de  $77 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $25 \text{ °C}$  e  $126 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $80 \text{ °C}$ . As membranas compósitas SPEEK/MOF mostram maior condutividade em ambas as temperaturas, atingindo 141, 146, 172 e  $129 \text{ mS cm}^{-1}$  para SMOF2,5, SMOF5, SMOF7,5 e SMOF10, respectivamente, a  $80 \text{ °C}$ . Este aumento da condutividade com a adição de Zr-MOF pode ser relacionado ao fato de que este material tem sítios metálicos insaturados que podem fornecer uma quantidade significativa de grupos OH por hidrólise. Por meio de ligações de hidrogênio, esses grupos OH podem facilitar a condução de prótons pelo mecanismo de Grotthuss (105) (106). Portanto, com o aumento da concentração de Zr-MOF na matriz polimérica aumentou o número de sítios metálicos, o que facilita a construção das redes de ligações de hidrogênio. No entanto, com uma quantidade de 10% em massa de Zr-MOF, pode ter ocorrido um bloqueio dentro dos canais de membrana da SPEEK, impossibilitando a passagem da água, causando uma diminuição na condutividade.

Através da análise térmica é evidente que o aumento na concentração de Zr-MOF de 7,5% para 10% em massa também causa uma perda na estabilidade térmica do material, uma vez que a amostra SMOF10 decompõe a uma temperatura mais baixa quando comparada com as outras amostras. Considerando estes resultados, a quantidade de Zr-MOF a ser colocada na membrana SPEEK foi estabelecida em 7,5% em massa. Os pós de Zr-MOF e Zr-MOF/LI foram caracterizados por análises de DRX, BET e MEV-FEG.

A Figura 75 mostra a análise de DRX para as partículas de Zr-MOF, Zr-MOF/BH5, Zr-MOF/BM5 e Zr-MOF/TEA5.

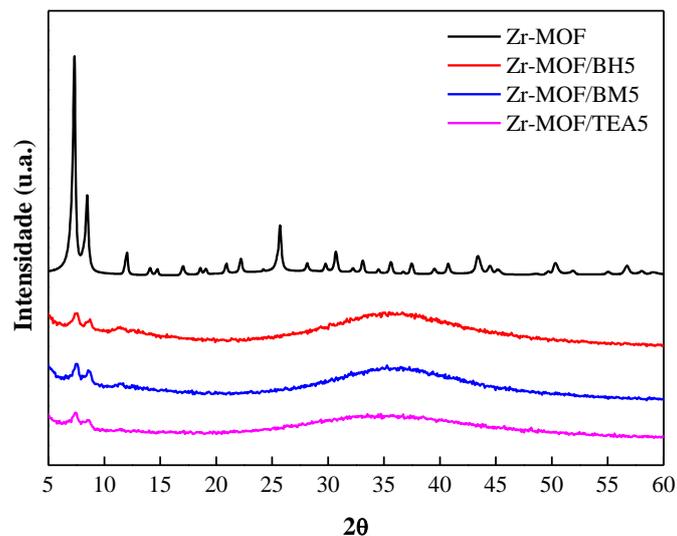


Figura 75: Análises de DRX das amostras Zr-MOF, Zr-MOF/BH5, Zr-MOF/BM5 e Zr-MOF/TEA5.

A estrutura cristalina do MOF UiO-66 pode ser confirmada por análise de DRX. O difratograma do MOF puro mostra os planos cristalinos (111), (002), (113), (004), (115), (224), (046), e (137) relativos aos picos  $2\theta$  de  $7,2^\circ$ ,  $8,1^\circ$ ,  $11,3^\circ$ ,  $13,8^\circ$ ,  $16,7^\circ$ ,  $21,9^\circ$ ,  $25,3^\circ$ ,  $30,6^\circ$  e  $32,8^\circ$  (107). No DRX do MOF/LI é possível observar um grande halo amorfo devido ao líquido iônico, e os picos característicos do MOF também são deslocados para valores maiores de  $2\theta$ , atestando a entrada de LI nos poros do MOF. Além disso, com o aumento da massa molar de LI, é possível observar uma diminuição na intensidade do pico  $2\theta = 7,2^\circ$  quando comparado com a amostra pura de MOF.

As curvas de adsorção e dessorção de  $N_2$  das amostras de Zr-MOF puro, Zr-MOF/BH5, Zr-MOF/BM5 e Zr-MOF/TEA5, são apresentadas na Figura 76.

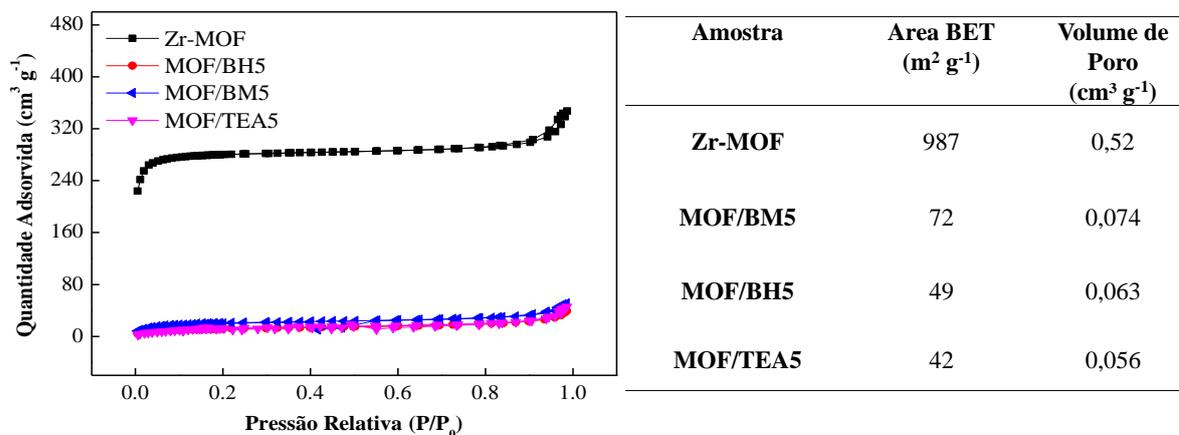


Figura 76: Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, área superficial e volume de poro das amostras Zr-MOF, MOF/BM5, MOF/BH5 e MOF/TEA5.

Pela análise de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, observa-se que o volume de gás adsorvido é muito maior para o Zr-MOF puro; isto é devido à ausência de líquido iônico nos poros do material. A área específica foi determinada pelo método BET; os seguintes valores foram obtidos: 987 m<sup>2</sup>/g (Zr-MOF), 72 m<sup>2</sup>/g (MOF/BM5), 49 m<sup>2</sup>/g (MOF/BH5) e 42 m<sup>2</sup>/g (MOF/TEA5). O volume de poros foi calculado pelo método BJH; os seguintes valores foram obtidos: 0,52 cm<sup>3</sup>/g (Zr-MOF), 0,074 cm<sup>3</sup>/g (MOF/BM5), 0,063 cm<sup>3</sup>/g (MOF/BH5) e 0,056 cm<sup>3</sup>/g (MOF/TEA5). A diminuição nos valores de área específica e volume de poro confirmam que o líquido iônico preenche os poros do material. O sistema MOF/TEA apresenta a menor área específica e o menor volume de gás N<sub>2</sub> adsorvido nas cavidades Zr-MOF, o que confirma os resultados obtidos pela análise de DRX e mostra que a massa molar do líquido iônico está correlacionada com a variação dos tamanhos de poro.

Através das análises de MEV (Figura 77) para as partículas de Zr-MOF puro e MOF/LI pode-se observar que a adição de líquido iônico no Zr-MOF causa uma diminuição no grau de aglomeração das partículas e a presença de estruturas cúbicas é observada à medida que a concentração do líquido iônico aumenta. Esse comportamento pode ser atribuído a um aumento da acidez do meio com a adição dos LIs. O pH dos líquidos iônicos é 2,2, 3,8 e 1,3 para BIm.HSO<sub>4</sub>, BMI.HSO<sub>4</sub> e TEAPS.HSO<sub>4</sub>,

respectivamente. À medida que aumenta a acidez do meio, observam-se mais cristais em forma de cubo (Figura 77 (c, g e l)), porém estes cubos apresentam tamanhos variados e gradualmente aumentam com o aumento da concentração de LI (Figura 77 (f, j e o)). Este comportamento indica que o líquido iônico está atuando como um modulador de estrutura, e mais estruturas cúbicas de LI são observadas quanto mais ácido é o meio. No entanto, o tamanho médio de partícula não se altera significativamente quando a quantidade de LI adicionada é de 2,5% em massa. Quando a quantidade de LI é duplicada (5% em massa), observa-se um aumento no tamanho das partículas, embora o tamanho médio seja praticamente o mesmo para os três LIs.

