



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS  
CAMPUS CENTRAL – SEDE: ANÁPOLIS-CET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTU SENSU EM CIÊNCIAS  
MOLECULARES

ADÃO MACHADO LIMA

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE ÁCIDOS  
MONO E DICARBOXÍLICO COM A BASE ESMERALDINA**

Anápolis

2020

ADÃO MACHADO LIMA

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE ÁCIDOS  
MONO E DICARBOXÍLICO COM A BASE ESMERALDINA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

**Área de concentração:** Química

**Orientador:** Prof. Dr. José Divino dos Santos

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Olacir Alves Araújo

Anápolis

2020

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

LAD24 Lima, Adão Machado  
5e Estudo Teórico da Interação de Ácidos Mono e  
Dicarboxílicos com a Base Esmeraldina / Adão Machado  
Lima; orientador José Divino dos Santos; co-orientador  
Olacir Alves de Araújo . -- Anápolis, 2020.  
141 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação  
Mestrado Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus  
Central - Sede: Anápolis - CET, Universidade Estadual  
de Goiás, 2020.

1. Base Esmeraldina. 2. Sal Esmeraldina. 3.  
Polianilina. 4. Ácidos. 5. Protonação. I. dos Santos,  
José Divino , orient. II. de Araújo , Olacir Alves ,  
co-orient. III. Título.

# ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE ÁCIDOS MONO E DICARBOXÍLICO COM A BASE ESMERALDINA

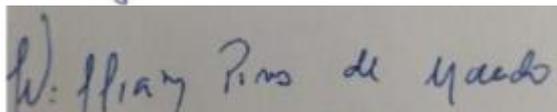
ADÃO MACHADO LIMA

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Câmpus Central - Sede: Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 10/12/2020 por:



Prof. Dr. José Divino dos Santos (Orientador/UEG)



Prof. Dr. William Pires de Macedo (UEG)



Prof. Dr. Valmir Jacinto da Silva (UEG)

**Dedico este trabalho aos meus Pais, José da Silva Lima e Jacinta da Silva Machado, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando em todas as minhas decisões. A eles meu eterno amor.**

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, prof. Dr. José Divino dos Santos, pelas inúmeras horas de ensinamentos, paciência, incentivo e por acreditar em minha capacidade. Sinto-me privilegiado.

Ao prof. Dr. Olacir Alves Araújo, meu co-orientador, por ser o mentor da ideia e pela sua competência.

A Weberson Dias, pela presença, confiança e por sempre ter me dado força e coragem para seguir nessa caminhada.

Aos meus pais, principalmente a minha mãe Jacinta da Silva Machado, por sempre me apoiar nas minhas escolhas.

À toda família do CEPMG- João Augusto Perillo e do Colégio Profº Manuel Caiado pela força e amparo.

À UEG, por me proporcionar seguir na âmbito da pesquisa acadêmica e fazer parte da minha capacitação profissional.

RESUMO: Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades menores denominadas meros. Já, a polianilina (PAni) é um polímero condutor que apresenta potencial de aplicação tecnológica em novos dispositivos eletrônicos. Essa, torna-se eletricamente condutora por meio de dopagem com ácidos orgânicos ou inorgânicos em reações de oxiredução. A forma eletricamente condutora também é conhecida como Sal Esmeraldina. Por meio do estudo, foi possível analisar que a Base Esmeraldina, tem como forma condutora, a qual pode ser obtida por meio de protonação isolante. Também, observou-se que os ácidos orgânicos dopantes influenciam nas propriedades da polianilina como condutividade elétrica, cristalinidade, morfologia das partículas e solubilidade. Destarte, por meio da modelagem molecular elaborou-se a protonação da Base Esmeraldina do tipo tetrâmero, octômero e dodecâmero interagindo com ácidos orgânicos butírico, caproico, succínico e adípico. A princípio, observou-se os orbitais de fronteiras dos modelos de Esmeraldina(BE)-Esmeraldina (BE) e Esmeraldina(BE)-Ácidos com suas respectivas unidades de repetição. Em seguida, foram calculados o módulo  $|HOMO-LUMO|$ , com intuito de analisar as naturezas de condutividade de cada modelo. Observou-se que as interação dos diferentes tipos de Base Esmeraldinas apresentaram *gap* 5,0 eV caracterizando como material isolante. Depois, foram otimizados os diferentes modelos de Base Esmeraldinas dopadas com ácidos mono e dicarboxílicos em meio aquoso com variação de energia de interação molecular dos clusters foram em média -0,67 eV. Assim, os resultados mostraram que a formação do Sal Esmeraldina ocorre somente em meio aquoso na região imina. O estudo possibilitou também verificar, que um modelo de Esmeraldina (BE) quando dopada com ácidos mono e dicarboxílico ocorre em formação de Sal Esmeraldina conforme o aumento da cadeia do polímero, e, quando dois modelos de Bases Esmeraldinas paralelas foram dopados com ácidos succínico e adípico ocorreu a transferência somente de um hidrogênio ácido dos grupos (COOH) para um dos modelos de Esmeraldina (BE), cuja a transferência de cargas ocorreram com valores entre 0,33 á 0,75 varia conforme o pKa do ácido. Dados o exposto, em toda pesquisa foram utilizados os métodos em mecânica quântica, semiempírico PM6 e *ab initio* B3LYP com a função 6-311G e 3-21G, para se obterem os resultados expostos.

PALAVRAS-CHAVE: Base Esmeraldina. Sal Esmeraldina. Polianilina. Ácidos. Protonação.

**ABSTRACT:** Polymers are macromolecules formed from smaller units called mere. Polyaniline (PAni), on the other hand, is a conductive polymer that has the potential for technological application in new electronic devices. This becomes electrically conductive through doping with organic or inorganic acids in oxireduction reactions. The electrically conductive form is also known as Sal Esmeraldina. Through the study, it was possible to analyze that the Esmeraldina Base has a conductive form, which can be obtained through insulating protonation. Also, it was observed that doping organic acids influence the properties of polyaniline such as electrical conductivity, crystallinity, particle morphology and solubility. Thus, through molecular modeling, the emerald base protonation of the tetramer, octomer and dodecamer type was elaborated, interacting with butyric, caproic, succinium and adipic acids. At first, the boundary orbitals of the Esmeraldina (BE) - Esmeraldina (BE) and Esmeraldina (BE) -Acids models were observed with their respective repetition units. Then, the module | HOMO-LUMO | was calculated in order to analyze the conductivity natures of each model. It was observed that the interactions of the different types of Esmeraldinas Base presented a gap of 5.0 eV characterizing as isoalting material. Then, the different models of Esmeraldinas Base doped with mono and dicarboxylic acids in aqueous medium were optimized with variation of energy of molecular interaction of the clusters were on average -0.67 eV. Thus, the results showed that the formation of Sal Esmeraldina occurs only in aqueous medium in the imine region. The study also made it possible to verify that a model of Esmeraldina (BE) when doped with mono and dicarboxylic acids occurs in the formation of Emerald Salt according to the increase in the polymer chain, and when two models of parallel Emerald Bases were doped with succinic acids and adipic occurred the transfer of only one acid hydrogen from the groups (COOH) to one of the Esmeraldina models (BE), whose charge transfer occurred with values between 0.33 to 0.75 varies according to the acid's pKa. Given the above, in all research the methods in quantum mechanics, semiempiric PM6 and ab initio B3LYP with the function 6-311G and 3-21G were used, to obtain the exposed results.

**KEYWORDS:** Emerald Base. Emerald salt. Polyaniline. Acids. Protonation.

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA: Ácido adípico;  
ADBS: ácido dodecilbenzeno sulfônico;  
AM1: Modelo de Austin;  
Atc: Número de átomos de carbonos;  
AB: Ácido butírico;  
BE: Base esmeraldina;  
B3LYP: Becker, three-parameter, Lee-Yang-Parr;  
BV: Banda de Valência;  
AC: Ácido caproico;  
CCET: Campus Central – Sede: Anápolis - CET ;  
DFT: Teoria do funcional de densidade;  
Eg: Energia de intervalo de banda  
EPB: Base pernigranilina;  
HOMO: Orbital molecular ocupado de maior energia (Highest Occupied Molecular Orbital);  
Gaussian: Gaussian Electronic Structure Program;  
LUMO: Orbital molecular vazio de menor energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital);  
MOPAC: Molecular Orbital PACkage;  
PAni: polianilina;  
PAni:(ADBS): Polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico.  
PIC's: Polímeros Intrinsecamente Condutores;  
PM6: Método de Padronização 6;  
PM7: Método de Padronização 7;  
RM1: Método de Parametrização semiempírico;  
SE: Sal esmeraldina

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1:	Representação da estrutura de uma cadeia polimérica poli acetileno com ligações duplas alternados.....	25
Figura 2:	Representações das estruturas de alguns polímeros condutores.....	26
Figura 3:	Representação de bandas para dois comportamentos elétricos. Da esquerda para a direita: isolante e semicondutor.....	27
Figura 4:	Representação da estrutura geral da Polianilina.....	27
Figura 5:	Representações das estruturas dos estados de oxidação da Polianilina.....	28
Figura 6:	Representação do grupo amina e imina na Polianilina.....	29
Figura 7:	Representação mecanismo de polimerização da Polianilina.....	31
Figura 8:	Representação estrutural da Base Esmeraldina (BE).....	32
Figura 9:	Representação estrutural da Base Esmeraldina interagindo com uma molécula de água: (a) interação de uma molécula de água na região amina; (b) interação de uma molécula de água na região imina.....	33
Figura 10:	Representação estrutural do Sal Esmeraldina.....	34
Figura 11:	Representação da estrutura do ácido butírico.....	40
Figura 12:	Representação da estrutura do ácido succínico.....	41
Figura 13:	Representação da estrutura do ácido capróico.....	43
Figura 14:	Representação da estrutura do ácido adípico.....	44
Figura 15:	Representação esquemática da organização dos procedimentos.....	48
Figura 16:	Representação esquemática da organização dos <i>clusters</i> .....	54
Figura 17:	Representações dos modelos de Bases Esmeraldinas. (a) BE com 1 unidade de repetição Tetrâmero. (b) BE com 2 unidades de repetições Octâmero. (c) BE com 3 unidades de repetições Dodecâmero. Carbono (marrom); nitrogênio (cinza) e hidrogênio (branco).....	56
Figura 18:	Representações dos modelos dos ácidos. (a) ácido butírico. (b) ácido succínico. (c) ácido capróico. (d) ácido adípico, com suas	

	respectivas ângulos de ligação/torção. Carbono (marrom); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	57
Figura 19:	Representações das posições das moléculas de águas em formato de um cubo. (a) representação das moléculas de águas em forma de cubo. (b) Posição inicial das moléculas de águas solvatando o ácido butanóico. Carbono (marrom); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	58
Figura 20:	Representação dos orbitais HOMO e LUMO (a) Homo tetrâmero (b) LUMO tetrâmero usando a DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	66
Figura 21:	Representação dos orbitais HOMO e LUMO (a) Homo octômero (b) LUMO octômero usando a DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	67
Figura 22:	Representação dos orbitais HOMO e LUMO (a) Homo dodecâmero (b) LUMO dodecâmero usando a DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	68
Figura 23:	Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AB. (b) LUMO-tetrâmero-AB. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	70
Figura 24:	Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AC. (b) LUMO-tetrâmero-AC. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	71
Figura 25:	Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-octômero-AB. (b) LUMO-octômero-AB. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	72
Figura 26:	Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-octômero-AC. (b) LUMO-octômero-AC. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono	

	(cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	73
Figura 27:	Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-dodecâmero-AB. (b) LUMO-dodecâmero-AB. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	74
Figura 28:	Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-dodecâmero-AC. (b) LUMO-dodecâmero-AC. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	75
Figura 29:	Representações dos orbitais HOMO. (a) HOMO-tetrâmero-AB. (b) LUMO- tetrâmero-AB. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	78
Figura 30:	Representações dos orbitais HOMO. (a) HOMO-tetrâmero-AC. (b) LUMO- tetrâmero-AC. DFT/6-311G.....	79
Figura 31:	Representações dos orbitais HOMO. (a) HOMO-octômero-AC. (b) LUMO- octômero-AC. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	80
Figura 32:	Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AS. (b) LUMO-tetrâmero-AS. PM6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	82
Figura 33:	Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AA. (b) LUMO-tetrâmero-AA. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	83
Figura 34:	Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-octômero-AS. (b) LUMO-octômero-AS. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	84
Figura 35:	Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-dodecâmero-AA. (b) LUMO-dodecâmero-AA. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	85

- Figura 36: Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-deodecâmero-AS. (b) LUMO-dodecâmero-AS. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....86
- Figura 37: Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-dodecâmero-AA. (b) LUMO-dodecâmero-AA. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....87
- Figura 38: Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AS. (b) LUMO- tetrâmero-AS. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....89
- Figura 39: Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AS. (b) LUMO- tetrâmero-AS. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....90
- Figura 40: Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-octômero-AS. (b) LUMO- octômero-AS. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....91
- Figura 41: Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-octômero-AA. (b) LUMO- octômero-AA. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....92
- Figura 42: Representações das etapas de formação de SE a partir do tetrâmero e do ácido butírico: (a), (b) e (c), usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....94
- Figura 43: Representação das etapas de formação de SE a partir do tetrâmero e do ácido capróico: (a), (b) e (c), usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....95
- Figura 44: Representações das formações de SE a partir do octâmero e do ácido butírico: (a), (b) e (c), usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....97

- Figura 45: Representações das formações de SE a partir do octâmero e do ácido capróico: (a), (b) e (c), usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....98
- Figura 46: Gráficos das  $\Delta E$  das formações de Esmeraldinas (SE). (I) SE tetrâmero dopada com AB, (II) SE tetrâmero dopada com AC. (III) SE octômero dopadas AB e (IV) SE octômero dopadas com AA..... 100
- Figura 47: Representação da formação do SE: (a), (b) e (c) Formação do SE tetrâmero dopado AS. Usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)..... 103
- Figura 48: Representação da formação SE: (a), (b) e (c) Formação de SE tetrâmero dopado AA. Usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)..... 104
- Figura 49: Representação da formação do SE: (a), (b) e (c) Formação do SE octômero dopado AS. Usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)..... 106
- Figura 50: Representação da Formação SE: (a), (b) e (c) Formação do SE octômero dopado AA. Usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)..... 107
- Figura 51: Gráficos das  $\Delta E$  de Formação SE. (I) SE formado por tetrâmero dopada com AS. (II) SE formado por tetrâmero dopada com AA. (III) SE formado por octômero dopadas AS e (IV) SE formada por octômero dopadas com AA..... 109
- Figura 52: Representação da formação do SE: (a), (b) e (c) Formação de SE tetrâmero dopado com AS. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)..... 112