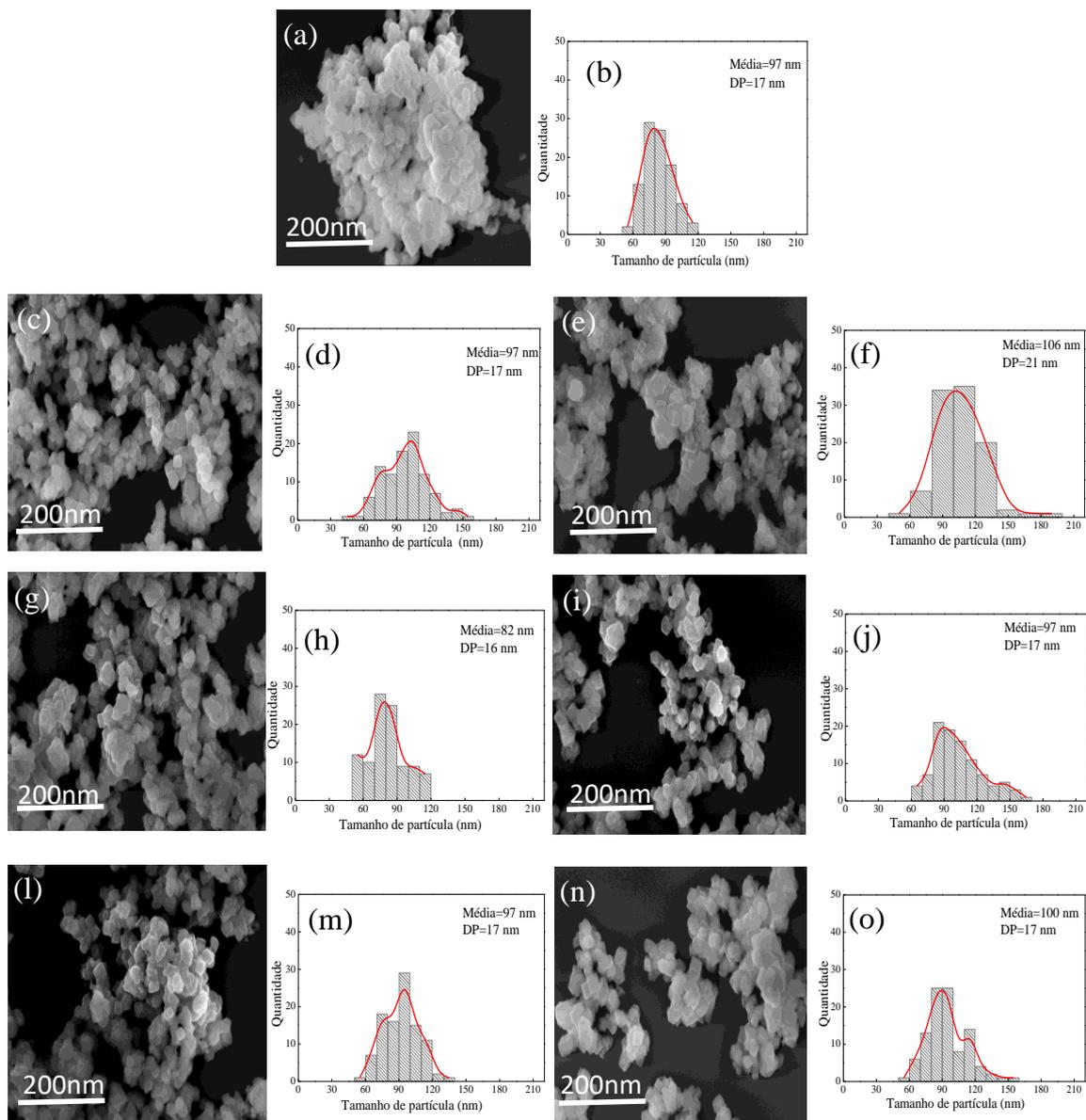


Figura 77: Imagens de MEV e distribuição de tamanho de partículas do Zr-MOF (a-b), MOF/BH2,5 (c-d), MOF/BH5 (e-f), MOF/BM2,5 (g-h), MOF/BM5 (i-j), MOF/TEA2,5 (l-m) e MOF/TEA5 (n-o).

Após a caracterização das partículas de Zr-MOF/LI, membranas dopadas com SPEEK foram fabricadas com este material pelo método de fundição. Estas membranas compostas foram caracterizadas morfológica e estruturalmente, e comparadas com a membrana SMOF7,5 para avaliar os efeitos dos líquidos iônicos usados nas partículas de Zr-MOF.

A Figura 78 mostra os espectros de infravermelho para as membranas compósitas, SMOF/TEA2.5, SMOF/TEA5, SMOF/BH2.5, SMOF/BH5, SMOF/BM2.5 e SMOF/BM5.

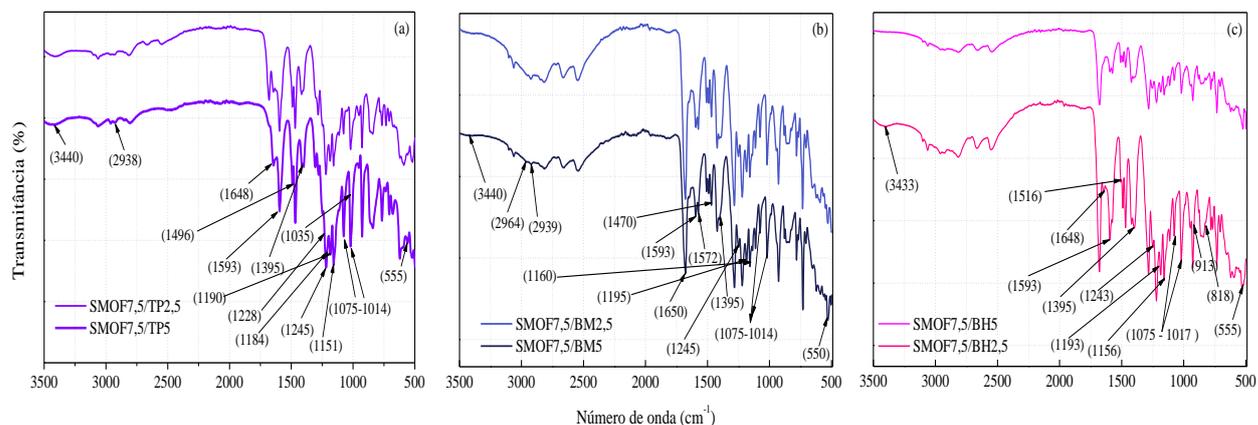


Figura 78: Espectros de infravermelho de SMOF/TEA (a), SMOF/BM (b), SMOF/BH (c).

A Figura 78 (a-c) mostra que, independentemente do líquido iônico adicionado, as membranas compósitas mantêm as mesmas bandas características do SPEEK e do Zr-MOF. As bandas a 1245, 1075 e 1014  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao grupo do ácido sulfônico, que se referem às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas O=S=O (108). A presença da banda a 3440  $\text{cm}^{-1}$  é outra evidência da presença do grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ , já que este é atribuído à vibração O-H do grupo ácido sulfônico (109). A banda a 1648  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao C=O da cadeia principal (109). A evidência de que o Zr-MOF foi inserido na membrana é a presença das bandas a 1593 e 1395  $\text{cm}^{-1}$ , que estão associadas às oscilações assimétricas e simétricas, respectivamente, do OCO do grupo carboxilato do ácido tereftálico. Além disso, a banda a aproximadamente 555  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a alongamento assimétrico do Zr-(OC) (110). Quando o líquido iônico encapsulado no Zr-MOF é o TEAPS.HSO<sub>4</sub>, o espectro da Figura 78 (a) mostra que as bandas a 2938 e 1496  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas respectivamente à deformação axial e angular da ligação C-H. As bandas a 1228, 1184 e 1035  $\text{cm}^{-1}$  referem-se à deformação axial assimétrica da ligação S=O e à deformação axial da ligação S-O do TEA-PS, respectivamente (111). Além disso, as bandas a 1193 e 1151  $\text{cm}^{-1}$  referem-se ao

alongamento antissimétrico do  $\text{SO}_2$  e alongamento do SOH, respectivamente (112). Quando o  $\text{BMI.HSO}_4$  é encapsulado, as bandas a  $2964$  e  $2939 \text{ cm}^{-1}$  na Figura 78 (b) são atribuídas aos grupos C-H,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  na cadeia lateral do anel imidazólio (113). As bandas a  $1574$  e  $1467 \text{ cm}^{-1}$  referem-se às ligações do anel imidazólio, e as bandas a  $1195$  e  $1160 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao alongamento antissimétrico anti- $\text{SO}_2$  e à vibração angular SOH, respectivamente (112). Quando o líquido iônico encapsulado é  $\text{BMI.HSO}_4$ , a banda a  $1516 \text{ cm}^{-1}$  na Figura 78 (c) é atribuída ao alongamento no plano do anel  $\text{CH}_2(\text{N})\text{CN}$ . As bandas a  $913 \text{ cm}^{-1}$  e  $818 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração angular N-H fora do plano e a vibrações angulares  $\text{NC}(\text{H})\text{NCH}$ , respectivamente (114). Além disso, as bandas a  $1193$  e  $1156 \text{ cm}^{-1}$  referem-se ao alongamento antissimétrico  $\text{SO}_2$  e vibração angular SOH, respectivamente (112).

A Figura 79 mostra os padrões de DRX das amostras Zr-MOF pura, S0, SMOF7,5, SMOF/BH5, SMOF/BM5 e SMOF/TEA.

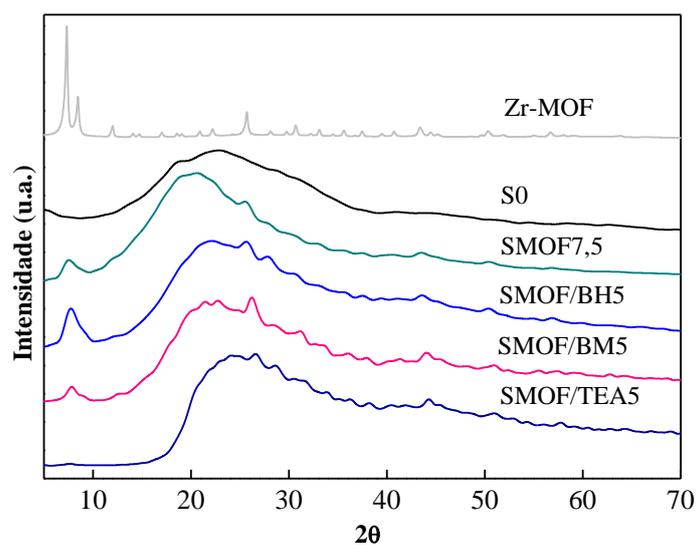


Figura 79: DRX das amostras do Zr-MOF.

A Figura 79 mostra a influência dos líquidos iônicos na formação de Zr-MOF dentro dos poros da membrana através de difratogramas destas membranas compósitas. O padrão de difração do Zr-MOF é bastante complexo e apresenta picos intensos e estreitos, característicos de materiais cristalinos (115). O difratograma da membrana

SPEEK (S0), por outro lado, apresenta um halo largo e achatado, característico de um material completamente amorfo (115). Os padrões de difração de todas as membranas compósitas com Zr-MOF mostraram o halo característico da membrana polimérica, mas também mostraram alguns picos achatados, que podem ser relacionados à formação de Zr-MOF nesta membrana. É interessante observar o pico em torno de  $7,4^\circ$  ( $2\theta$ ) nos padrões de difração das membranas compósitas com a adição de líquido iônico. Este pico está relacionado com a sobreposição dos picos do MOF (111), (200) e (109) e pode ser considerado um parâmetro de cristalinidade do MOF nas membranas. Este pico é relativamente intenso na membrana compósita com BImH.HSO<sub>4</sub>, mas é atenuado na membrana com BMI.HSO<sub>4</sub> e praticamente inexistente na membrana com TEA-PS.HSO<sub>4</sub>. Isso sugere uma diminuição no tamanho de partícula, ou diminuição na cristalinidade, do sistema BImH.HSO<sub>4</sub> (SMOF/5BH) para o sistema BMI.HSO<sub>4</sub> (SMOF/5BM). O Zr-MOF na membrana com TEA-PS.HSO<sub>4</sub> (SMOF/5TEA) é praticamente amorfo. Provavelmente, a massa molar ou o tamanho da cadeia do líquido iônico interfere com a formação da partícula Zr-MOF nos poros da membrana. A molécula de líquido iônico BImH.HSO<sub>4</sub> ocupa pouco espaço dentro do poro da membrana e permite o desenvolvimento de partículas de Zr-MOF mais cristalinas e provavelmente maiores. A molécula de BMI.HSO<sub>4</sub> é maior que a de BImH.HSO<sub>4</sub> e perturba levemente a formação dessas nanopartículas de Zr-MOF. No entanto, o TEA-PS.HSO<sub>4</sub> tem uma molécula muito grande, que ocupa grande parte do poro da membrana, e não permite a formação completa das nanopartículas de Zr-MOF, resultando em um material pouco cristalino.

Para determinar se a inserção dos líquidos iônicos no Zr-MOF mantém a estabilidade térmica conferida pelo Zr-MOF puro, foram realizadas análises TG. A Figura 80 mostra a análise TG das membranas SMOF7,5, SMOF/TEA5, SMOF/BH5 e SMOF/BM5. Pode-se observar que a impregnação de Zr-MOF por líquidos iônicos de TEA-PS.HSO<sub>4</sub>, BIm.HSO<sub>4</sub> ou BMI.HSO<sub>4</sub> mantém a estabilidade térmica conferida à membrana SPEEK pela adição de 7,5% em massa de Zr-MOF. As membranas compósitas SPEEK/MOF-LI possuem o mesmo comportamento das membranas SPEEK/MOF, ou seja, possuem três estágios de degradação. O primeiro estágio é a

perda de água ou solvente residual. O segundo estágio, que corresponde à degradação do grupo ácido sulfônico na faixa de 240 a 402 °C, mostra uma diferença mais significativa entre as membranas compósitas. Nesta fase, as amostras começam a se degradar aproximadamente 20 °C antes da membrana com 7,5% em massa de Zr-MOF (SMOF7,5) e pode ser observada uma maior perda de massa dessas membranas nesta faixa de temperatura. Esta perda de massa das membranas SPEEK/MOF-LI pode estar relacionada com a perda do ânion  $\text{HSO}_4^-$  do líquido iônico. O terceiro estágio começa aproximadamente na mesma temperatura para todas as amostras e corresponde à degradação da cadeia principal da membrana SPEEK.

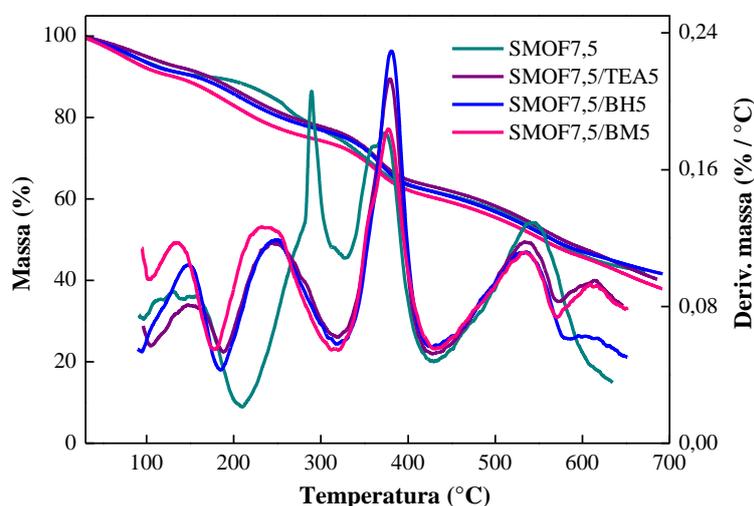


Figura 80: Curvas de TGA para as amostras SMOF7,5, SMOF/TEA5, SMOF/BH5 e SMOF/BM5.

Análises da superfície das membranas SPEEK, SPEEK/MOF e SPEEK/LI foram realizadas para observar possíveis mudanças texturais nas superfícies.

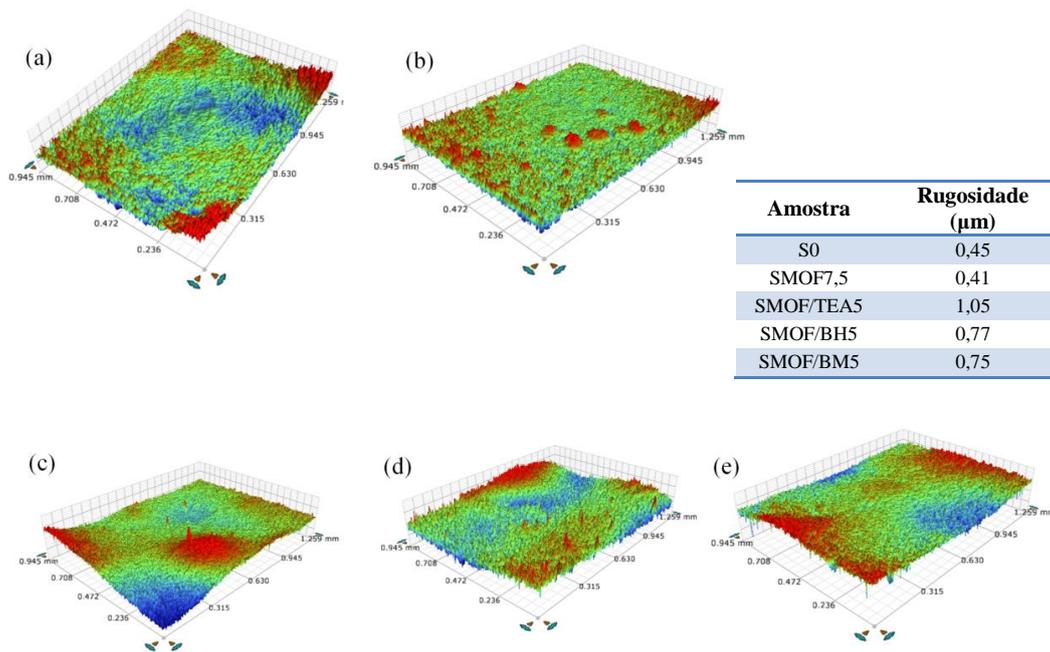


Figura 81: Perfilometria e rugosidade das amostras S0 (a), SMOF7,5 (b), SMOF/TEA5 (c), SMOF/BH5 (d) e SMOF/BM5 (e).