Figura 53:	Representação da formação do SE: (a), (b) e (c) Formação de SE tetrâmero dopado AB. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	113
Figura 54:	Gráficos das $\Delta E$ da formação SE. (I) SE tetrâmeros dopada com AB, (II) SE tetrâmero dopada com AC.....	115
Figura 54:	Representação da formação SE: (a), (b) e (c) Formação de SE tetrâmero dopada com AS. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	118
Figura 56:	Representação da formação SE: (a), (b) e (c) Formação de SE tetrâmero dopada com AA. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	119
Figura 57:	Representação da formação SE: (a), (b) e (c) Formação de SE octômero dopada com AS. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	120
Figura 58:	Representação da formação do SE: (a), (b) e (c) Formação de SE octômero dopado com AA. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	122
Figura 59:	Gráficos das $\Delta E$ da formação de SE. (I) SE tetrâmero dopada com AS, (II) SE tetrâmero dopada com AA. (III) SE octêmro dopadas AS e (IV) SE octômero dopadas com AA.....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Característica do ácido butírico- AB.....	40
Tabela 2 – Característica do ácido succínico- AS.....	42
Tabela 3 – Característica do ácido caproico- AC.....	43
Tabela 4 – Característica do ácido adípico – AA.....	45
Tabela 5 – Representações dos códigos dos comandos para as Bases Esmeraldinas.....	50
Tabela 6 – Representações dos códigos dos comandos para os ácidos.....	50
Tabela 7 – Representações dos códigos de comandos para as moléculas de água.....	51
Tabela 8 – Representações dos códigos semiempíricos, multiplicidades e cargas.....	51
Tabela 9 – Representações dos códigos ab <i>initios</i> , multiplicidades e cargas.....	52
Tabela 10 – Resultados das funções das bases utilizadas nas formações dos íons $H_3O^+$ usando os seguintes ácidos: metanóico, etanóico, cloro-metanóico, dicloro-etanóico e tricloro-metanóico.....	63
Tabela 11 - Valores dos <i>gaps</i> dos modelos de Esmeraldinas (EB) e suas respectivas localizações dos orbitais HOMO e LUMO. Usou-se o método a DFT.....	76
Tabela 12 - Valores dos <i>gaps</i> dos modelos de Esmeraldinas (EB) e suas respectivas localizações dos orbitais HOMO e LUMO. Usou-se o método a DFT.....	77
Tabela 13 - Valores dos <i>gaps</i> dos modelos de Esmeraldinas (EB) e suas respectivas localizações dos orbitais HOMO e LUMO. Usou-se o método a DFT.....	77
Tabela 14 - Valores dos <i>gaps</i> dos modelos de Esmeraldinas (EB) e suas respectivas localizações dos orbitais HOMO e LUMO. Usou-se o método a DFT.....	81

Tabela 15 - Valores dos <i>gaps</i> dos modelos de Esmeraldinas (EB) e suas respectivas localizações dos orbitais HOMO e LUMO. Usou-se o método a DFT.....	88
Tabela 16 - Valores das variações de energias, transferências de cargas e variações de energias das estruturas dopadas por meio do método a DFT.....	98
Tabela 17 - Atribuições dos picos das formações dos Sais de Esmeraldinas, com um, dois e três unidades de repetições. (I) SE com uma unidade de repetição dopada AB. (II) SE com uma unidade de repetição dopada AC. (III) SE dopada AB com três unidades de repetições. (IV) SE dopada AC com três unidades de repetições.....	101
Tabela 18 - Valores das variações de energia, transferências de cargas e variações de energias das estruturas dopadas por meio do método a DFT.....	108
Tabela 19 - Atribuições dos picos das formações dos Sais de Esmeraldinas, com uma e duas unidades de repetições. (I) SE com uma unidade de repetição dopado AS. (II) SE com uma unidade de repetição dopado AA. (III) SE dopado AS com duas unidades de repetições. (IV) SE dapado AA com duas unidades de repetições.....	110
Tabela 20 - Valores das variações de energia, transferêncuas de carga e variações de energias das estruturas dopadas por meio do método a DFT.....	114
Tabela 21 - Atribuições dos picos das formações dos Sais de Esmeraldinas, com uma e duas unidades de repetições. (I) SE com uma unidade de repetição AB. (II) SE com uma unidade de repetição com AB.....	116
Tabela 22 - Valores das variações de energias, transferências de cargas e variações de energia das estruturas dopadas por meio do método a DFT.....	123
Tabela 23 - Atribuições dos picos das formações dos Sais de Esmeraldinas, com uma e duas unidades de repetições. (I) SE com uma unidade de repetição dopada AS. (II) SE com uma unidade de repetição doapada AA. (III) SE dopada AS com duas unidades de repetições. (IV) SE dopada AA com duas unidades de repetições.....	125

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1 Polímero.....	23
2.2 Polímero Condutores .....	24
2.3. Estrutura Química da Polianilina .....	27
2.3.1 Polianilina .....	29
2.3.2 Síntese da Polianilina.....	30
2.4 Base Esmeraldina(EB) .....	32
2.5 Sal Esmeraldina (ES).....	33
2.6 Teoria do Funcional de Densidade Métodos ab-initio DFT.....	34
2.7 Método de Padronização PM6 .....	36
2.8 Método de Padronização PM7 .....	37
2.9 Modelo de Austin- AM1 .....	37
2.10 Método RM1.....	38
2.11 Dopagem da PANi com ácidos orgânicos .....	38
2.12 Ácido Butanoico ou Butírico-AB .....	39
2.13 Ácido butanodióico ou Succínico-AS.....	41
2.14 Ácido Hexanóico ou Caproico-AC .....	42
2.15 Ácido Hexanodióico ou Adípico (AA).....	44
3 OBJETIVOS .....	46
3.1 Objetivo Geral .....	46
3.2 Objetivos Específicos .....	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 DESENVOLVIMENTO DAS ESTRUTURAS EM MODELAGEM MOLECULAR.....	47

4.1.1. Modelo do Algoritmo desenvolvido para gerar as estruturas moleculares .....	49
4.1.2 Construções dos tipos de Modelos de Esmeraldinas (BE).....	55
4.1.3 Construções dos tipos de modelos de Ácidos .....	57
4.1.4 Construções dos modelos de água .....	58
4.2. CÁLCULOS TEÓRICOS .....	59
4.2.1 OTIMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS.....	59
4.2.2 Variação de Energia .....	59
4.2.3 Transferências de cargas .....	60
4.2.4  HOMO-LUMO  .....	60
$gap =  E_{HOMO} - E_{LUMO} $ .....	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1 Avaliação das Funções de Onda.....	61
5.2 Estudo das Interações entre Estruturas da Base Esmeraldina e os Ácidos Carboxílicos.....	65
5.2.1 Resultados das Interações entre Modelos da Base Esmeraldina .....	65
5.2.2 Interações moleculares entres estruturas da Base Esmeraldina.....	65
5.2.3 Interações moleculares das Bases Esmeraldinas e ácidos monocarboxílicos .....	69
5.2.4 Interações moleculares entres duas moléculas de Base Esmeraldina paralelas e estruturas de Ácidos Monocarboxílicos .....	76
5.2.5 Interações moleculares entre uma estrutura de Bases Esmeraldinas e uma estrutura de Ácidos Dicarboxílicos. ....	80
5.2.6 Interações moleculares entre duas estruturas de Bases Esmeraldinas paralelas e uma estrutura de Ácidos Dicarboxílicos .....	88
6. FORMAÇÃO DE SAL ESMERALDINA (SE) .....	93
6.1 ETAPAS DAS ANÁLISES DAS FORMAÇÕES DE SAIS ESMERALDINAS (SE) .....	93

6.1.1	Formações de sal esmeraldina entre tetrâmero e octômero dopados com Ácido Monocarboxílico. ....	93
6.1.2	Formações de sal esmeraldina a partir de tetrâmero e octômero dopados com Ácidos dicarboxílicos. ....	102
6.1.3	Formações de sal esmeraldina a partir da interação entre duas estruturas de BE (tetrâmero) dopados com Ácidos Monocarboxílicos.....	111
6.1.4	Formações de sais esmeraldinas entre estruturas duas unidades de tetrâmero e octômero dopados com Ácido dicarboxílico. ....	116
7	CONCLUSÃO.....	126
8	REFERÊNCIAS.....	128
	ANEXOS .....	134

## 1 INTRODUÇÃO

É de conhecimento geral que a humanidade passou pelos períodos da Idade da Pedra (paleolítico e neolítico), Idade dos Metais, como (cobre, bronze e ferro), e hoje, experimenta a Idade do Plástico. Isso deve-se, pelo fato de que no presente século, a humanidade vem utilizando demasiadamente diversos materiais plásticos, que, podem ser considerados comuns, no entanto, funcionais para o ser humano.

É de fundamental importância dizer que os plásticos são materiais formados por polímeros, ou seja, eles são qualificados como uma classe específica de macromoléculas constituídas por unidades repetitivas menores, os meros (BOWER, 2002). Os Polímeros em geral podem ser classificados em diversas categorias, como por exemplo, em naturais e sintéticos, onde dentre a classe dos naturais podem ser citados as proteínas, polissacarídeos, gomas e resinas. Dentre a classe dos sintéticos, destacam-se os polímeros, termoplásticos, termofixos e condutores.

Dessa forma, os polímeros condutores formam uma classe de polímeros derivados dos polímeros isolantes (KOHL *et al.*, 2016). Salienta-se que a característica específica de formação dos polímeros condutores é que há uma cadeia principal contendo ligações simples e duplas alternadas, ou conjugadas (MEDEIRAS, *et al.*, 2012), capazes de conduzir elétrons em suas estruturas (MASHAT, 2012). As suas principais aplicações baseiam-se na constituição de baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, janelas inteligentes e emissores de luz (FILHO, *et al.*, 2015).

Toma-se conhecimento de que a polianilina é considerada um polímero muito estudado e pesquisado nos últimos anos. Segundo Junior e Paiva (2011, p. 34) a polianilina (PAni) tem atraído a atenção de diversos pesquisadores, especialmente daqueles dedicados à ciências dos materiais, que desenvolvem pesquisas com intuito de compreender suas propriedades. Isto pode ser explicado, pelo fato da PAni apresentar boa estabilidade química, facilidade de síntese e boa condutividade elétrica (SAOUDI, AJJEL e ZAIDI, 2016).

Os métodos de síntese da PANi podem ser realizados por meio de oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido (DAL TAMIR, *et al.*, 2000).

Existem três estados de oxidação frequentemente mais estudados da Pani, sendo: Leucoesmeraldina, Pernigranilina e Esmeraldina. De acordo com Jasmina (2011, p. 3772) a Base Esmeraldina na forma protonada, pode ser classificada como uma condutora de eletricidade. Uma característica própria da Base Esmeraldina é que ela é constituída de nitrogênio quinóide e benzóide na mesma proporção, e esta se dá como a forma mais interessante da polianilina, (CASANOVAS *et al.*, 2012).

Ao analisar a Base Esmeraldina foi observado que quando dopada com ácidos orgânicos monocarboxílicos e dicarboxílicos sofre-se um processo de oxidação nos nitrogênios iminas, quando esse processo químico ocorre forma-se o Sal Esmeraldina, material condutor de eletricidade.

Este trabalho toma-se por forma uma metodologia embasada em estudos, que sobrevêm de pesquisas das interações estruturais da Base Esmeraldina quando dopada com ácidos orgânicos, fazendo com que apareça modificações estruturais na cadeia da Base Esmeraldina, como por exemplo alguns nitrogênios aminas se transforma em iminas.

Com isso faz-se necessário uma análise do valor do band gap, conformações geométricas, distâncias de ligações e valores de energia dos orbitais de fronteiras HOMO e LUMO de modo a detectar a relacionar condutividade eletrônica do material com sua propriedade eletrônica. Portanto esta pesquisa contribui com estudos teóricos da protonação da Base Esmeraldina dopada com ácidos orgânicos; butírico, capróico, succínico e adípico, com objetivo de obter o Sal Esmeraldina, além disso, em desenvolver um percurso em que melhor explique o processo de protonação através da modelagem molecular, desse polímero.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Polímero

A etimologia da palavra polímero deriva de duas palavras gregas *poly* (muitos) e *meros* (partes). Já em química, polímeros são formações de pequenos segmentos, que originam longas cadeias carbônicas de macromoléculas que se caracterizam por apresentar alta massa molecular (CARRAHER, 2003).

Os polímeros podem receber diferentes classificações, sendo uma delas em relação ao comportamento mecânico, podendo ser plástico, elastômeros ou fibras. No caso de plásticos, estes são divididos em termoplásticos e termorrígidos, de acordo com suas propriedades termomecânicas. De acordo com Carraher (2003), os termoplásticos são mais sensíveis ao calor, sendo formados por moléculas lineares ou ramificados. Ainda, os termorrígidos são plásticos que, quando expostos ao aumento de temperatura e pressão, fundem-se, adquirindo a forma do molde, e que reagem quimicamente formando ligações cruzadas (CANEVAROLO, 2006, p.53). Assim,

Conforme a estrutura reticulada seja, devido à ligação covalente forte, ou a simples ligações hidrogênio, mais fraca, os polímeros termorrígidos podem ser denominados termorrígidos químicos ou termorrígidos físicos, respectivamente. No primeiro caso, é totalmente insolúvel em quaisquer solventes; no segundo caso, pode ser solúvel em solventes adequados, muito polares, capazes de impedir a formação daquelas ligações de hidrogênio entre as cadeias (MANO e MENDES, 1999, p. 15).

Em relação a capacidade de elasticidade e estiramento dos polímeros, têm-se os elastômeros e as fibras. Os elastômeros, estes apresentam características elásticas (descrevendo a capacidade de um material para retornar à sua forma original quando uma carga é removida). Já as fibras são uma classe de materiais com filamentos contínuos ou são discretas peças alongadas (CARRAHER, 2003; KANATZLIDIS, 2000).

Considera-se que no meio tecnológico, os polímeros são materiais altamente versáteis, sendo utilizados como matéria-prima em diversos campos da indústria. Isto é, essencial para formação de objetos, vestuário e materiais de engenharia.

Entre suas aplicações mais comuns pode-se citar a preparação de peças de plásticos, objetos descartáveis (como copos e pratos), embalagens para alimentos, fibras, revestimentos, filmes fotográficos, etc. São, do mesmo modo, extensivamente empregados na indústria de tintas e vernizes, e na indústria eletrônica, como suporte para componentes elétricos/eletrônico (BARROS, 2006). Em suma e de acordo com estudos teóricos, os polímeros isolantes de corrente elétrica não apresentam deslocalização de elétrons na formação desses tipos de materiais, pois isto ocorre devido existência de forte ligação entre os elétrons e o núcleo atômico. Tem-se isopor, borracha, madeira seca e vidro como exemplos de matérias isolantes da corrente elétricas.

## 2.2 Polímero Condutores

A princípio, no ano de 1970, todos os polímeros eram conhecidos como bons isolantes de corrente elétrica. Neste ano, foram descobertos os primeiros polímeros condutores e, nos últimos anos, tem atraído o interesse da comunidade acadêmico/científica (ATES, KAREZEHIR e SARAC, 2014).

Além disso, como o nome sugere, os condutores diferem dos polímeros convencionais por serem eletricamente condutores de elétrons, e sua condutividade é dez ordens de magnitude maior que a dos polímeros convencionais (KOHL *et al.*, 2016).

Os polímeros condutores são uma classe que têm uma estrutura conjugada com elétrons  $\pi$ . Esses elétrons são geralmente deslocalizados ao longo da cadeia polimérica e são os responsáveis por tornar os polímeros condutores (MASHAT, 2012). Esta alternância das ligações  $\pi$  permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas (FAEZ *et al.*, 2000).