A Figura 81 mostra que a rugosidade média da superfície da membrana SPEEK praticamente não se altera com a adição de 7,5% em massa de Zr-MOF. Há uma pequena redução de 0,04  $\mu\text{m}$  no valor da rugosidade. Os valores de rugosidade para as membranas compósitas SMOF/TEA5, SMOF/BH5 e SMOF/BM5 foram de 1,05  $\mu\text{m}$ , 0,77  $\mu\text{m}$  e 0,75  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A membrana SMOF/TEA5 tem uma rugosidade cerca de 2,5 vezes maior que a da amostra SMOF7,5. Enquanto as membranas compósitas SMOF/BH5 e SMOF/BM5 apresentam um aumento da rugosidade de cerca de 1,8 vezes. Esse comportamento pode estar associado ao tamanho dos cátions dos líquidos iônicos utilizados. Como o cátion TEA-PS<sup>+</sup> tem um volume maior, ele pode não ter entrado completamente no poro do Zr-MOF, ficando principalmente ao redor, enquanto o menor volume de cátions BmH<sup>+</sup> e BMI<sup>+</sup> os permitem se acomodar melhor dentro dos poros.

A Figura 82 mostra a imagem da seção transversal de SPEEK pura (S0) e SPEEK dopada com partículas de MOF/LI. As imagens mostram que as membranas foram preparadas homoganeamente, sem evidentes aglomerações de partículas de MOF/LI na matriz polimérica da SPEEK.

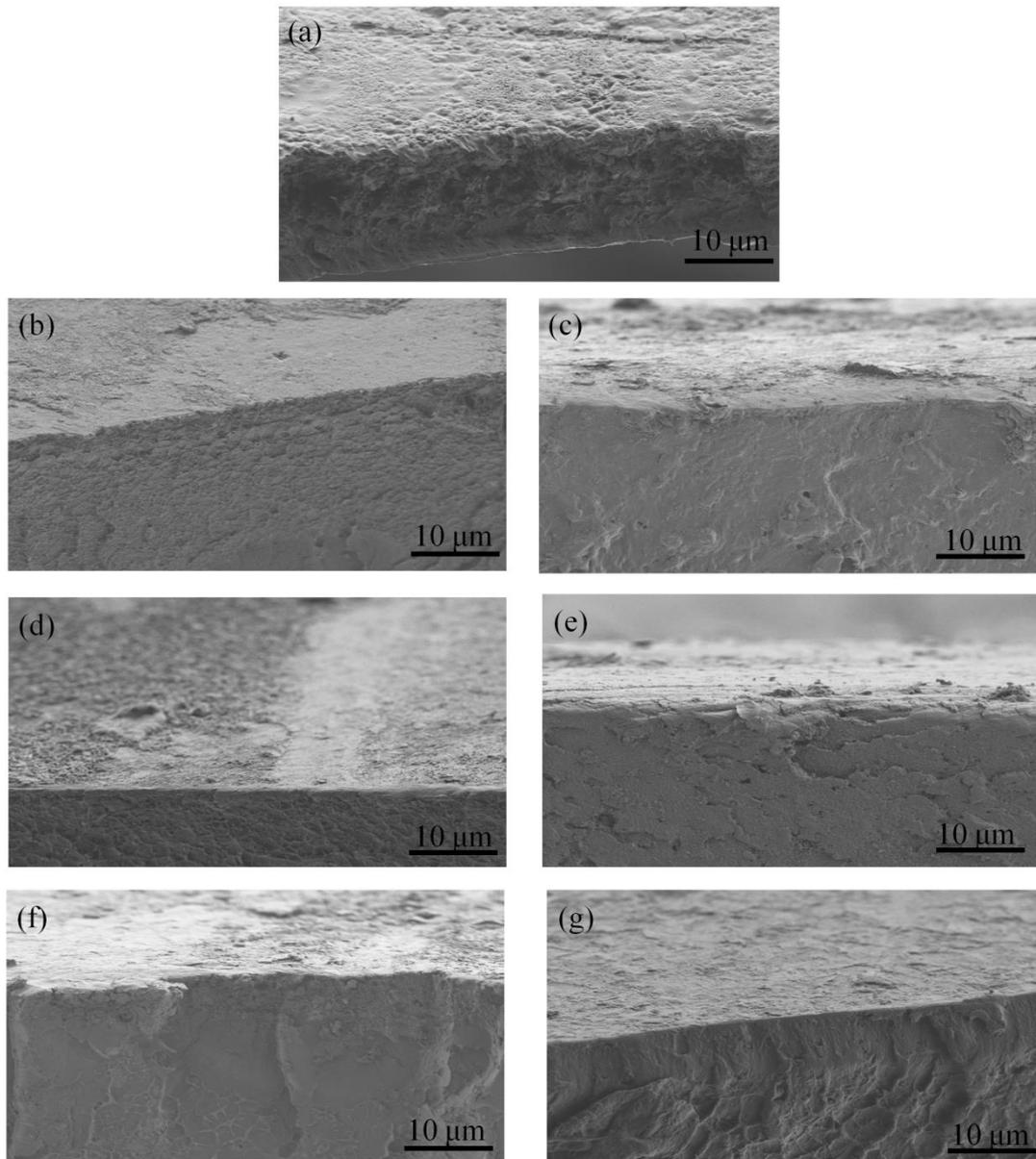


Figura 82: Seções transversais das amostras S0 (a), SMOF/BH2,5 (b), SMOF/BH5 (c), SMOF/BM2,5 (d), SMOF/BM5 (e), SMOF/TEA2,5 (f) e SMOF/TEA5 (g).

Para investigar se a superfície da membrana SPEEK sofreu alguma mudança com a adição do compósito Zr-MOF/LI, esta foi analisada pelo ângulo de contato e, para avaliar se a mudança influenciou sua capacidade de retenção de água, testes de inchamento foram realizados por 24 h a 80 °C. Os resultados são mostrados na Figura 83.

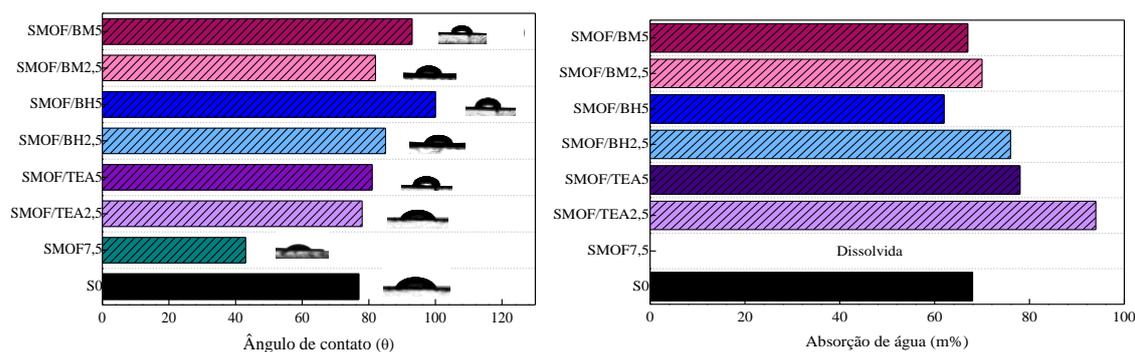


Figura 83: Ângulo de contato (a) e absorção de água (b) das amostras S0, SMOF7,5, SMOF/TEA2,5, SMOF7/TEA5, SMOF/BH2,5, SMOF/BH5, SMOF/BM2,5 e SMOF/BM5.