Consiste-se então, como exemplo de polímero condutor, o poliacetileno, este sendo o primeiro polímero condutor sintetizado, apresentando instabilidade térmica, ambiental, insolubilidade e infusibilidade (DALTAMIR, *et al.*, 2000). Na Figura 1 esta a representação da estrutura química do poliacetileno com suas

respectivas duplas ligações alternadas. De fato, os polímeros condutores são capazes de alterar suas propriedades químicas e físicas, dependendo do seu estado oxirredução (SCHULTZE e KARABULUT, 2005). De fato, os polímeros condutores são capazes de alterar suas propriedades químicas e físicas, dependendo do seu estado oxirredução (SCHULTZE e KARABULUT, 2005).

**Figura 1:** Representação da estrutural de uma cadeia polimérica poliacetileno com ligações duplas alternados.

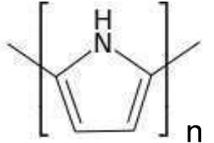
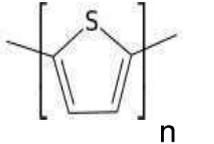
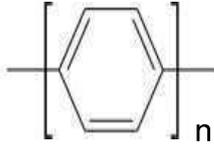
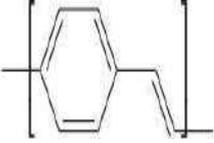
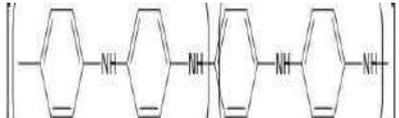


São ainda:

Materiais isolantes que podem ser dopados ao reagir com fortes agentes oxidantes ou redutores ou por tratamento por ácido. Este fenômeno de dopagem origina modificações químicas na rede polimérica, provocando mudanças nas propriedades físicas destas matérias (SANTANA, 2012, p.03).

Na Figura 2, há a representação de alguns polímeros condutores esquematicamente com suas ligações duplas alternadas, com seus respectivos valores dos *gaps* e níveis de condutividades elétricas.

**Figura 2:** Representações das estruturas de alguns polímeros condutores.

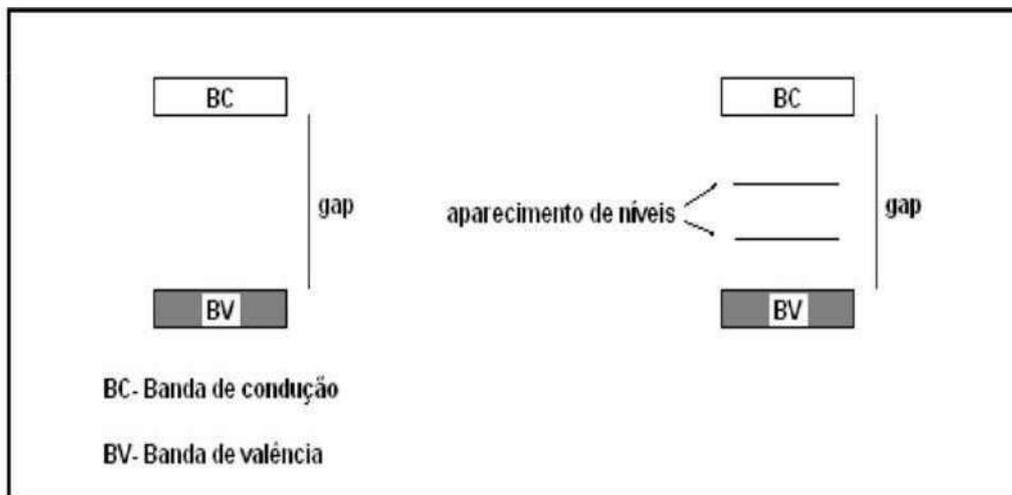
Estrutura	Polímero	$\pi$ - $\pi^*$ Gap	Condutividade Elétrica/
$S.cm^{-1}$ 	Poliacetileno	1,5	$10^3-1,7 \times 10^5$
	Polipirrol	3,1	$10^2-7,5 \times 10^3$
	Politiofeno	2	$10-10^3$
	Poli(p-fenileno)	3	$10^2-10^3$
	Poli(p-fenileno vinileno)	2,5	$3-5 \times 10^3$
	Polianilina	3,2	30-200

Fonte: Adaptada; Mashat (2012).

A condução eletrônica dos polímeros pode ser explicada pelo modelo das bandas: banda de valência (BV), grupo de  $n$  estados energéticos ocupados de mais baixa energia; e a banda de condução (BC), grupo de  $n$  estados energéticos desocupados de mais baixa energia, sendo a diferença entre estas bandas a zona proibida (gap) (BOAVENTURA, 2009).

Os materiais com pequenas energias de intervalo de banda gap ( $E_g$ ) são considerados condutores e aqueles com grandes ( $E_g$ ) são considerados isolantes. A Figura 3 representa esquematicamente o diagrama representando a banda de valência e de condução de um isolante e um semicondutor.

**Figura 3:** Representação de bandas para dois comportamentos elétricos. Da esquerda para a direita: isolante e semicondutor.



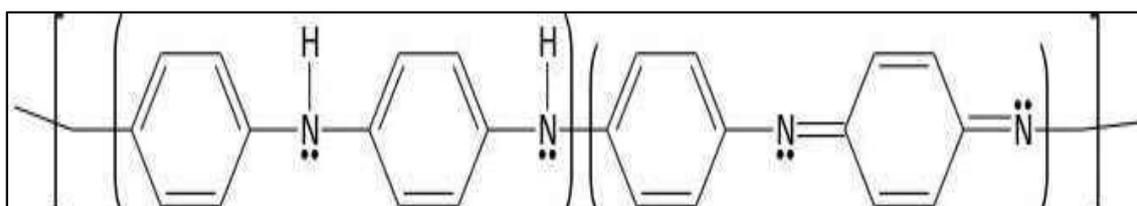
Fonte: Barros (2006).

Os polímeros condutores podem servir de base para uma série de novos materiais tecnológicos, incluindo eletrônicos, em que as propriedades intrínsecas dos polímeros são características que determinam o desempenho do dispositivo. E, dessa forma, suas aplicações são demonstradas em materiais, como na composição de eletrodo para baterias, dispositivos eletroquímicos, eletromagnéticos, diodos emissores de luz orgânicos, dispositivos optoeletrônicos, etc (HREHOROVA *et al.*, 2013; SHARMA e SAINI, 2012).

### 2.3. Estrutura Química da Polianilina

A polianilina constitui uma classe de polímeros que possui unidade de repetição de acordo com a fórmula representado conforme na Figura 4.

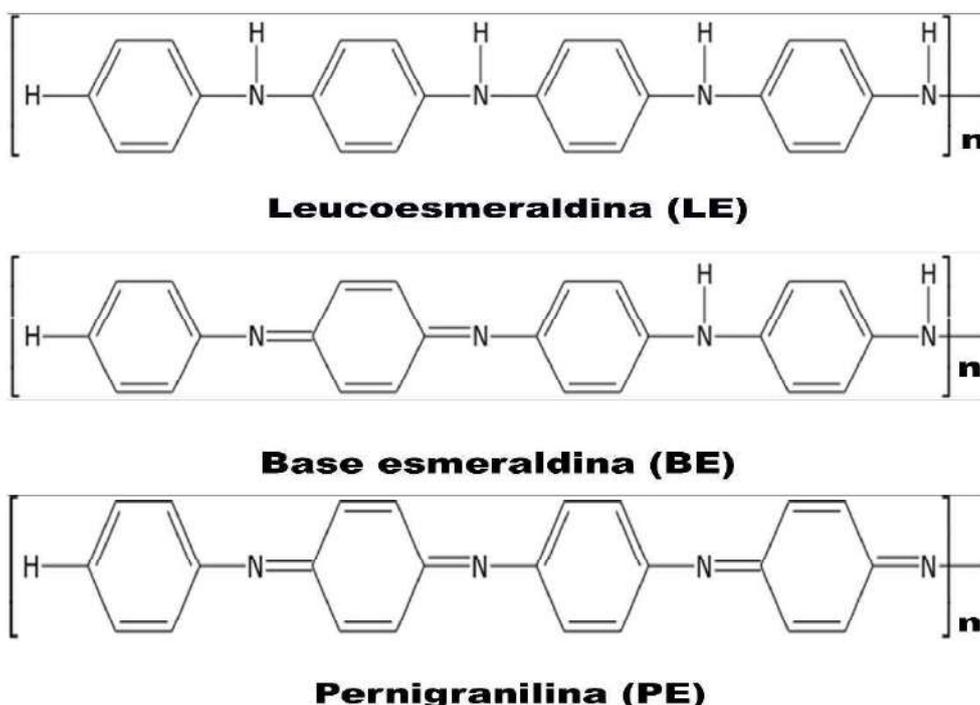
**Figura 4:** Representação da estrutura geral da Polianilina



Conforme Stejkal e Medeiros, a polianilina contém quatro anéis aromáticos conectados por átomos de nitrogênio (STEJKAL *et al.*, 2010; MEDEIROS *et al.*, 2012), sendo um polímero de oxidação mista e constituído por unidades quinóides e benzóides.

Na Figura 5 esta representadas as estruturas dos estados de oxidação mais comuns da polianilina com seus respectivos nitrogênios amina e imina. O estado de oxidação médio da PANi é definido como  $1-y$ , em que o valor de  $y$  determina a existência de cada um dos três estados mais importante de oxidação da PANi: forma leucoesmeraldina (LE), estado reduzido da PANi, no qual  $1-y=0$  e caracterizado como estado isolante; base esmeraldina (EB),  $1-y=0,5$  e caracteriza-se como estado condutor; e, pernigranilina (PE), em que  $1-y=1$  e caracteriza o estado isolante.

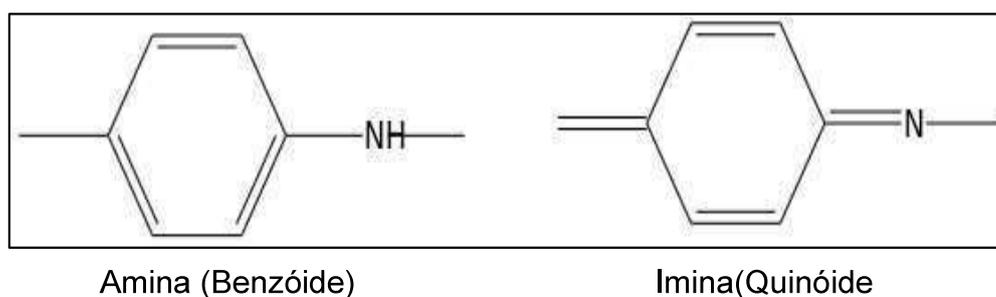
**Figura 5:** Representações das estruturas dos estados de oxidação da Polianilina.



Uma vez que estes estados de oxidação são afetados pelo pH do meio, as três formas comuns podem transformar-se umas nas outras facilmente por reação de oxirredução. Assim estas formas químicas apresentam colorações

bem características. Segundo Boaventura (2009, p. 85) a leucoesmeraldina apresenta na cor amarela, a base esmeraldina é marrom, a base pernigranilina violeta. Por conseguinte, a formação da base ou do sal esmeraldina ocorre nas regiões amina (-NH-) e imina (-NH=) da cadeia estrutural da PANi. Uma vez que essas regiões sofrem modificações quando a cadeia do polímero é exposta às soluções ácidas. Para ilustrar a representação estrutural das regiões amina e imina na cadeia da polianilina, expõe-se na Figura 6. O sal esmeraldina (PANi-ES) possui cerca de 50% de sua cadeia protonada nos nitrogênios quinóides, onde ocorre preferencialmente a reação de protonação (FILHO *et al.*, 2015 p. 2489).

**Figura 6:** Representação do grupo amina e imina na Polianilina.



### 2.3.1 Polianilina

A polianilina (PANi) foi sintetizada em 1834 por Runge e foi denominada como anilina preta. Esta, é conhecida como polímero de estado de oxidação misto, composto de unidades oxidadas (quinóides) e reduzidas (benzenóide) (MOLAPO, NDANGILI e AJAYI, 2012). Cogita-se que a polianilina está entre uns dos polímeros mais estudados, devido a sua estabilidade e facilidade de polimerização.

No processo de formação da PANi ocorre por meio de reações químicas. E, a protonação e desprotonação da PANi, ocorre no nitrogênio da cadeia do polímero em conjunto com uma reação química de oxidação/redução ou eletroquímica (CHANCE, BOUDREAUX e WOLF, 1988).

Os portadores de carga na polianilina são geralmente considerados como polarons e bipolarons estabilizados por contra-íons, incorporados no polímero

durante a preparação. Assim sendo, a condução e as propriedades físicas da polianilina dependem da escolha dos contra-íons, frequentemente chamados de dopantes (SHARMA e SAINI, 2012).

Quanto à aplicação no mercado, a polianilina foi considerada útil, como eletrodo de baterias, dispositivos de blindagem eletromagnética e revestimentos anticorrosivos. Certamente que a PANi também é um bom material para ser utilizado como semicondutor orgânico em aplicações optoeletrônicas, devido a sua capacidade de condução elétrica (MASHAT, 2012; SARMAH *et al.*, 2000).

### 2.3.2 Síntese da Polianilina

O processo de matéria da polianilina pode ocorrer por oxidação química ou eletroquímica (KANG *et al.*, 1998). E, não obstante, a síntese por oxidação química é o método mais utilizado quando se pretende obter grandes quantidades do polímero, uma vez que a quantidade de produto da síntese não é limitada pela área dos eletrodos usados no método eletroquímico (MALINAUSKAS, 2001).

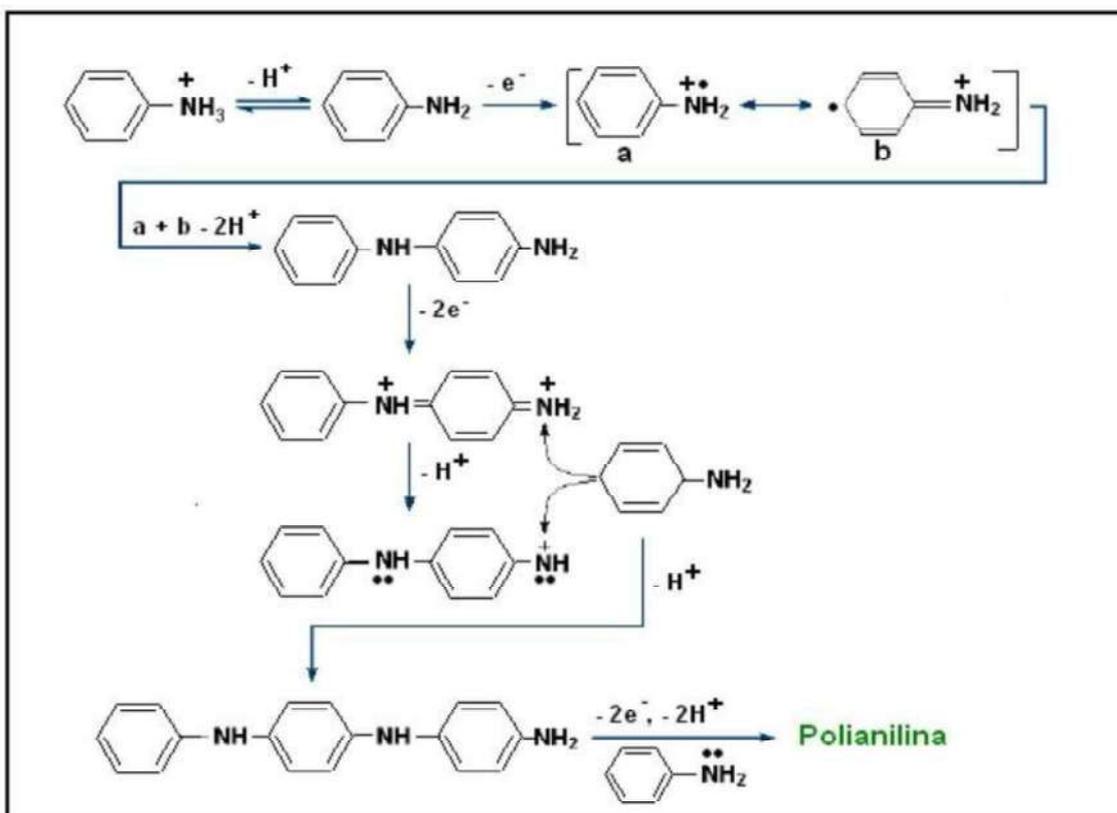
A síntese eletroquímica pode ser conduzida em uma única etapa, com consumo menor de reagentes, que, geralmente conduz a formação de um polímero de massa molar baixa, mas de gerar quantidades limitadas pelas dimensões do eletrodo. Conforme Stejkal e Gilbert (2002, p.103), o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  é o agente oxidante mais utilizado na síntese química da PANi, visto que apresenta boa solubilidade em água, conduz a bons rendimentos, e, os produtos da sua redução são de fáceis tratamentos baixa toxicidade, além de gerar sais e ácidos inorgânicos.

A síntese eletroquímica pode ser conduzida em uma única etapa, com consumo menor de reagentes, que, geralmente conduz a formação de um polímero de massa molar baixa, mas de gerar quantidades limitadas pelas dimensões do eletrodo.

Independente da síntese da PANi ser química ou eletroquímica, acredita-se que o mecanismo de polimerização em meio ácido é cátion-radicalar, iniciando-se a partir da oxidação do monômero de anilina, pela remoção de um elétron do par isolado do nitrogênio, para formar um cátion-radical que é estabilizado por ressonância (MEDEIROS *et al.*, 2012; BARROS, 2006). Sob

esse ponto de vista, tem-se que a síntese química da PANi pode se diferir quanto a natureza e propriedades dos produtos (FILHO *et al.*, 2009). E, representação química do mecanismo de polimerização oxidativo da PANi está exposta na Figura 7.

**Figura 7:** Representação mecanismo de polimerização da Polianilina.



Fonte: Filho *et al* (2009).

Na primeira etapa, observa-se que a oxidação a duas moléculas da anilina em dois cátions radicais, forma um dímero. Esse dímero é rapidamente oxidado, formando os íons diimina (ou quinoidal) (DE CASTRO, 2004). Ainda, De Castro (2004), afirma que um ataque eletrofílico de monômera anilina, por íons diimina, inicia a etapa de crescimento do polímero. Na finalização do mecanismo a cadeia da polianilina é formada com dois nitrogênios quinóides benzóides.

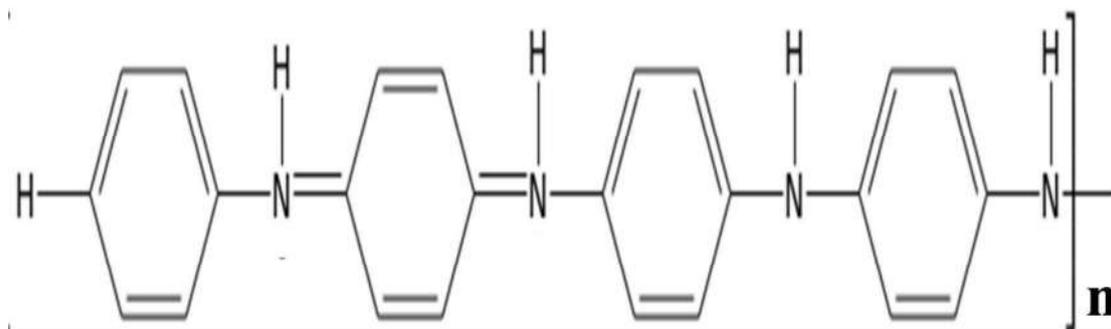
Conforme Barros (2006, p.18), vários estudos têm sido realizados no sentido de melhorar as propriedades da PANi. Sabe-se, que fatores como condições de oxidação, tipo de ácido dopante (isto é, contra-íon), tempo de reação, meio racional e, principalmente, temperatura, influenciam decisivamente

no tamanho das cadeias, morfologia, condutividade e demais propriedades (espectroscópicas, eletroquímica, etc).

## 2.4 Base Esmeraldina(EB)

A Base Esmeraldina é uma das formas da polianilina, podendo ser produzida tanto na forma de base (estado isolante) como também na forma de sal (estado condutor). A protonação da base esmeraldina (EB), na sua forma não condutora, com ácidos, ocorre nas regiões dos nitrogênios iminicos para formar o sal esmeraldina. (CASANOVAS *et al.*, 2012; FILHO, et al., 2015). Dessa forma, o modelo estrutural da Base Esmeraldina está representado conforme Figura 8.

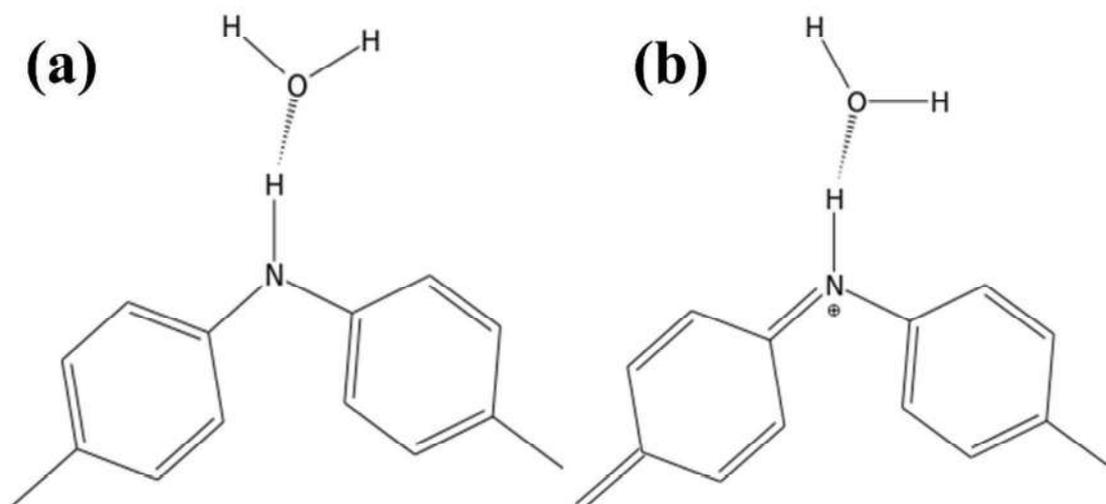
**Figura 8:** Representação estrutural da Base Esmeraldina (BE).



Sabendo-se que, a formação genérica da Base Esmeraldina possui quantidade igual de nitrogênio imina e amina. De acordo com Silva (2012, p.288), proporção aproximada de 50% de unidades amina e 50% de unidade imina na estrutura molecular da BE.

Em meio aquoso a BE interagem com moléculas de água tanto nas regiões imina quanto amina (CASANOVAS *et al.* 2012). Do mesmo modo, tem-se que as interações das moléculas de água com o material do polímero ocorrem nas regiões imina e amina com o intuito de formar Sal Esmeraldina. Na Figura 9 há uma representação esquemática da estrutura da BE, a qual interage com uma molécula de água na região amina e imina.

**Figura 9:** Representação estrutural da Base Esmeraldina interagindo com uma molécula de água: (a) interação de uma molécula de água na região amina; (b) interação de uma molécula de água na região imina.



## 2.5 Sal Esmeraldina (ES)

O sal esmeraldina é a forma mais condutora da polianilina, e obtida por meio da protonação da BE com um aumento da condutividade elétrica de um fator de  $10^{10}$ . Já, os sais de esmeraldina (SE) são menos estáveis termicamente do que a forma de base esmeraldina (EB). E, sua estabilidade térmica varia com o tipo de agente dopante (CASANOVAS *et al.*, 2012; GUL, SHAH e BILAL, 2014).

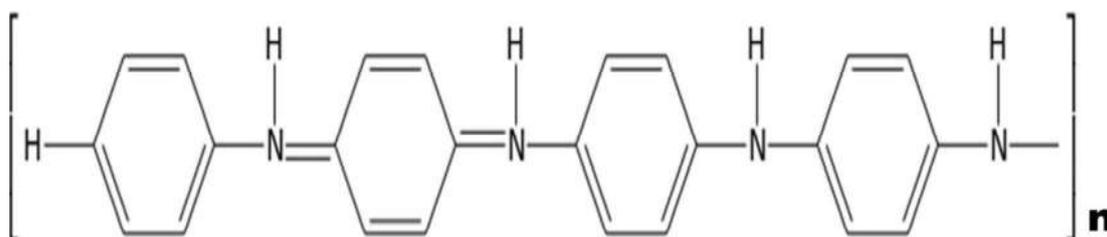
O sal esmeraldina é obtido facilmente, a partir da BE em solução que contenha ácido. Conforme afirma, Filho (2015, p. 2489),

O sal esmeraldina (SE) é obtido em uma solução fortemente ácida através da protonação dos nitrogênios imínicos e dopagem com os ânions provenientes do ácido, funcionando como contra-íons para garantir a eletroneutralidade. Assim, é gerado o sal esmeraldina, forma condutora da PAni.

O sal esmeraldina possui cerca de 50% de sua cadeia protonada nos nitrogênio quinóides, onde ocorre preferencialmente a reação de protonação. Em relação a energia, ocorre o abaixamento para formar quinóide, nesse estado é responsável pelo comportamento metálico do SE. Assim o sal Esmeraldina (SE) é modelado como uma cadeia parcialmente protonada, com assim, metade dos os átomos de no nitrogênio imínico (FILHO, 2015; JASMINA, 2011).

As propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e mecânicas, possibilitam a utilização de sal esmeraldina em aplicações potenciais, tais como proteções de metais e baterias recarregáveis (GUL, SHAH e BILAL, 2014). A estrutura do Sal Esmeraldina está representada na Figura 10 com suas respectivas regiões amina e imina.

**Figura 10:** Representação estrutural do Sal Esmeraldina.



## 2.6 Teoria do Funcional de Densidade Métodos ab-initio DFT

A moderna Teoria do Funcional Densidade (TFD) (DFT-*Density Functional Theory*) surgiu com uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* semiempírico, que diz respeito ao estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares (CUSTODIO e MORGAN, 1994). Dessa forma, entender e explicar as propriedades moleculares das ligações químicas está entre os principais objetivos da química quântica.

Métodos *ab initio* são capazes de produzirem resultados de qualidade arbitrariamente alta, do ponto de vista das aplicações químicas (LASCHUK, 2005) Enquanto o método semiempírico é adotado para economizar tempo e reduzir a quantidade cálculos em algumas variáveis (SANT'ANNA e CARLOS, 2009).

A diferença entre os dois métodos está relacionada à eficiência entre os resultados obtidos. O método *ab initio* coleta dados mais precisos, porém, é o método mais demorado para obtenção de resultados, pois leva em consideração todos os elétrons do átomo. Já o método semiempírico coleta dados menos precisos, sendo um método mais rápido, pois, este método leva em consideração os elétrons de valência da última camada do último nível.

De acordo com Costa (2012, p.25), citado por Sodré (2016, p. 34), a DFT estuda as propriedades fundamentais de sistemas moleculares, utilizando como ferramenta a densidade eletrônica. Grande vantagem da metodologia do funcional de densidade sobre os métodos *ab initio* padrão (métodos baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan-HFR) está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória (CUSTODIO e MORGAN, 1994).

A princípio para descrever a Teoria do Funcional Densidade (DFT) inicia pela seguinte equação Schrödinger, independente do tempo.

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi \quad (1.1)$$

Em que  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano que devem ser escrita da seguinte forma:

$$\hat{H} = \sum (\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn}) \quad (1.2)$$

A saber, o significado de cada termo segue essa lógica:  $\hat{T}_n$  significa a energia cinética dos núcleos;  $\hat{T}_e$ , a energia cinética de cada elétron;  $\hat{V}_{ee}$ , corresponde à energia potencial de interação ou repulsão elétrons-elétrons;  $\hat{V}_{ne}$ , a energia potencial de interação ou atração núcleo-elétron;  $\hat{V}_{nn}$ , a energia potencial de interação ou repulsão núcleo-núcleo.

Born-Oppenheimer trata separadamente a dinâmica do núcleo e a dinâmica dos elétrons. Assim, pelo fato da massa do núcleo ser muito maior que a massa dos elétrons, considera-se que os núcleos estão estáticos e os elétrons se movem a uma velocidade apreciável no campo destes núcleos fixos (FILHO, 2009).

Com isso, com base na literatura o Hamiltoniano da equação (1.2) passa a ser representado pela seguinte equação:

$$\hat{H} = \sum(\hat{T}e + \hat{V}ee + \hat{V}ne) \quad (1.3)$$

Por fim, a Teoria do Funcional Densidade (DFT) basear-se-á com as seguintes equações (1.1) e (1.2), em termos da densidade eletrônica das partículas,  $\rho$ , obtendo-se seguinte formato:

$$\hat{E}(\rho) = \sum(\hat{T}e(\rho) + \hat{U}ee(\rho) + \hat{V}ne(\rho)) \quad (1.4)$$

O  $\hat{U}ee$  é corresponde à energia de interação elétron-elétron.

O método a DFT é particularmente útil em estudo de sistemas moleculares, descrevendo-se realisticamente sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semicondutores (CUSTODIO e MORGAN, 1994).

## 2.7 Método de Padronização PM6

Entende-se que o PM6 é um método semiempírico, muito utilizado para simular interações moleculares e obter valores de energia, trata-se de um método quântico de uso geral é de boa qualidade (STEWART, 2007).

Este método cobre grande parte da tabela periódica e pode ser aplicado utilizando o algoritmo de escolonamento linear Mozyme (STEWART, 2007). O método falha para a descrição de interações não covalentes, especificamente aquelas ligações de Hidrogênio. Após a inclusão dos termos de correção para a dispersão e ligação de Hidrogênio (HOBZA, ŘEZÁČ e HOSTAŠ, 2013).

Vários fenômenos de baixas energias são previstos com mais precisão por método PM6, entre os quais, a previsão das energias e geometrias envolvidas na ligação de hidrogênio (HOBZA *et al.*, 2009).

O PM6 é um método utilizado em parâmetros diatômicos (refere-se métodos quânticos) e a probabilidade de erros é facilmente caracterizada por envolver pares específicos de átomos. Uma vantagem de adicionar conjuntos de parâmetros diatômicos com PM6 é que muitos tipos de interação podem ser adicionados sem alterar a natureza essencial do método (STEWART, 2007). Comparando os métodos AM1, PM3 ou RM1 com o PM6, o último método, desempenha resultados melhores, pois este método calcula os potenciais de

ionização, momentos dipolos e geometria dos átomos com melhor precisão (STEWART, 2007).