Note-se que à medida que a quantidade de LI aumenta de 2,5 para 5% em massa, a superfície das membranas torna-se menos hidrofílica e logo tem uma capacidade reduzida de absorção de água. O ângulo de contato aumenta de 85° para 93° e a absorção de água é reduzida de 70% para 67% para membranas compostas SMOF/BM2,5 e SMOF/BM5. Para as amostras SMOF/BH2,5 e SMOF/BH5, os valores do ângulo de contato foram de 82° e 100°, o que levou a uma redução na retenção de água de 76% para 62%. Por outro lado, as membranas compósitas com líquido iônico TEA-PS.HSO<sub>4</sub> (SMOF/TEA2,5 e SMOF/TEA5) apresentaram ângulo de contato pequeno, entre 78° e 81°, e a absorção de água diminuiu de 94% para 78%, quando aumentou a concentração de LI. Esses resultados indicam que os três líquidos iônicos estudados estão nos poros do Zr-MOF, melhorando a estabilidade da membrana e evitando o inchaço excessivo (116). O que contribui para essa teoria é o fato de que a membrana SPEEK com 7,5% em massa de Zr-MOF (SMOF7,5) apresenta um ângulo de contato de 43°, indicando sua alta hidrofílicidade e também porque esta amostra se

dissolveu em água a 80 °C. Este baixo ângulo de contato e alta capacidade de absorção de água podem ser atribuídos ao fato de que o Zr-MOF é um material poroso com pouca estabilidade em água. Ao colocar o Zr-MOF nas membranas, ele provavelmente causa um aumento nos canais de conexão da membrana devido a um aumento no tamanho total dos poros, resultando em maior absorção de água (117).

A capacidade de perda do líquido iônico das membranas quando estas são submetidas a meios aquosos pode ser verificada na Figura 84.

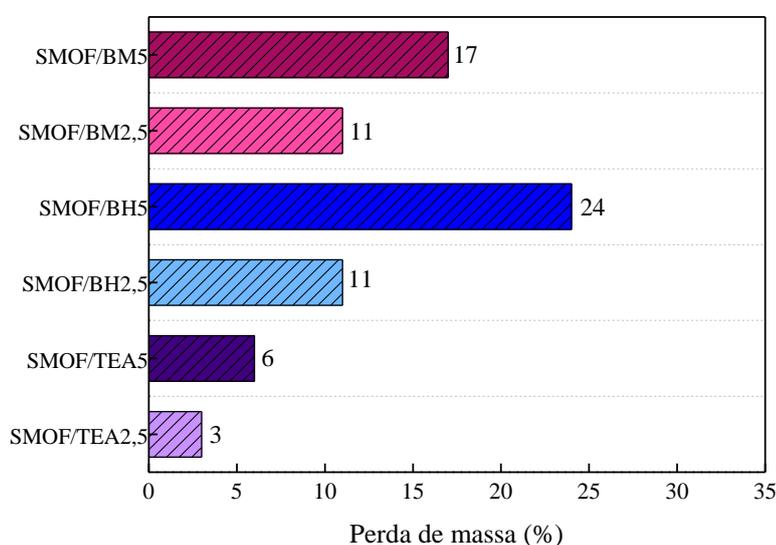


Figura 84: Lixiviação das amostras SMOF/TEA2.5, SMOF/TEA5, SMOF/BH2.5, SMOF/BH5, SMOF/BM2.5 e SMOF/BM5.

As amostras mostraram a mesma tendência de lixiviação, isto é, com um aumento na quantidade de LI encapsulado no Zr-MOF, a lixiviação aumenta. Podemos relacionar o padrão de lixiviação das membranas compósitas com a força de interação dos cátions do LI com o grupo sulfônico da SPEEK. O aumento na lixiviação segue a ordem  $BIm^+ > BMI^+ > TEA-PS^+$ , indicando que, quanto maior o cátion, maior a interação do LI com Zr-MOF e SPEEK.

O teste de estabilidade oxidativa foi realizado para avaliar se as partículas de Zr-MOF puro ou MOF/LI aceleram a degradação química da membrana SPEEK. O resultado é mostrado na Figura 85. Durante a operação do PEMFC, os radicais de

oxigênio reativos ( $\bullet$  OH,  $\bullet$  OOH) podem ser gerados por uma reação química ou eletroquímica entre o hidrogênio e o oxigênio no catalisador de Pt (118).

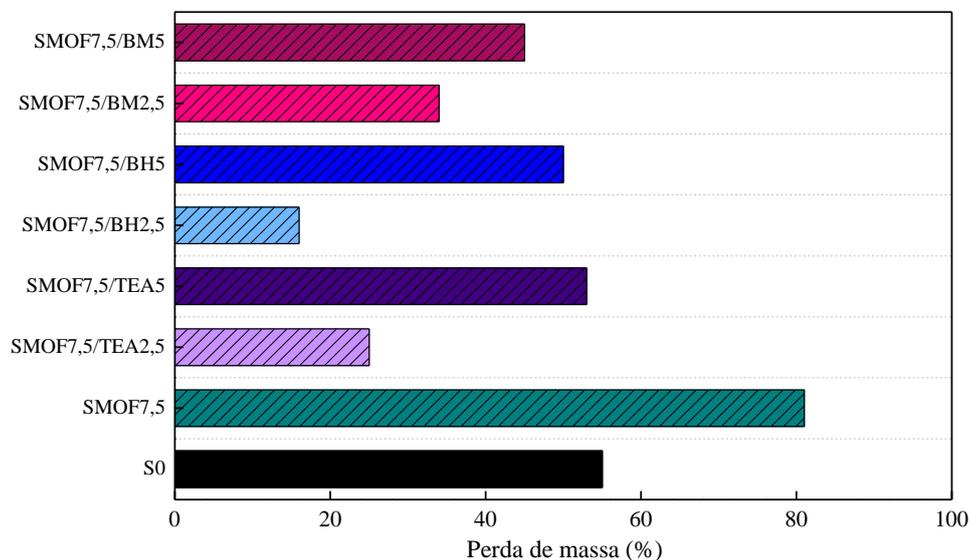


Figura 85: Estabilidade oxidativa das amostras.

Os resultados mostram que a adição de 7,5% em massa de Zr-MOF à SPEEK aumenta a degradação da membrana em 26%. No entanto, quando a LI é encapsulado nas partículas de Zr-MOF, a tendência para a degradação química do polímero é reduzida em todas as concentrações. No entanto, nota-se que um aumento na concentração de LI encapsulado também aumenta a tendência para a degradação da membrana. Sabe-se que os radicais de oxigênio reagem com grupos terminais fracos dos polímeros (119). Possivelmente, no caso da SPEEK, o ataque do radical é ao grupo sulfônico. Assim, a adição de Zr-MOF puro acelera a degradação da membrana, pois esse material deve ser conectado a esses grupos terminais, enfraquecendo-o ainda mais. Isto pode ser confirmado pela análise de ângulo de contato e medidas de retenção de água na Figura 83: a adição de Zr-MOF puro aumenta a tendência de hidrofobicidade da membrana e logo seu grau de inchamento, tornando essa membrana compósita mais frágil e conseqüentemente levando à sua degradação. No entanto, o encapsulamento de LI no Zr-MOF confere proteção adicional a esses grupos terminais, reduzindo assim o

processo de decomposição. Este processo pode ser acelerado ou retardado, dependendo da quantidade de líquido iônico encapsulado, como mostrado nos resultados.

Para avaliar o efeito do encapsulamento de LI nas partículas do Zr-MOF sobre a condutividade das membranas, foram realizadas medidas de condutividade a 25 °C/100% UR e 80 °C/60% UR. Os resultados são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15: Condutividade protônica ( $\sigma$ ) das membranas compósitas SPEEK/MOF com diferentes quantidades de líquido iônico 25 °C/100% UR e 80 °C/60% UR.

Amostra	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	
	25 °C (100% UR)	80 °C (60% UR)
SMOF/BH2,5	88	109
SMOF/BH5	32	54
SMOF/BM2,5	64	83
SMOF/BM5	26	43
SMOF/TEA2,5	92	140
SMOF/TEA5	43	65

Conforme a Tabela 15, as condutividades de prótons de todas as membranas foram menores que a da membrana compósita SMOF7,5 (Tabela 14). Este resultado pode ser correlacionado com a diminuição da absorção de água da membrana quando o líquido iônico é encapsulado no Zr-MOF. As condutividades e as propriedades de absorção de água das membranas seguem a mesma ordem: SMOF7,5 > SMOF/TEA > SMOF/BH > SMOF/BM. Os resultados mostram que a quantidade ideal para o aumento da condutividade em ambas as temperaturas estudadas (25 e 80 °C) é de 2,5% em massa, para os três líquidos iônicos utilizados. Com o aumento para 5% em massa, todas as condutividades diminuem significativamente. Esta redução na mobilidade de prótons pode estar relacionada ao aumento das aglomerações de partículas (120). A membrana SMOF/TEA2,5 apresentou valores de condutividade maiores que as outras membranas modificadas com partículas de MOF/LI. Os valores de condutividade medidos a 80 °C são aproximadamente 111% maiores que a membrana SPEEK pura

(126 mS cm<sup>-1</sup>) na mesma temperatura; isto demonstra que o SMOF/TEA2,5 pode ser uma membrana promissora para utilização em células de combustível do tipo PEMFC.

#### 4.4 Conclusão Parcial

A estrutura UiO-66 (Zr-MOF) foi sintetizada e sua estrutura cristalina comprovada por DRX. A análise de condutividade das membranas fabricadas com a inserção de Zr-MOF mostra que a quantidade mais eficiente de Zr-MOF na membrana SPEEK é de 7,5% em massa. A membrana SMOF7,5 apresentou condutividade de 172 mS cm<sup>-1</sup> a 80 °C. Este valor é aproximadamente 136% maior que a membrana pura (S0), que chega a 126 mS cm<sup>-1</sup> na mesma temperatura. Com base nestes resultados, a membrana com 7,5% em massa de Zr-MOF foi escolhida para a adição de líquido iônico.

Os LIs BImH.HSO<sub>4</sub>, BMI.HSO<sub>4</sub> e TEA-PS.HSO<sub>4</sub> foram encapsulados nas quantidades de 2,5% em massa e 5% em massa pelo método de impregnação úmida. As partículas de Zr-MOF/LI foram caracterizadas por análises de DRX, BET e MEV-FEG, que confirmaram o encapsulamento dos líquidos iônicos nas partículas de Zr-MOF.

A membrana compósita com 2,5% em massa de líquido iônico TEA-PS.HSO<sub>4</sub> encapsulado no Zr-MOF (SMOF/TEA2,5) apresenta maior capacidade de retenção de água e o melhor resultado de condutividade de prótons entre as membranas SPEEK/MOF-LI estudadas. Os resultados da lixiviação demonstram que a membrana SMOF/TEA2,5 apresenta o menor grau de lixiviação, evidenciando que, quanto maior o cátion, maior a interação da LI com Zr-MOF e SPEEK.

## Conclusões Finais

No desenvolvimento desta tese, os objetivos foram a síntese e a utilização de materiais mesoporosos híbridos como suporte na polimerização de polifenilacetileno utilizando complexos de níquel e complexos de ródio e a síntese e utilização do material poroso metal-orgânico MOF UiO-66 em membranas contendo o polímero SPEEK/líquido iônico e avaliar as propriedades das membranas comparando-as com uma membrana SPEEK pura.

Os materiais porosos MCM-41 e MOF UiO-66 foram sintetizados com o objetivo de encapsular o polifenilacetileno e os líquidos iônicos, respectivamente, promovendo melhorias no material final obtido. Em ambas as aplicações, foram obtidos melhores resultados quando estes materiais porosos eram empregados. Vantagens como aumento na condutividade e estabilidade térmica foram evidenciadas nos resultados obtidos.

Os materiais híbridos  $MNi_1$ ,  $MNi_2$  e MS aqui propostos visavam uma alta taxa de conversão do monômero em polímero, cadeias poliméricas com massas molares apreciáveis e condutividades comparáveis às de materiais semicondutores.

Os polímeros obtidos com catalisadores de níquel apresentaram conversões de aproximadamente 80%, destacando-se que o tempo de reação foi um fator determinante para o aumento da taxa de conversão, com um máximo de 91%. O catalisador  $Ni_1$ , tanto em meio homogêneo quanto heterogêneo, foi o mais seletivo na obtenção de PPAs mais condutores, sendo o  $PPANi_1$  o que apresentou a maior condutividade ( $2,37 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ ) entre eles. Os catalisadores de níquel apresentaram bons resultados quando empregados nas reações catalíticas de polimerização do fenilacetileno, por serem catalisadores com baixo custo de síntese e preparo relativamente fácil, mostrando-se promissores em aplicações que visem a utilização de um polímero semicondutor.

O catalisador de ródio, nas reações homogêneas e heterogêneas, foi responsável por produzir polímeros com massas molares na ordem de 20000 Da e conversões de

100%. Nas reações em que foram utilizadas a razão [cocat]/[Rh] 100, foi possível a síntese de polímeros semicondutores na ordem de  $10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ .

O desenvolvimento do material híbrido sililado (MS) foi de grande importância para a obtenção de polímeros semicondutores, pois foi com o uso desse material que foi sintetizado o PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>, que apresentou a maior condutividade ( $8,13 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ ) dentre todas as rotas sintéticas e condições utilizadas. Além disso, o material híbrido foi responsável por diminuir o espaçamento entre bandas do polifenilacetileno. Os valores de  $E_g$  medidos para os polímeros PPARh<sub>1</sub><sup>5</sup> e PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> foram 2,13 eV e 1,83 eV respectivamente, indicando que a MCM-41 pode promover a formação de defeitos ou distorções locais na estrutura do polifenilacetileno.

O polímero PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>, por apresentar os melhores resultados, foi testado como eletrodo em um capacitor, para o qual se obtiveram resultados de elevada capacitância quando comparado com um capacitor equivalente utilizando a POMA, passando de 7,72 F/g para um capacitor que utilizava somente POMA para 60,89 F/g com o compósito POMA/PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup>. Além disso, o polímero PPAMSRh<sub>1</sub><sup>6</sup> conferiu elevada estabilidade do capacitor após 3000 ciclos de carga e descarga.

A incorporação do material poroso MOF UiO-66 (Zr-MOF) no polímero SPEEK revelaram que a condução de prótons na membrana compósito SPEEK/Zr-MOF foi aumentada quando comparada à membrana somente com o polímero SPEEK (S0). Além disso, o aumento da temperatura também provoca um aumento na condutividade protônica da membrana, chegando a  $172 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  quando se utilizou um teor de 7,5% em massa de Zr-MOF, mostrando que um aumento na concentração de Zr-MOF aumentou o número de sítios que formam as ligações de hidrogênio entre a SPEEK e o Zr-MOF. O decréscimo na condutividade para 10% de Zr-MOF pode estar associado à obstrução da rede da SPEEK.

As mudanças na superfície da membrana SPEEK/Zr-MOF foram investigadas através do ângulo de contato e medidas de inchamento, a fim de avaliar a influência da sua capacidade de retenção de água. A membrana SPEEK com 7,5% em massa de Zr-MOF (SMOF7,5) apresentou um ângulo de contato de  $43^\circ$ , indicando alta

hidrofilicidade, também observada no teste de inchamento a 80 °C. O baixo ângulo de contato e a alta capacidade de absorção de água podem ser atribuídos ao fato de que o Zr-MOF é um material poroso com pouca estabilidade em água em temperaturas elevadas. Por esse motivo, os três líquidos iônicos foram empregados e testados nas membranas e como resultado foram obtidos maiores ângulos de contato e baixa absorção de água.

Entre os três líquidos iônicos testados nas membranas SPEEK/Zr-MOF, a membrana compósita com 2,5% em massa de líquido iônico TEA-PS.HSO<sub>4</sub> encapsulado no Zr-MOF (SMOF/TEA2,5) apresentou uma maior capacidade de retenção de água e o melhor resultado de condutividade de prótons entre as membranas SPEEK/MOF-LI estudadas. Além disso, em testes de lixiviação, a membrana SMOF/TEA2,5 foi a que apresentou a menor perda de líquido iônico, evidenciando que, quanto maior o cátion do líquido iônico, maior a interação do líquido iônico com o Zr-MOF e a SPEEK.

Os resultados demonstraram que a modificação da membrana SPEEK com adição do líquido iônico TEA-PS.HSO<sub>4</sub> (2,5% em massa) encapsulado no Zr-MOF é promissora para aplicações em PEMFCs.

## Bibliografia

1. Gruber, A. S., Boiteux, G., Souza, R.F., Souza, M. O. *Polymer Bulletin*. 2002, Vol. 47, pp. 529-537.
2. Freire F., Quiñoá E., Riguera R. *Chem. Rev.* 2016, Vol. 116, p. 1242–1271.
3. Kivelson, S., Heeger, A. J. *Synth. Met.* 1988, Vol. 22, p. 371.
4. Lei, J., Cai, Z., Martin, C. R. *Synth. Met.* 1992, Vol. 46, p. 53.
5. Smitha, L. A. C., Romerb,F., Trudeauuc, M. L.,Maiord, R. M.S., Smithe, M. E., Hannab, J. B., Antonellia, D. M. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014, Vol. 194, pp. 52–59.
6. Shiotsuki, M., Sanda, F., Masuda, T. *Polym. Chem.* 2011, Vol. 2, pp. 1044-1058.
7. Motoshige, R., Mawatari, Y., Motoshige, A., Yoshida, Y., Sasaki, T., Yoshimizu, H., Suzuki, T., Tsujita, Y., Tabata, M. *Mutual. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2014, Vol. 52, p. 752–759.
8. Anis, S. F., Khalil, A., Singaravel, G., Hashaikeh, R. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016, Vol. 236, pp. 176-192.
9. Da'na, E. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017, Vol. 247, pp. 145-157.
10. Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-Castro, F. I., de Lira-Flores, J. A., & Hernández, S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, Vol. 79, pp. 709-729.
11. Selvam, T., Machoke, A., & Schwieger, W. *Applied Catalysis A: General*. 2012, Vol. 445, pp. 92-101.
12. Sun, L., Campbell, M. G., Dincă, M. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016, Vol. 55(11), pp. 3566-3579.