Um fator existente, é que podem ser citado ao usar o método PM6 é, como: calor de formação (LUCIC e AMIC, 2010). E, essa característica é importante a ser relatada em reações químicas.

## **2.8 Método de Padronização PM7**

O método PM7 corresponde à cálculos semiempíricos complementares, o que auxiliam no estudo da química quântica facilitando o entendimento de propriedades estruturais e eletrônicas de uma molécula (TROC et al., 2016). Este método é bom para descrever propriedades químicas como calor de formação ou altura de barreiras de formação em uma reação química (HATANAKA, 2013).

O método PM7 também descreve a interação de ligações de hidrogênio e de compostos não covalente. E aplicado também em método semiempírico, pois o mesmo trabalha com moléculas grandes (HOSTAS, REZAC e HABZA, 2013).

De acordo com estudos teóricos, o método semiempírico MP7 fornece bons resultados e correções de dados, aprimorando a descrição de interações moleculares não-covalente.

## **2.9 Modelo de Austin- AM1**

Em se tratando do método semiempírico Austin Model (AM1), este é utilizado em química quântica para realizar otimizações das geometrias moleculares (WINGET e CLARK, 2005). Este método químico computacional é conduzido para estudar todas as possíveis vias de reorientação envolvida no processo de formação de moléculas (REIS, DÁVILA e CHOQUE, 2017). Ele possui especificamente a função de calcular propriedades eletrônicas, energia total em um sistema e realizar otimização da geometria molecular (WINGET e CLARK, 2005). Assim, também o AM1 é bastante utilizado para analisar os orbitais moleculares do bloco d da tabela periódica (YUNSHENG et al., 2009).

## 2.10 Método RM1

Em relação ao método RM1 ou de parametrização RM1, este é utilizado para realizar cálculos quânticos com auxílio de programas de computadores, como MOPAC, sendo considerado semiempírico (PILISEK, WILCZŃSKA e FALANDYSZ, 2012), pois este método averigua sistemas moleculares precisos, como: momentos dipolos, potenciais de ionização e comportamento de ligação entre os átomos (VILSECK, SAMBOSIVARÃO e ACEVEDO, 2011).

De acordo com Luci e Amic (2010), o RM1 é um método quantitativo utilizado para analisar sistemas moleculares em química orgânica. Em vista disso, o método de parametrização RM1 é mais um dos métodos alternativos usado para gerar dados em pesquisa de modelagem molecular (LHATANAKA, 2013).

## 2.11 Dopagem da PANi com ácidos orgânicos

Um dos parâmetros empregados para melhorar a processabilidade da PANi é a utilização dos ácidos orgânicos funcionalizados, como ADBS (ácido dodecilbenzeno sulfônico), que apresenta um longo grupo alquila e propiciou melhor compatibilidade com solventes apolares e matrizes poliméricas de estrutura química compatível (COA et al., 1992).

Os solventes orgânicos utilizados na dissolução da PANi (ADBS), como tolueno e o xileno, apresentam alta toxicidade, o que inviabiliza a produção destas misturas em grande escala. A possibilidade da PANi ser dopada com diferentes ácidos tornou-se uma estratégia interessante de se obter o polímero condutor e, ao mesmo tempo, modificar suas propriedades de compatibilidade e solubilidade.

Na dopagem ácida da PANi são usados desde ácidos inorgânicos como HCl, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que dão origem a um material de baixa miscibilidade com solventes ou outras matrizes poliméricas, assim como diferentes tipos de ácidos orgânicos como já citado ADBS (TRCHOVÁ *et al*, 2004; BARRA *et al*, 1998). Na maioria dos ácidos orgânicos é caracterizada por apresentar um único grupo ionizável, ou seja, o grupamento ácido que irá protonar a estrutura da

polianilina através dos sítios imínicos. Os quais, estão acoplados a anéis aromáticos que carregam algum outro grupo orgânico apolar.

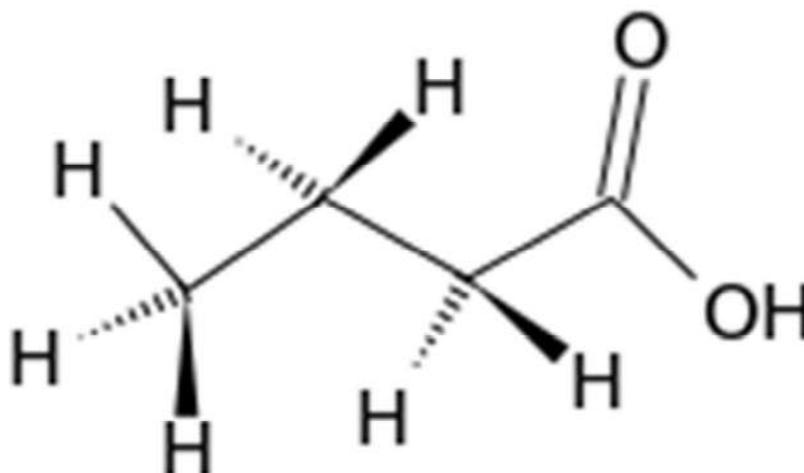
Nesta perspectiva de uso de ácidos funcionalizados para melhorar as propriedades de misturas da polianilina, é interessante pensar em ácidos que carreguem outros agrupamentos polares e ionizáveis, de forma a propiciar uma melhor compatibilidade entre a PANi e matrizes poliméricas polares, como também melhorar a sua solubilidade em solventes polares que apresentam menor toxicidade do que os solventes orgânicos tradicionais (ARAÚJO,2007).

Assim, os ácidos orgânicos como butírico (AB) ( $C_4H_8O_2$ ), succínico (AS) ( $C_4H_6O_4$ ), caproico (AC) ( $C_6H_{12}O_2$ ) e adípico (AA) ( $C_6H_{10}O_4$ ) podem ser usados como dopantes da PANi-BE e a simulação das interações químicas nestes termos ajudarão a compreender propriedades observadas experimentalmente.

## **2.12 Ácido Butanoico ou Butírico-AB**

O ácido butírico (AB) é um ácido mono carboxílico com a fórmula  $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ , e sua representação estrutural do ácido butírico está esquematizado na Figura 11. Este ácido é freqüentemente usado em medicamentos veterinários, indústria de produtos químicos e alimentícios. Uma característica intrínseca do AB é a oleosidade, por esse motivo é conhecido como ácido graxo (SOSSAI, 2013). Para intensificar sabores de alimentos, o AB (puro) é muito utilizado na forma de ésteres como aditivo em alimentos para aumentar a fragrância, e na produção de perfumes (JIANG ET al., p. 31, 2011).

**Figura 11:** Representação da estrutura do ácido butírico.



Uma forma de produção do ácido butírico, de acordo com Jiang et al., (2011), é por bactérias *Clostridium butyricum*. Também é produzido por plantas de espécie *Herdracluem giganteum* segundo estudo teóricos. Outro método de produção do ácido butírico, e a mais comum, é por meio de processos petroquímico (CUENO e OCHIAI, 2015). Na Tabela 1 estão descritos características físico-química do ácido butírico.

**Tabela 1:** Características do ácido butírico-BA

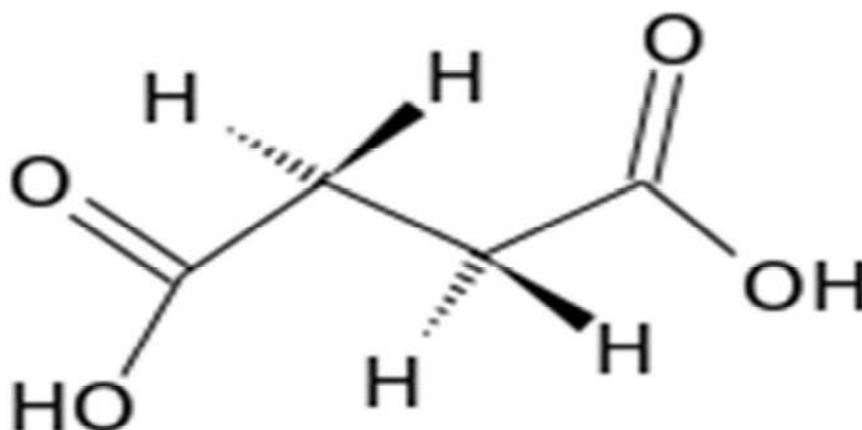
<b>Dados do ácido butírico</b>	
<b>Fórmula química</b>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
<b>Massa molar</b>	88,106 g/mol
<b>Ponto de Ebulição</b>	163,5°C
<b>Ponto de Fusão</b>	-7,9°C
<b>Solubilidade em água</b>	100mg/mL a 66°C
<b>Densidade</b>	960g/m <sup>3</sup>
<b>pKa</b>	4,82 a 25°C

Fonte: Pubchem

### 2.13 Ácido butanodióico ou Succínico-AS

A fórmula estrutural do ácido succínico está representada na Figura 12. O ácido succínico ( $C_4H_6O_4$ ), ácido dicarboxílico, foi isolado pela primeira vez em 1946, pela fermentação microbiana. E nomeado tradicionalmente por ácido âmbar, mas também é conhecido como ácido butanodióico (AKHTAR, IDRIS e AZIZ, 2013). Esse ácido se origina através de elementos da natureza, tais como plantas, animais e microrganismo. Segundo Akhtar et al., (2013) sua produção máxima é obtida por meio de micróbios anaeróbica.

**Figura 12:** Representação da estrutura do ácido succínico



Em meio industrial, o ácido succínico é usado na produção de detergentes, aditivos e agentes espumantes (AKHTAR, IDRIS e AZIZ, 2013).

O ácido succínico tem quatro mercados existentes. No maior destes mercados, o ácido succínico é usado principalmente como um surfactante, aditivo, agente espumante e detergente. Em segundo lugar, é também usado como um quelante de iões, que evitam a corrosão e *pitting* em indústria. A terceira aplicação é no mercado alimentício, onde é usado como um acidulante, regulador de pH, antimicrobiano e agente aromatizante. O quarto mercado é o indústria farmacêutica, onde é usado como aditivo para a produção de vitaminas, antibióticos e amina (AKHTAR, IDRIS e AZIZ, 2013).

Assim, algumas características físico-químicas do ácido succínico estão representadas conforme Tabela 2.

**Tabela 2:** Características do ácido succínico.

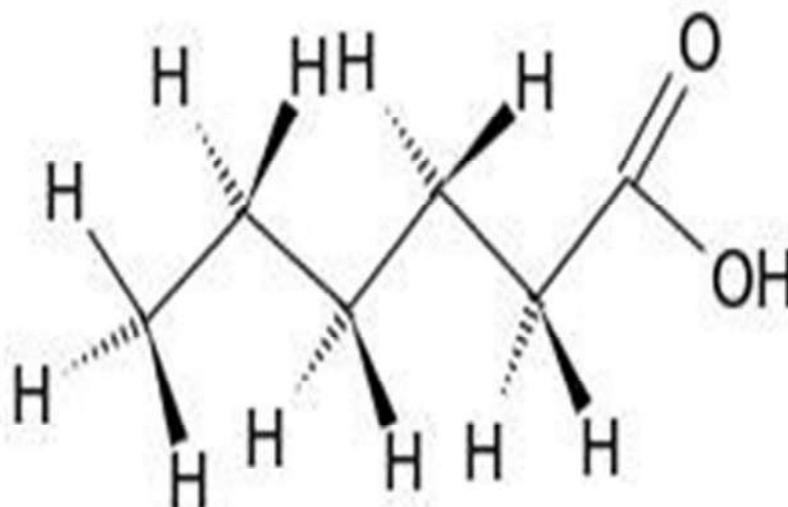
<b>Dados do ácido succínico</b>	
<b>Fórmula química</b>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
<b>Massa molar</b>	118,106 g/mol
<b>Ponto de Ebulição</b>	235°C
<b>Ponto de Fusão</b>	188°C
<b>Solubilidade em água</b>	60,0 mg/mL
<b>Densidade</b>	1,57g/m <sup>3</sup>
<b>pKa1</b>	4,21 a 25°C
<b>pKa2</b>	5,63 a 25°C

Fonte: Pubchem

### 2.14 Ácido Hexanóico ou Caproico-AC

O ácido caproico, um ácido de carboxílico de cadeia média e sua procura tem sido crescente, devido a sua aplicação no mercado químico, aditivo e alimentar (KHOR et al., 2017). Outra característica intrínseca do ácido caproico, de acordo com Khor et al.,(2017 p. 128), se trata de um líquido incolor que cheira a queijo e, por ser um ácido graxo, é encontrado em várias gorduras e óleos de origem animal. Por essa razão, o ácido hexanóico tem inúmeras aplicações na indústria alimentícia e cosmética, por causa de suas características organolépticas, sendo, utilizado na fabricação de perfumes e na medicina (ZELIĆ, PINDRIĆ e ŠALIĆ, 2013). Também o ácido caproico e encontrado em algumas espécies nativas de cocos e óleos de plantas (Khor et al., 2017). A figura 13 representa a fórmula estrutural do ácido caproico.

**Figura 13:** Representação da estrutura do ácido capróico.



As características físico-químicas do ácido caproico estão listadas conforme Tabela 3.

**Tabela 3:** Características do ácido caproico- AC.

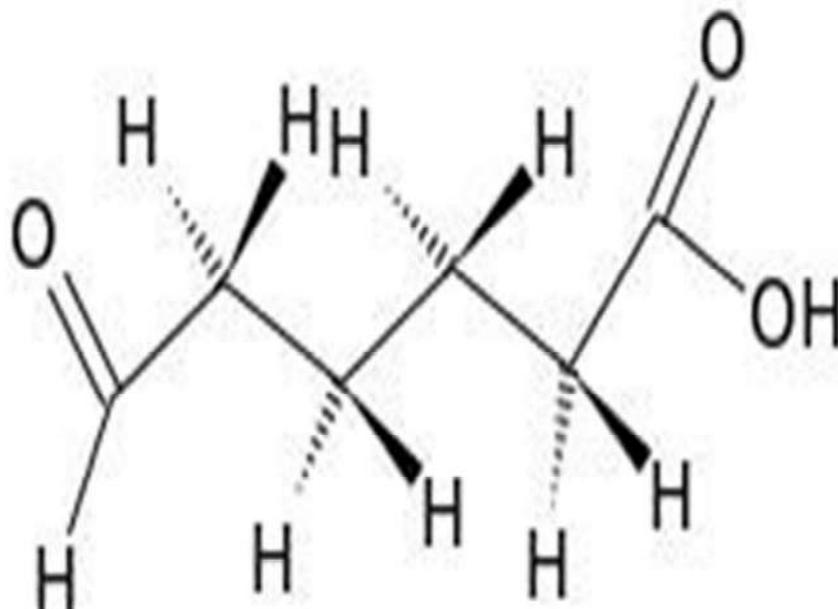
<b>Dados do ácido caproico</b>	
<b>Fórmula química</b>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
<b>Massa molar</b>	116,16 g/mol
<b>Ponto de Ebulição</b>	205°C
<b>Ponto de Fusão</b>	3,4°C
<b>Solubilidade em água</b>	0,009 mol/L <sup>-1</sup>
<b>Densidade</b>	0,929 k/m <sup>3</sup> a 4°C
<b>pKa</b>	4,88 a 25°C

Fonte: Pubchem

## 2.15 Ácido Hexanodióico ou Adípico (AA)

O ácido adípico sendo sua fórmula molecular,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ , é um produto químico utilizado principalmente na manufatura de nylon-6,6 e é um dos mais significativos ácidos dicarboxílicos alifáticos (PEÑATE *et al*, 2012), Apresenta características químicas de cristais sólidos, brancos, sem odor e muito solúvel em água (PEÑATE *et al*, 2012). Na indústria, é utilizado na fabricação de componentes plastificantes, particularmente para poli (cloreto de vinila) e como um componente de poliuretanos e poliésteres (CLYDESDALE, THOMSON e WALKER, 2005). Em uma reação de polimerização, o AA apresenta uma elevada solubilidade em água por isso facilita a formação de polímeros (CLYDESDALE, THOMSON e WALKER, 2005). A Figura 14 representa a fórmula estrutural do ácido adípico. as características físico-químicas do ácido adípico ou ácido hexanodióico estão representadas conforme Tabela 4.