13. **Souza, M.O., Mendes, F.M.T., Souza, R.F., Santos, J., Caumo, L., Conz, V., Majolo, F., Barbosa, L.** *Studies in Surface Science and Catalysis*. 135, 2001, p. 274.
14. **Souza, M.O., Mendes, F.M.T., Santos, J., Souza, R.F.** *Microporous and Macroporous Materials*. 69, 2004, p. 217.
15. **Souza, M.O., Rodrigues, L.R., Pastore, H.O., Ruiz, J.A.C., Gengembre, L., Gauvin, R., Souza, R.F.** *Microporous and Mesoporous Materials*. 96, 2006, p. 109.
16. **Rodrigues, L.R.** Oligomerização de eteno catalisada pelo complexo Ni(MeCN)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Imobilizado nos suportes [Al]-MCM-41 e SiO<sub>2</sub>. [Dissertação (Mestrado em PPGQ/UFRGS)]. s.l. : UFRGS, 2206.
17. **Rossetto, E., Nicola, B. P., Souza, R. F., Gusmão, K. B.** *Applied Catalysis A General*. Vol. 502, pp. 221-229.
18. **Rossetto, E., NICOLA, B. P., DE SOUZA, R. F., BERNARDO-GUSMÃO, K., Pergher, S. B. C.** *Journal of Catalysis*. 2015, Vol. 323, pp. 45-54.
19. **Favero, C., Lima, D. W., De Souza, R. F., Bernardo-Gusmão, K.** *New Journal of Chemistry*. 2017, Vol. 41, pp. 2333-2339.
20. **Borba, K. M. N., de Souza, M. O., de Souza, R. F., Bernardo-Gusmão, K.** *Applied Catalysis. A, General*. 2017, Vol. 538, pp. 51-58.
21. **Ehlert, A. P. R., Carvalho, E. M., Thiele, D. e Favero, C., Valverde, I. V., Bernardo-Gusmão, K., Stieler, R., de Souza, R. F., Souza, M. O.** *Catalysis Today*. 2017, Vol. 296, pp. 272-276.
22. **Corma, A., Fornes, V., Pergher, S.B.C., Th, L.M.M., Buglass, J.G.** 396 *Nature*. 1998. p. 353.
23. **Pergher, S.B.C., Corma, A. e Fornes, V.** *Química Nova*. 2003. 26(6), pp. 795-802.
24. **ZSM-5.** [Online] Acessado em 31/7/2018. <http://www.zsm-5.cc>.

25. Mascarenhas, Artur J. S., Oliveira, Érica C. e Pastore, Heloíse O. *Química Nova na Escola*. especial, 2001, pp. 25-34.
26. Adam, F., Kueh, C.-W. *Applied Catalysis A: General*. 2015, Vol. 489, pp. 162–170.
27. Schwanke, A., dos Santos, A., Santos, A.G., Bieseki, L., Di Souza, L., Campos, P., Pergher, S. *Materiais Mesoporosos*. Natal : Ed. da UFRN, 2016.
28. Beck, J.S., Schmitt, K. D., Higgins, J. B., Schelenkert, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, Vol. 114, pp. 10834-10843.
29. Costa, M.B.G, Juárez, J.M., Martínez, M.L., Cussa, J., Anunziata, O. A. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012, Vol. 153, pp. 191–197.
30. Takamori, D. Y., Bizeto M. A., Fantini, M. C. A., Rubinger, C. P. L., Faez R., Martins, T. S. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019, Vol. 274, pp. 212–219.
31. Hu, Z., Liu, C., Wu, Y., Liu, R., He, Y., Luo, S. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*. 2011, Vol. 49, pp. 812-817.
32. Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., Hupp, J. T. *Chemical Society Reviews*. 2009, Vol. 38(5), pp. 1450-1459.
33. Queen, W. L., Hudson, M. R., Bloch, E. D., Mason, J. A., Gonzalez, M. I., Lee, J. S., Gygi, D., Howe, J. D., Lee, K., Darwish, T. A. *Chemical Science*. 2014, Vol. 5, pp. 4569-4581.
34. Qin, X., Huang, Y., Wang, K., Xu, T., Wang, e colaboradores. *Electrochimica Acta*. 2019, Vol. 297, pp. 805-813.
35. Du, W., Bai, Y. L., Xu, J., Zhao, H., Zhang, L., Li, X., Zhang, J. *Journal of Power Sources*. 2018, Vol. 402, pp. 281-295.
36. Liu, J., Thallapally, P. K., McGrail, B. P., Brown, D. R., Liu, J. *Chemical Society Reviews* . 2012, Vol. 41(6), pp. 2308-2322.

37. Mehtab, T., Yasin, G., Arif, M., Shakeel, M., Korai, R. M., Nadeem, M., ... Lu, X. *Journal of Energy Storage*. 2019, Vol. 21, pp. 632-646.
38. Wang, C., Liu, X., Chen, J. P., Li, K. *Scientific reports*. 2015, Vol. 5, p. 16613.
39. Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, Vol. 130 (42), pp. 13850-13855.
40. Yang, F., Li, W., Tang, B. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018, Vol. 733, pp. 8-14.
41. Ren, Y., Chia, G. H., Gao, Z. *Nano Today*. 2013, Vol. 8(6), pp. 577-597.
42. Gao, W., Chen, D., Quan, H., Zou, R., Wang, W., Luo, X., Guo, L. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017, Vol. 5(5), pp. 4144-4153.
43. Zhang, D., Jiangang M., Tian S. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2015, Vol. 798, pp. 341-346.
44. Svejda, S.A. e Brookhart, M. *Organometallics*. 1999, Vol. 18, p. 65.
45. He, F., Wang, D., Jiang, B., Zhang, Z., Cheng, Z., Fu, Z., Zhang, Q., Fan Z. *Inorganica Chimica Acta*. 2019, Vol. 486, pp. 704–710.
46. Feldman, J., Mclain, S. J., Parthasarathy, A., Marshall, W. J., Calabrese, J. C. e Arthur, S. D. *Organometallics*. 16, 1997, pp. 1514-1516.
47. Zhou, M., Huang, S., Weng, L., Sun, W. e Liu, D. *J. Organomet. Chem.* 2003, Vol. 665, pp. 237-245.
48. Shiotsuki, Masashi, Sanda, F. e Masuda, T. *Polym. Chem.* 2, 2011, pp. 1044-1058.
49. Onishi, N., Shiotsuki, M., Sanda, F., Masuda, T. *Macromolecules*. 42, 2009, pp. 4071–4076.

50. Xue, P., Sung, H. S. Y., Williams, I. D., Jia, G. *Journal of Organometallic Chemistry*. 691, 2006, pp. 1945-1953.
51. Jiménez, M. V., Pérez-Torrente, J. J., Bartolomé, M. I., Vispe, E., Lahoz, F. J., Oro, L. A. *Macromolecules*. 42, 2009, pp. 8146–8156.
52. Saeed, Irfan, Shiotsuki, Masashi e Masuda, Toshio. *Macromolecules*. 2006, Vol. 39, pp. 5347-5351.
53. M. shiotsuki, N. onishi, F. sanda and T. Masuda, *chem. lett.*, 2010, 244-245.
54. Trhlíková, O., Zedník, J. Balcar, H. Brus, J., Sedláček, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 378, 2013, pp. 57-66.
55. Callister Jr., W. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. s.l. : Wiley, 2001.
56. Grotthuss, C. J. D. *Ann. Chim.(Paris)*. 58, 1806, pp. 54-73.
57. Kreuer, K. D., Rabenau, A., & Weppner, W. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 21, 1982, Vol. 3, pp. 208-209.
58. Zuo, Z., Fu, Y., Manthiram, A. *Polymers*. 2012, Vol. 4(4), pp. 1627-1644.
59. Conselho Regional de Química - IV região. [Online] Acessado em 31/7/2018. [https://www.crq4.org.br/informativomat\\_714](https://www.crq4.org.br/informativomat_714).
60. Ito, T., Shirakawa, H., Ikeda, S. *J.Polym.Sci*. 1974, 12, pp. 11-20.
61. Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J. *J Chem Soc Chem Comm*. 1977, p. 579.
62. Freire F., Quiñoá E., Riguera R. Supramolecular Assemblies from Poly(phenylacetylene)s. *Chem. Rev*. 2016, Vol. 116, p. 1242–1271.
63. Suslov, D. S., Pakhomova, M. V., Bykov, M. V., Ushakov I. A., Tkach, I.A. . 2019, Vol. 119, pp. 16-21.

64. **Huang, B., Wang, X., Fang, H., Jiang, S., Hou, H.** *Materials Letters*. 2019, Vol. 234, pp. 354-356.
65. **Shi, Y., Eze, C., Xiong, B., He, W., Zhang, H., Lim, T. M., Zhao, J.** *Applied Energy*. 2019, Vol. 238, pp. 202-224.
66. **Sahin, A.** *Electrochimica Acta*. 2018, Vol. 271, pp. 127-136.
67. **Li, Y., Zhang, M., Wang, X., Li, Z., Zhao, L.** *Electrochimica Acta*. 2016, Vol. 222, pp. 1308-1315.
68. **Xin, Q., Liu, T., Li, Z., Wang, S., Li, Y., Li, Z., Wu, H.** *Journal of Membrane Science*. 2015, Vol. 488, pp. 67-78.
69. **Anahidzade, N., Abdolmaleki, A., Dinari, M., Tadavani, K. F., & Zhiani, M.** *Journal of Membrane Science*. 2018, Vol. 565, pp. 281-292.
70. **Kitagawa, H.** *Nature chemistry*. 2009, Vol. 1(9), p. 689.
71. **Zhang, B., Cao, Y., Li, Z., Wu, H., Yin, Y., Cao, L., Jiang, Z.** *Electrochimica Acta*. 2017, Vol. 240, pp. 186-194.
72. **Li, Z., He, G., Zhao, Y., Cao, Y., Wu, H., Li, Y., Jiang, Z.** *Journal of Power Sources*. 2014, Vol. 262, pp. 372-379.
73. **Budzelaar, P. H. M., R., De Gelder e Gal, A.W.** *Organomet.* 17, 1998, p. 4121.
74. **Hatthaway, B. F. e Holah, D. G.** *J. Chem. Soc.* 122, 1962, p. 2444.
75. **Rossetto, E., Caovilla, M., Thiele, D., Souza, R. F., Gusmão, K. B.** *Applied Catalysis A: General*. 2013, Vol. 454, pp. 152– 159.
76. **Cerveau G., Chappellet S., Corriu R.J.P., Dabiens B.** *Journal of Organometallic Chemistry*. 2001, Vol. 626, pp. 92–99.
77. **Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B.** *Química Orgânica*. s.l. : LTC, 2006. Vol. 2.

78. **Jensen J. F., Svendsen B. Y., la Cour T. V., Pedersen H. L., M. Johannsen. J. AM. CHEM. SOC.** 2002, Vol. 124.
79. **Santos, J. H. Z., Fisch, A. G., Cardozo, N. S. M., Secchi, A. R. Quim. Nova.** 2008, Vol. 31, pp. 1199-1207.
80. **Zang, Y., Aoki, T., Kaneko, T., Teraguchi, M., Miao F. Polymer.** 2018, Vol. 156, pp. 66-70.
81. **Sakurai, S., Okoshi, K., Kumaki, J., Yashima, E. Journal of American Chemical Society.** 128, 2006, p. 5650–5651.
82. **Deng, J., Chen, B., Luo, X., Yang, W. Macromolecules.** 42, 2009, pp. 933-938.
83. **Watanabe, K., Akagi, K. Science and Technology of Advanced Materials.** 15, 2014, p. 044203.
84. **Zhang, X. A., Zhao, H., Gao, Y., Tong, J., Shan, L., Chen, Y.,. Polymer.** 51, 2011, p. 5290–5301.
85. **Otsuka, M. Powder Technol.** 141, 2004, pp. 244-250.
86. **Yi, S., Zhao, F., Yue, X., Wang, D., Lin, Y. New J. Chem.** 39, 2015, pp. 6659–6666.
87. **Ogale, K., Wilson, M.L., Ehrlich, P. Polymer.** 4, 1987, Vol. 28, pp. 587-592.
88. **Sohrabnezhad, S., Rajabi, S. K. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** 1, 2018, pp. 86-93.
89. **Mattoso, L. H. C., MacDiarmid, A.G., Epstein, A. J. Synthetic metals.** 1994, Vol. 68, pp. 1-11.
90. **Christinelli, W. A., Gonçalves, R., Pereira, E. C. Journal of Power Sources.** 2016, Vol. 303, pp. 73-80.

91. Profeti, D., Profeti, L. P. R., Olivi, P. *Materials Chemistry and Physics*. 2018, Vol. 213, pp. 96-101.
92. Christinelli, W. A., Trindade, L. G., Trench, A. B., Quintans, C. S., Paranhos, C. M., Pereira, E. C. *Energy*. 141, 2017, pp. 1829-1835.
93. Balducci, A., Dugas, R., Taberna, P.L., Simon, P., Plée, D., Mastragostino, M. *Journal of Power Sources*. 2007, Vol. 165, pp. 922-937.
94. da Trindade, L. G., Pereira, E. C. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2017, Vol. 17, pp. 2369-2376.
95. Liang, Y., Gong, C., Qi, Z., Li, H., Wu, Z., Zhang, Y., Li, Y. *Journal of Power Sources*. 2015, Vol. 286, pp. 86-94.
96. Fiegenbaum, F., de Souza, M. O., Becker, M. R., Martini, E. M., & de Souza, R. F. *Journal of Power Sources*. 2015, Vol. 280, pp. 12-17.
97. Zanchet, L., da Trindade, L. G., Lima, D. W., Bariviera, W., Trombetta, F., de Souza, M. O., & Martini, E. M. A. *Ionics*. 2018, pp. 1-10.
98. Niknam, K., & Damya, M. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2009, Vol. 56, pp. 659-665.
99. Kinik, F. P., Uzun, A., & Keskin, S. *ChemSusChem*. 2017, Vol. 10(14), pp. 2842-2863.
100. Gutierrez-Pardo, A., Ramírez-Rico, J., Cabezas-Rodríguez, R., & Martínez-Fernández, J. *Journal of Power Sources*. 2015, Vol. 278, pp. 18-26.
101. Park, S., & Kim, H., 163(10), A2293-A. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016, Vol. 163(10), pp. A2293-A2298.
102. Ding, J., Yang, Z., He, C., Tong, X., Li, H., Niu, X. Zhang, H. *J. Colloid Interface Sci*. 497, 2017, pp. 126-133.

103. **Luan, Y., Qi, Y., Jin, Z., Peng, X., Gao, H., Wang, G.** *RSC Adv.* 2015, Vol. 5, pp. 19273-19278.
104. **Rowshanzamir, S., Peighambaroust, S. J., Parnian, M. J., Amirkhanlou, G. R., Rahnavard, A.** *International Journal of Hydrogen Energy.* 2015, Vol. 40(1), pp. 549-560.
105. **Li, Z., He, G., Zhao, Y., Cao, Y., Wu, H., Li, Y., Jiang, Z.** *Journal of Power Sources.* 2014, Vol. 262, pp. 372-379.
106. **Mousavi, S. A.** *International Journal of Hydrogen Energy.* 2016, Vol. 41(1), pp. 476-482.
107. **Valenzano, L., Civalleri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M. H., Jakobsen, S., Lamberti, C.** *Chemistry of Materials.* 2011, Vol. 23(7), pp. 1700-1718.
108. **Xi, J., Li, Z., Yu, L., Yin, B., Wang, L., Liu, L., Chen, L.** *Journal of Power Sources.* 2015, Vol. 285, pp. 195-204.
109. **Al Lafi, A. G.** *Journal of Applied Polymer Science.* 2015, Vol. 132(2).
110. **Han, Y., Liu, M., Li, K., Zuo, Y., Wei, Y., Xu, S. & Guo, X.** *CrystEngComm.* 2015, Vol. 17(33), pp. 6434-6440.
111. **Liu, S., Xie, C., Yu, S., Liu, F.** *Catalysis Communications.* 2008, Vol. 9(10), pp. 2030-2034.
112. **Zhang, W., Xu, K., Zhang, Q., Liu, D., Wu, S., Verpoort, F., Song, X. M.** *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2010, Vol. 49(22), pp. 11760-11763.
113. **Ferreira, A. F., Simões, P. N., & Ferreira, A. G.** *The Journal of Chemical Thermodynamics.* 2012, Vol. 45(1), pp. 16-27.
114. **Shang, D., Zhang, X., Zeng, S., Jiang, K., Gao, H., Dong, H., Zhang, S.** *Green Chemistry.* 2017, Vol. 19(4), pp. 937-945.

115. **Cullity, B. D., Stock S. R.** *Elements of X-ray diffraction*. s.l. : Upper Saddler River: Prentice Hal, 2001.
116. **Ahmadian-Alam, L., & Mahdavi, H.** *Renewable energy*. 2018, Vol. 126, pp. 630-63.
117. **Yaroslavtsev, A. B., Yampolskii, Y. P.** *Mendeleev Communications*. 2014, Vol. 24, pp. 319-326.
118. **Mittal, V. O., Kunz, H. R., Fenton, J. M.** *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2006, Vol. 9(6), pp. A299-A302.
119. **Ragon, F., Horcajada, P., Chevreau, H., Hwang, Y. K., Lee, U. H., Miller, S. R., Serre, C.** *Inorganic chemistry*. 2014, Vol. 53(5), pp. 2491-2500.
120. **Chun, J. H., Kim, S. G., Lee, J. Y., Hyeon, D. H., Chun, B. H., Kim, S. H., Park, K. T.** *Renewable energy*. 2013, Vol. 51, pp. 22-28.