**Figura 14:** Representação da estrutura do ácido adípico.



**Tabela 4:** Características do ácido adípico.

---

<b>Dados do ácido adípico</b>	
<b>Fórmula química</b>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
<b>Massa molar</b>	146,14 g/mol
<b>Ponto de Ebulição</b>	338°C
<b>Ponto de Fusão</b>	152°C
<b>Solubilidade em água</b>	3,0 mg/mL 30°C
<b>Densidade</b>	1,36 Kg/m <sup>3</sup> a 25°C
<b>pKa1</b>	4,43 a 25°C
<b>pKa2</b>	5,51 a 25°C

---

Fonte: Pubchem

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Fazer um estudo teórico por meio das apresentadas da mecânica quântica, das interações de ácidos mono e dicarboxílicos com a Base Esmeraldina (BE), com os ácidos: butírico ( $C_4H_8O_2$ ), succínico ( $C_4H_6O_4$ ), capróico ( $C_6H_{12}O_2$ ) e adípico ( $C_6H_{10}O_4$ ) em meio aquoso.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Criar algoritmos computacionais por meio de linguagem de programação *shell-bash*, *awk* e *python* para construção dos *inputs* de Bases Esmeraldinas, ácidos e água;
- ✓ Realizar a modelagem molecular das estruturas: esmeraldina-esmeraldina, esmeraldina-ácido, esmeraldina-água, esmeraldina, água e ácido;
- ✓ Calcular as variações de energia, geometrias otimizadas, “gaps” e posição de cargas e suas interações moleculares de esmeraldina-esmeraldina, esmeraldina-ácido, esmeraldina-água, esmeraldina, água e ácido;
- ✓ Examinar teoricamente as simulações das interações dos ácidos butírico, succínico, capróico e adípico em presença de moléculas de água.
- ✓ Modelar teoricamente a interação dos ácidos mono e dicarboxílico em água e verificar a interação com a Base Esmeraldina (EB);
- ✓ Verificar em modelagem molecular a simulação da formação do Sal Esmeraldina a partir da Base Esmeraldina desprotonada;

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho se dividiu em duas etapas, *i*) a modelagem dos sistemas: estrutura da base Esmeraldina (BE) na forma uma de tetrâmero, octômero e dodecâmero e as estruturas dos ácidos butírico, succínico, caproico, adípico; e moléculas de água. *ii*) coleta de dados por meio dos *outputs*: geometria de otimização, variação de energia, transferências de cargas, valores do *band gap* e valores e análises das regiões HOMO-LUMO de todos os modelos.

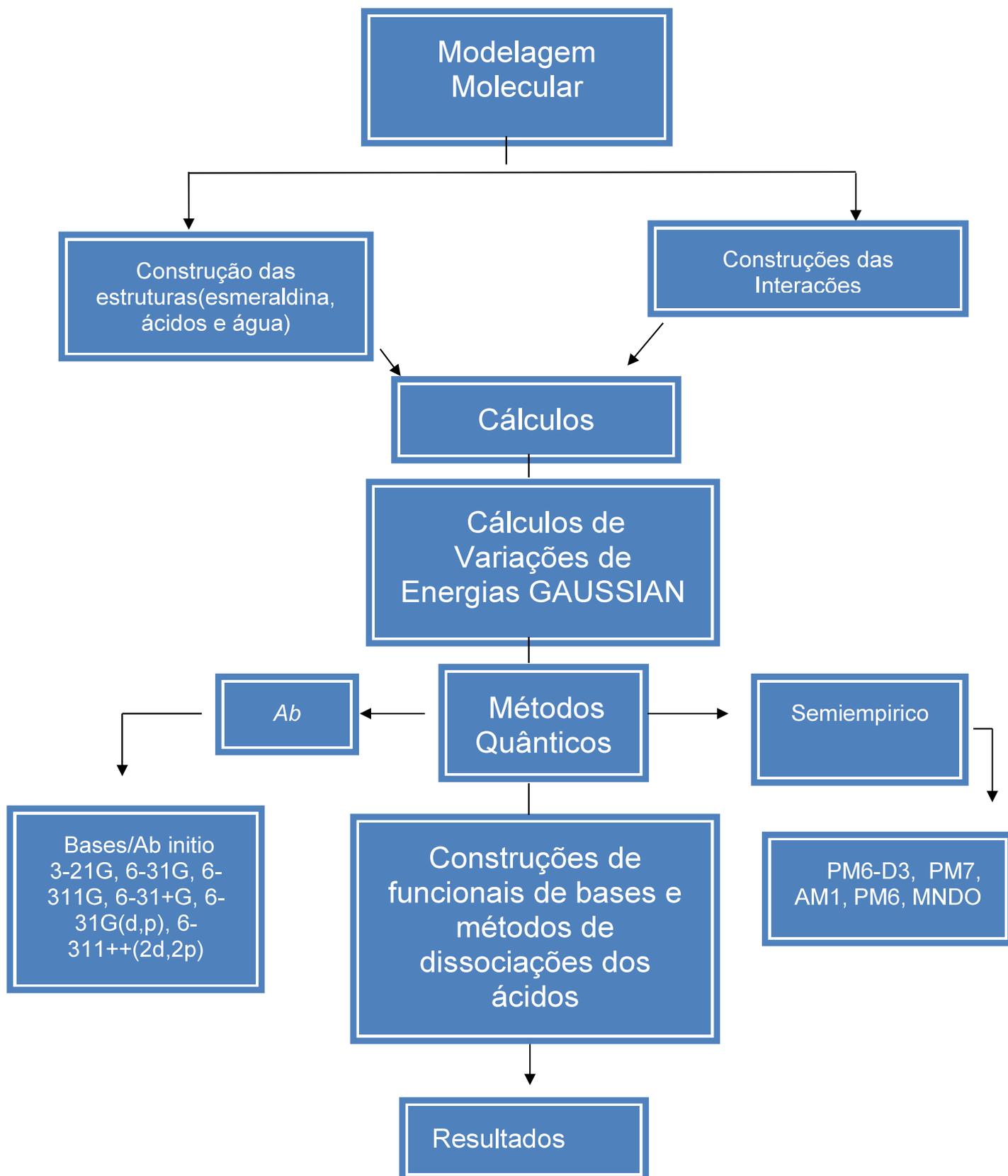
### 4.1 DESENVOLVIMENTO DAS ESTRUTURAS EM MODELAGEM MOLECULAR

Para atingir os objetivos propostos neste trabalho, utilizou-se um computador com configuração de 4GB de memória RAM, HD de 1TB e processador i3-2.00GHz, placa de vídeo de 4GB, e sistema operacional Linux Ubuntu versão 16.04, que auxiliou no desenvolvimento das estruturas moleculares e as simulações das interações entre as moléculas.

Para se obter resultados mais precisos e rápidos, utilizou-se infraestrutura do Centro Computacional de Alta Performance da Universidade Estadual de Goiás (UEG), que possui memória RAM de 385 Gbytes, 72 processadores, localizado na Gerência de Informática no *Câmpus* Central – Sede: Anápolis - CET.

Para a criação das estruturas de cada molécula criou-se *softwares* baseados nas linguagem *shell-bash* e *awk* no Linux. Essas moléculas foram construídas com auxílio de um programa de computador, o *gnuplot*, obedecendo os seguintes critérios: coordenadas internas, distâncias de ligações entre os átomos, ângulos de ligações/torções, geometrias e otimizações das estruturas.

Na figura 15 está apresentado o organograma dos procedimentos utilizados na modelagem molecular e os respectivos resultados. Utilizou-se os seguintes programas: GABEDIT para observar e analisar as regiões HOMO-LUMO de cada molécula estudada, MOPAC2016 para obter as variações de energia de cada estrutura molecular; o MOLDEN na observação das estruturas e geometrias de otimizações das moléculas.

**Figura 15:** Representação esquemática da organização dos procedimentos.

#### 4.1.1. Modelo do Algoritmo desenvolvido para gerar as estruturas moleculares

Desenvolveu-se um algoritmo para gerar *inputs* das estruturas moleculares: Bases Esmeraldinas, ácidos butanoico (butírico), butanodióico (succínico), hexanóico (capróico), hexanodióico (adípico) e moléculas de águas como solventes. Está apresentado no anexo I o algoritmo e as linguagens de programações *shell bash* e *awk*. Já, na geração dos *inputs* foram definidos termos por meio dos quais o algoritmo identifica as estruturas moleculares e as interações. A linha de comando genérico está representada conforme a linha de comando 1:

**Linha de comando 1:** Representação genérica da linha de comando de otimização das estruturas.

```
#!/zz-cluster-esmeraldinas-acido-aguas.sh PAni (tipo 1) ácidos (tipo 2) águas (tipo 3) métsemi  
(PM6-D3) mult (SINGLET) cargas (0) MetAb(B3LYP ) base (3-21-G) cargas Ab (0) MulAb (1)  
proAb (14) memAb (30) num de nitrogênio (19)
```

Nesta representação: (PAni), (ácido) e (água) correspondem, cada um deles, a um conjunto de 4 códigos que fornecem informações necessárias para que o algoritmo identifique as estruturas das Bases Esmeraldinas, os ácidos carboxílicos e as moléculas de águas, respectivamente, como também suas interações. O significado de cada código do algoritmo para a formação das Bases Esmeraldinas é explicado conforme a tabela 5.

**Tabela 5:** Representações dos códigos dos comandos para as Bases Esmeraldinas.

<b>Códigos</b>	<b>Valores/possíveis</b>	<b>Significados</b>
tipo 1	1 ou 0	Se o valor for 1, o <i>cluster</i> apresenta uma estrutura da Base Esmeraldina; se 0, não haverá estrutura da Base Esmeraldina
qtipo 1	n	n representa a quantidade de anéis na Base Esmeraldina, podendo variar de 4, 8, 12, 16...
mtipo 1	1 ou 2	Se o valor for 1, o <i>cluster</i> apresenta somente uma cadeia da BE; se 2, duas cadeias ou dímeros.
otipo 1	1 ou 0	Se o valor for 1, o algoritmo otimiza as interações no clusters; se 0, não otimiza.

Também, utilizou-se a mesma lógica computacional para o desenvolvimento das estruturas moleculares dos ácidos e das moléculas de águas, conforme Tabelas 6 e 7, respectivamente.

**Tabela 6:** Representações dos códigos de comandos para os ácidos.

<b>Códigos</b>	<b>Valores/possíveis</b>	<b>Significados</b>
tipo 2	2 ou 0	Se o valor for 2, o <i>cluster</i> apresenta uma estrutura dos ácidos AB, AS, AC e AA; se 0, não haverá ácido.
qtipo 2	4 ou 6	4 representa a quantidade de cadeias carbônica, podendo variar de 4 a 6 (butanóico e hexanóico).
mtipo 2	1 ou 2	Refere-se ao modelo do ácido se o valor for 1, o <i>cluster</i> apresenta monoácido; se 2, diácido.
otipo 1	1 ou 0	Se o valor for 1, o algoritmo otimiza as interações nos clusters; se 0, não otimiza.

**Tabela 7:** Representações dos códigos de comandos para as moléculas de águas.

<b>Códigos</b>	<b>Valores/possíveis</b>	<b>Significados</b>
tipo 3	3 ou 0	Se o valor for 3, o <i>cluster</i> apresenta uma estruturas de moléculas de águas; se 0, não haverá moléculas de águas.
qtipo 3	n	n representa a quantidade de moléculas de água no <i>cluster</i>
mtipo 3	0 ou 1	O zero refere-se meio neutro (H <sub>2</sub> O), o 1 refere meio ácido formação do cátion (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ).
otipo 3	1 ou 0	Se o valor for 1, o algoritmo otimiza as interações no <i>cluster</i> , se 0, não otimiza.

Os métodos utilizados para fazer as análises das interações dos *clusters* foram os semiempírico e *ab initio*. São comumente empregados em estudo da química quântica baseado no formalismo Hartree-Fock, usado com frequência em modelagem molecular. Foram analisados também, os estados de multiplicidades (os spin) das estruturas moleculares e as cargas dos *clusters*. Nas tabelas 8 e 9 estão as informações multiplicidade e cargas utilizados.

**Tabela 8:** Representações dos códigos semiempíricos, multiplicidades e cargas.

<b>Códigos</b>	<b>Valores/possíveis</b>	<b>Significados</b>
<b>método/ semiempírico</b>	PM6-D3, PM7, AM1, PM6 e MNDO	No <i>cluster</i> , estes métodos foram substituídos entre si de modo a obter os melhores resultados.
<b>Mult</b>	Singleto, dubleto, tripleto e quarteto	As multiplicidades correspondem aos orbitais vazios e preenchidos nas regiões HOMO-LUMO nos <i>clusters</i> .
<b>Cargas</b>	-3, -2, -1, 0, 1, 2 e 3.	São cargas que podem variar conforme o estado de multiplicidade no <i>Shell</i> .

**Tabela 9:** Representações dos códigos *ab initio*, multiplicidade e cargas.

<b>Códigos</b>	<b>Valores/possíveis</b>	<b>Significados</b>
<b>MétodoAb</b>	HF, B3LYP, UHF, UB3LYP e MP2	Métodos <i>ab initio</i> foram usados B3LYP e UB3LYP. Estes métodos foram substituídos no <i>cluster</i> conforme os resultados alcançados.
<b>baseAb</b>	3-21G, 6-31G, 6-31+G, 6-311G, 6-31G(d,p), 6-311++G(2d, 2p).	Funções de ondas utilizadas para calcular os <i>inputs</i> .
<b>cargasAb</b>	-3, -2, -1, 0, 1, 2 e 3.	São valores que podem variar conforme a carga desejada. Se as cargas forem pares têm-se singlete ou tripleto; ímpares, dubleto e quarteto
<b>mulAb</b>	1, 2, 3 ou 4.	São singlete(1), dubleto(2), tripleto (3) e quarteto (4). Correspondem às quantidade de elétron de valência desemparelhados.
<b>procAb</b>	8, 12, 14, 18, ...	Correspondem á quantidade de processadores no supercomputador.
<b>memAb</b>	20, 24, 28, 32, ...	Identifica a quantidade de memória RAM, GB no supercomputador.

Embora a última informação da linha de comando representada no esquema 1 corresponda à posição 19, este poderia ser substituído por outras posições (por exemplos 55, 91, ...) que representam posições dos átomos de nitrogênio. No entanto, assegurou-se que são posições estrategicamente escolhidas, para que ocorresse o ataque eletrofílico.

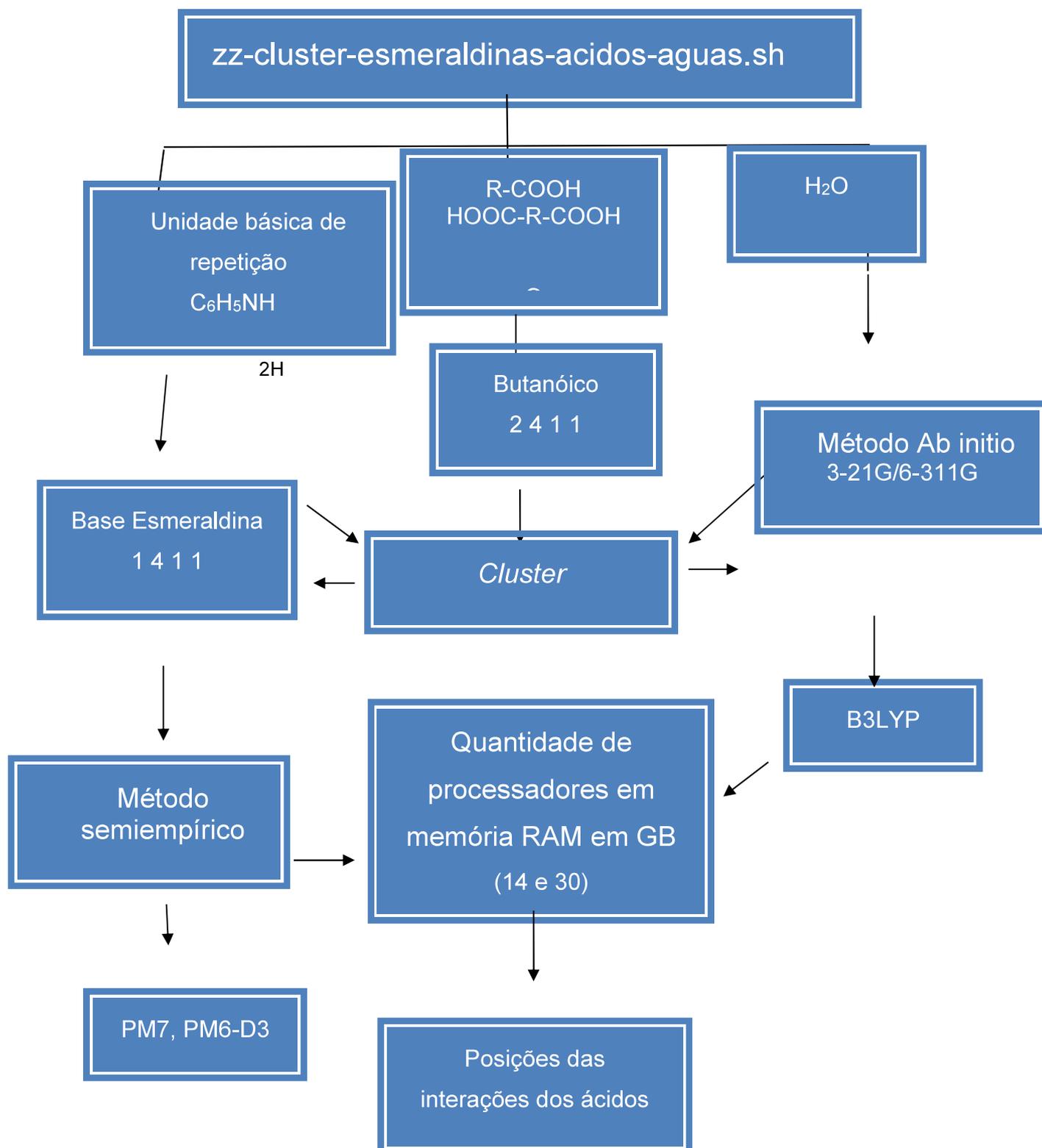
De acordo com o método proposto, um *cluster* com estrutura da Base Esmeraldina, na forma de tetrâmero, que interage com uma estrutura de ácido monocarboxílico do tipo butanoico, e contenha 8 moléculas de água, otimizada, pode ser representado pela linha de comando 2:

**Linha de comando 2:** Gerar *inputs* do complexo Esmeraldina + água + ácido.

```
#!/zz-cluster-esmeraldinas-acido-aguas.sh 1 4 1 1 2 4 1 1 3 8 0 1 PM6-D3 SINGLET 0 B3LYP  
3-21-G 0 1 14 30 19
```

Os algoritmos que foram usados para a construção e obtenção dos resultados das interações entre as moléculas das Bases Esmeraldina, ácido e água, são representados Figura 16.

**Figura 16:** Representação esquemática da organização dos *clusters*.



#### 4.1.2 Construções dos tipos de Modelos de Esmeraldinas (BE)

É importante ressaltar que, os modelos de Bases Esmeraldinas foram estudados na forma de tetrâmero, octâmero e dodecâmero. As *Keywords* foram definidas no *gnuplot*, para que fosse possível definir as posições atômicas e as coordenadas internas e externas. Em seguida analisou-se as distâncias de ligações dos ângulos de torções, de modo a formar os anéis aromáticos. Após a criação da estrutura de referência (anel aromático e um átomo de nitrogênio), os demais meros foram seguindo a equação 4.1.

$$A_{tc} = 1 + (n - 1) \cdot 12 \quad (4.1)$$

Sendo:

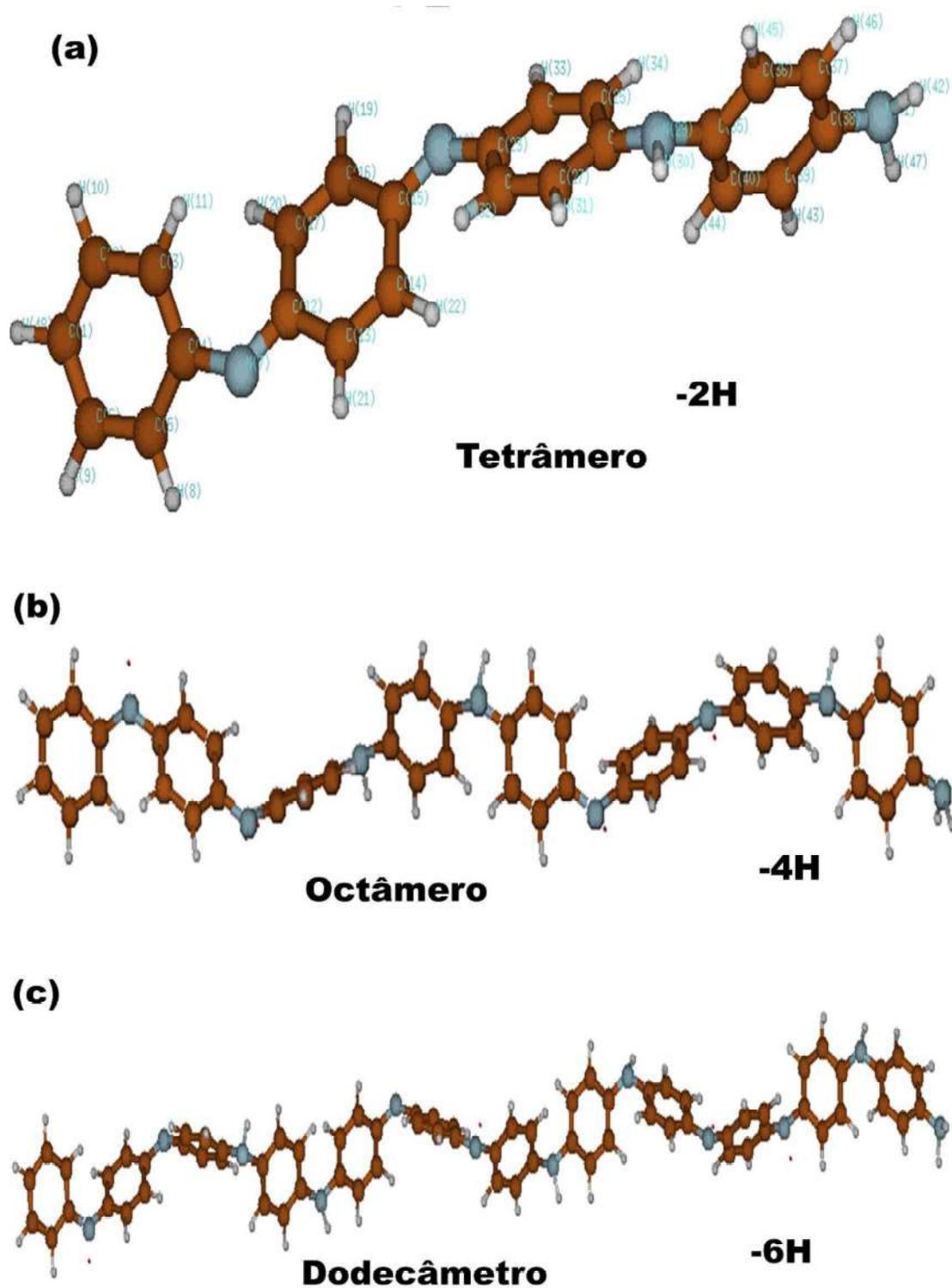
$A_{tc}$ = números de átomos de carbonos;

n: quantidade de anéis que se repetem nos modelos de BE;

12: números de átomos na estrutura de referência;

Na Figura 17 estão representadas as estruturas das bases Esmeraldinas. O tetrâmero é formado por quatro anéis aromático com dois nitrogênios amina e dois imina com seus respectivos átomos numerados. O octâmero é constituídos por oito anéis aromáticos, quatro nitrogênios amina e quatro imina. O dodecâmero é constituído por doze anéis aromáticos, seis nitrogênios amina e seis imina.

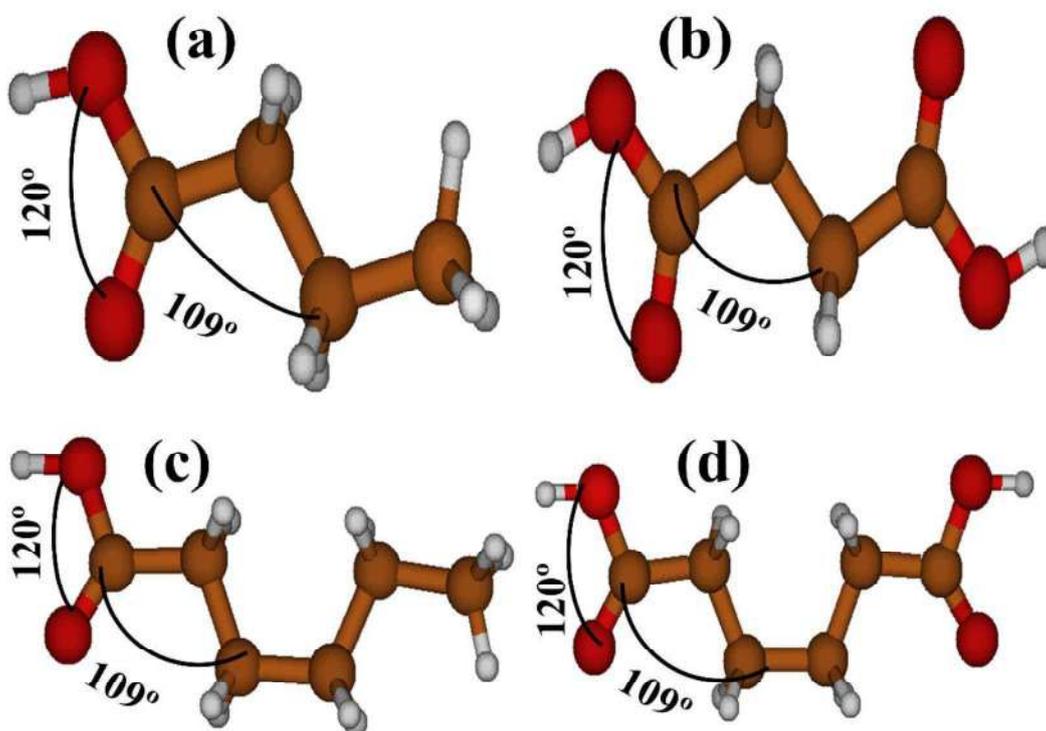
**Figura 17** – Representações dos modelos de Bases Esmeraldinas. (a) BE com 1 unidade de repetição Tetrâmero. (b) BE com 2 unidades de repetições Octâmero. (c) BE com 3 unidades de repetições Dodecâmetro. Carbono (marrom); nitrogênio (cinza) e hidrogênio (branco)



### 4.1.3 Construções dos tipos de modelos de Ácidos

Abordou-se no Tópico 4.1.2, Figura 1 os modelos das construções dos ácidos, os quais se dão por meio de coordenadas internas, ângulos de ligação, e distância de ligação. Nas Figuras 18 (a) e (b) representou-se os ácidos monocarboxílicos butírico e capróico, cuja as distâncias de ligações entre carbonos, hidrogênios e oxigênios foram em média  $\sim 1,50\text{\AA}$ , e os ângulos de ligações foram  $\sim 109,5^\circ$  (C-C-C) e  $120^\circ$  (H-C=O). Na figura 18 estão representada as estruturas moleculares dos ácidos butírico (a), succínico (b), capróico (c) e adípico (d), e os respectivos valores de ângulos de ligação.

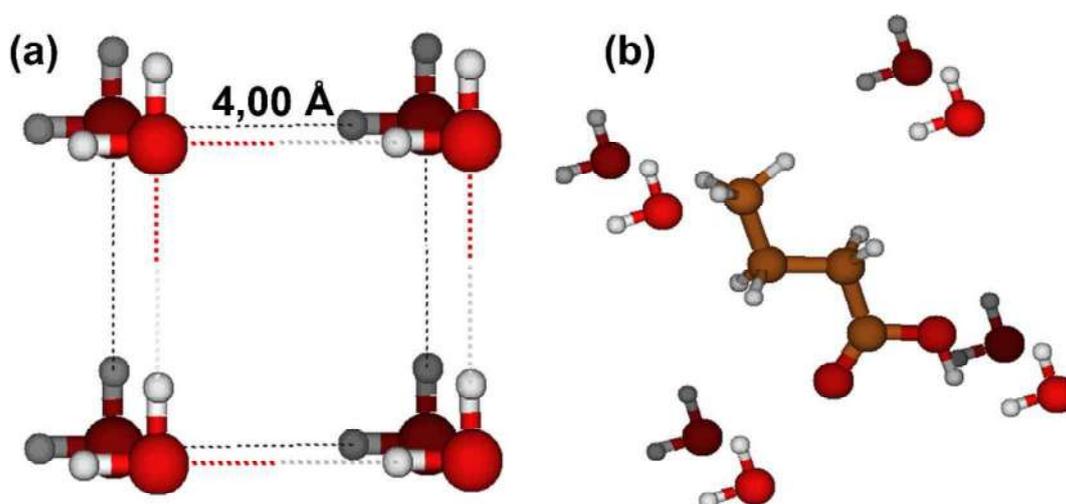
**Figura 18:** Representações dos modelos dos ácidos. (a) ácido butírico. (b) ácido succínico. (c) ácido caproico. (d) ácido adípico, com suas respectivas ângulos de ligação/torção. Carbono (marrom); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



#### 4.1.4 Construções dos modelos de água

As construções das moléculas de águas também foram criadas usando coordenadas internas, ângulos de ligação e distância de ligação conforme abordado no (Tópico 4.1.2). As *Keywords* no *gnuplot* foram posicionadas em formato de um cubo. Após gerar moléculas de água em forma de cubo, colocou-se uma molécula de ácido no centro do cubo de modo a simular a solvatação do ácido. As posições das moléculas de água foram importantes para que ocorresse a transferência do hidrogênio. Foi estrategicamente escolhida uma posição das moléculas de água em relação ao ácido, para a ocorrência da transferência do hidrogênio ácido para a molécula de água. Essa posição foi denominada como posição “inicial”. As distâncias e ângulos de ligação das moléculas de água em formato de cubo e a representação da posição inicial da otimização do *cluster* estão representadas Figura 19.

**Figura 19:** Representações das posições das moléculas de água em formato de um cubo. (a) representação das moléculas de águas em forma de cubo. (b) Posição inicial das moléculas de águas solvatando o ácido butanóico. Carbono (marrom); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



## 4.2. CÁLCULOS TEÓRICOS

Os cálculos de todos os *inputs* foram desenvolvidos e otimizados, de acordo com os seguintes parâmetros: distância de ligação, otimização das estruturas, variação de energia, transferências de cargas dos ácidos e orbitais de fronteiras HOMO e LUMO.

### 4.2.1 OTIMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS

A otimização de todas as estruturas foi realizada utilizando-se o método em mecânica quântica semiempírico PM6 executado no pacote computacional MOPAC2016. Na otimização das estruturas, os parâmetros analisados foram a distância de ligação e, ângulos de ligação/torção. Para as obtenções das coordenadas otimizadas nas criações dos *inputs* utilizou-se o software GAUSSIAN 09, otimizando o método como a DFT/B3LYP.

### 4.2.2 Variação de Energia

As energias dos *clusters* (estruturas isoladas) foram obtidas com base na equação de Schrödinger, usando de métodos quânticos a DFT, *ab initio*, B3LYP e com a auxílio da função de onda 6-311G-D3. Para as variações de energias de interação usou-se a seguinte equação genérica 4.2.

$$\Delta E = [E_f(\text{interação do } cluster \text{ do produto}) - E_i(\text{interação do } cluster \text{ dos reagentes})] \quad (4.2)$$

Na equação 4.2 o primeiro termo corresponde à energia de interação entre os *clusters* da base esmeraldina, do ácido e das moléculas de águas. O segundo corresponde à soma dos valores de energia individuais dos *cluster* da base esmeraldina, do ácido e das moléculas de água, sendo:

$$E_i = ER_1 + ER_2 + ER_3 \quad (4.3)$$

Onde:

$E_f = EP$

$ER_1$  = Energia da Esmeraldinas (BE) (reagente);

$ER_2$  = Energia do Ácidos (reagente);

$ER_3$  = Energia das 8 moléculas de águas;

$EP$  = Energias das interações moleculares (produtos);

### 4.2.3 Transferências de cargas

No estudo da carga do ânion foram analisadas as estruturas moleculares dos seguintes ácidos:  $C_4H_8O_2$ ,  $C_4H_6O_4$ ,  $C_6H_{12}O_2$  e  $C_6H_{10}O_4$ . Para o cálculo da transferência de carga utilizou-se o método em mecânica quântica PM6-D3. Realizou-se este estudo objetivando analisar a transferência dos hidrogênios ácidos para as moléculas de águas ou diretamente para os diferentes modelos de esmeraldinas (BE).

Os valores das transferências de cargas foram coletados usando a equação 4.4.

$$\bar{\delta}_{(\text{oligômero})-H^+} = -\sum(\bar{\delta}_{R-COO^-} + 8 \bar{\delta}_{H_2O}) = 0 \quad (4.4)$$

A equação genérica 4.3. Está de acordo com o princípio de que a soma das cargas dos *clusters* é igual a zero.

### 4.2.4 |HOMO-LUMO|

O HOMO e o LUMO são orbitais de fronteiras, e podem dar informações que possibilitem caracterizar se um material é isolante, semicondutor ou condutor de eletricidade. O HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) é o orbital de fronteira ocupado de maior energia e o LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) é o orbital de fronteira desocupado de menor energia.

Utilizou-se como o termo *gap* para a diferença de energia HOMO-LUMO, e como base de cálculo tem-se a equação 4.5.

$$gap = |E_{HOMO} - E_{LUMO}| \quad (4.5)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como teste preliminar foi avaliada a eficiência de algumas funções de onda no estudo da interação entre ácidos orgânicos de referências e moléculas de água. Desta forma, foi possível escolher as funções de ondas mais eficientes no estudo de transferências de hidrogênios ácidos, as quais foram utilizadas no estudo principal. Assim as construções dos *clusters* e os cálculos dos *inputs* foram realizados por meio do método semi-empírico PM6 e o método DFT/B3LYP com os funcionais de ondas 6-311G e 3-21G, e executado no pacote computacional GAUSSIAN09. Foram gerados dados e informações relacionados às geometrias moleculares, variações de energia das interações moleculares, transferências das cargas dos ânions, posições das moléculas de água, valores de energia dos HOMO e LUMO e distância de ligação. Assim, simulações foram executadas tendo como propósito a formação de Sal Esmeraldina (SE) em meio aquoso, ou seja, a dopagem da base esmeraldinas com os seguintes ácidos AB, AS, AC e AA.

### 5.1 Avaliação das Funções de Onda

Com a finalidade de escolher a função de onda mais eficiente para estudar a formação do Sal Esmeraldina, fez-se testes de estudo teórico em modelagem molecular usando o funcional de base B3LYP e um conjunto de funções de ondas, que estão descritas na Tabela 10. Analisou-se as funções de onda e o tipo de métodos quânticos, semiempírico e *ab initio*, com os seguintes ácidos interagindo com moléculas de água, com a finalidade de observar a formação do íon hidrônio: metanóico (HCOOH), etanóico (H<sub>3</sub>CCOOH), cloro-metanóico (ClCOOH), dicloro-etanóico (Cl<sub>2</sub>CHCOOH), tricloro-etanóico (Cl<sub>3</sub>CCOOH), butanóico (H<sub>3</sub>CC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH), butanodióico (HOCC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH), hexanóico (H<sub>3</sub>CC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>COOH) e hexanodióico (HOCC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>COOH). Inicialmente usou-se os ácidos fortes (CH<sub>2</sub>O, CHO<sub>2</sub>, ClCH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> e Cl<sub>3</sub>CHO<sub>2</sub>) para avaliar a eficiência das funções de onda no estado da transferência de próton para a formação da íon hidrônio. A partir dessas análises usou-se as diferentes funções de onda para estudar os ácidos fracos (H<sub>3</sub>CC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH, HOCC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH,

$\text{H}_3\text{CC}_4\text{H}_8\text{COOH}$ ,  $\text{HOCC}_4\text{H}_8\text{COOH}$ ) com a finalidade de obter resultados compatíveis com aqueles observados com os ácidos fortes.

Na tabela 10 estão relacionadas as funções de onda e os ácidos estudados. Os termos “sim” e “não” foram usados para indicar se a transferência de próton do ácido para a água, usando uma determinada função de onda, ocorreu ou não. Os resultados mostram a formação do íon hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) para os ácidos metanoico, cloro-metanoico, dicloro-metanóico, butanoico, butanodióico, hexanoico e hexanodióico usando-se a função de onda 6-311G. Os ácidos dicloro-metanóico, butanoico e butanodióico apresentaram formação de  $\text{H}_3\text{O}^+$  usando a função de onda 6-311G-D3. A função de onda 6-31+G(D3) foi eficiente para os ácidos tricloro-metanóico e hexanoico. A função de onda 6-31+G-(D3) foi eficiente somente para o cloro-metanoico. A função de onda 3-21G foi eficiente para todos os ácidos, enquanto a 6-31G(d)-D3 somente para o ácido tricloro-metanóico.

Em continuidade aos dados apresentados na (Tabela 10), a otimização dos ácidos tricloro-metanóico e hexanoico houve formação do íon ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) quando otimizado com a função de onda 6-31+G(d). Ao otimizar os ácidos orgânicos com o funcional de base 6-31+G-(D3) houve formação de íon hidrônio somente com o cloro-metanoico. Ainda mais, a otimização de todos os ácidos orgânicos citados na (Tabela 10) gerou-se a formação de  $\text{H}_3\text{O}^+$  com função de onda 3-21G, enquanto a função de onda 6-32G(d)-D3 houve transferência do próton e formação de ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) com ácido tricloro-metanóico. Usando as funções de onda 6-311++G(2d,2p), 6-311+++G(2p,2p) e 6-31++G(d)-D3, não houve a transferência de próton em nenhum dos casos estudados. Após a finalização dos testes, observou-se que das 10 funções de ondas testadas, gerando 100 possibilidades, em apenas 35% dos testes houve formação do íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Assim as funções de onda escolhidas para estudo das interações envolvendo as bases esmeraldinas, os ácidos carboxílicos em moléculas de água foram 6-311G e 3-21G.

**Tabela 10:** Resultados das funções das bases utilizadas nas formações dos íons  $H_3O^+$  usando os seguintes ácidos: metanóico, etanóico, cloro-metanóico, dicloro-etanóico e tricloro-etanóico, butanóico, butanodióico, hexanóico e hexanodióico.

	6-31+ G(d)	6-311 G	6-31+ G-D3	6-311- G-D3	6-311+G(2d,2p)	6-311+++G(2d,2p)	3-21 G	6-31+G	6-31G(d)-D3	6-31++G(d) -D3
<b>Bases</b>										
<hr/>										
<b>Ácidos</b>										
<b>HCOOH</b>	Não	Sim	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não
<b>ClCOOH</b>	Não	Não	Sim	Não	Não	-	Sim	Sim	Sim	Não
<b>H<sub>3</sub>CCOOH</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não
<b>ClCH<sub>2</sub>COOH</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não

$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não
$\text{Cl}_3\text{CCOH}$	Sim	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	-
$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	-
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Não	Sim	Não	Sim	-	Sim	Sim	Sim	Não
$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Sim	Sim	Não	Sim	Não	Não	Sim	-	Não
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-	Sim	Não	Não	-	Sim	Sim	Sim	Não

---

**Funções de Bases**

Sim<sup>o</sup>: Corresponde o método que houve formação do próton,  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

“ Não<sup>o</sup>”: Não houve formação do próton,  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

“-”: Não houve interação.

## 5.2 Estudo das Interações entre Estruturas da Base Esmeraldina e os Ácidos Carboxílicos.

### 5.2.1 Resultados das Interações entre Modelos da Base Esmeraldina

O estudo das interações entre as estruturas propostas foram realizadas em três etapas: *i*) estudo das interações entre pares paralelos de estruturas da base esmeraldina na forma de tetrâmero, octâmero e dodecâmero; *ii*) estudo das interações de uma estrutura da base esmeraldina (tetrâmero, octâmero ou dodecâmero) com moléculas dos ácidos carboxílicos; *iii*) duas estruturas da base esmeraldina (tetrâmero, octâmero dodecâmero) interagindo com moléculas dos ácidos carboxílicos. As cores distintas nos orbitais de fronteiras HOMO e LUMO significam que a função de onda muda de sinal, sendo o azul cargas positivas e vermelhas cargas negativas.

### 5.2.2 Interações moleculares entres estruturas da Base Esmeraldina

Os estudos de interação entre as estruturas da base esmeraldina foram realizados com intuito de obter informações relativas ao HOMO e LUMO e, conseqüentemente, valores de gap de energia. Os valores de *band gap* possibilitam classificar um determinado material como sendo isolante, semiconductor ou condutor da corrente elétrica (LUI *et al.*, 2013, p. 19249).

Nas figuras 20, 21 e 22 estão representadas as estruturas dos pares da base esmeraldinas de acordo com o número de meros, e os respectivos orbitais de fronteiras: (a) HOMO-tetrâmero e (b) LUMO-tetrâmero; (c) HOMO-octômero e (d) LUMO-octômero; (e) HOMO-dodecâmero e (f) LUMO-dodecâmero. Os anéis aromáticos das estruturas foram numerados para facilitar a descrição da localização dos orbitais de fronteiras. As distâncias de ligações entre as estruturas paralelas da base esmeraldina foram de 12,4 Å, usando como referência átomos de hidrogênio localizados em anéis aromáticos da região central de cada estrutura. Na tabela 11 estão apresentados os valores de *gap* e a região de localização dos orbitais de fronteira. Esses resultados foram obtidos utilizando o método a DFT/B3LYP, com função de onda 6-311G.

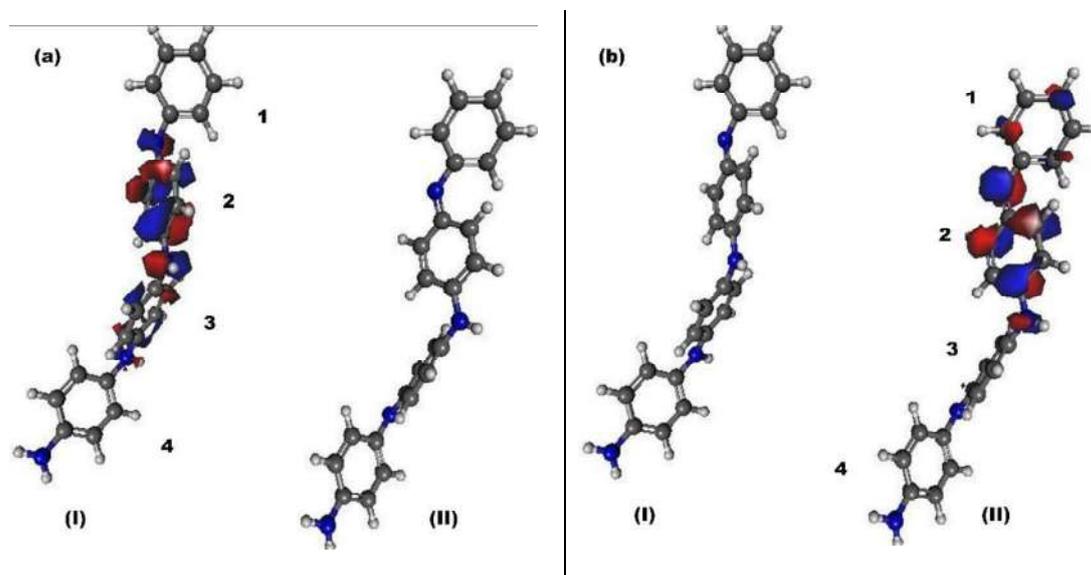
**Tabela 11:** Valores dos *gaps* dos modelos de bases Esmeraldinas e as respectivas localizações dos orbitais HOMO e LUMO. Usou-se o método DFT/B3LYP com função de onda DFT/6-311G.

Tetrâmero	Octômero	Dodecâmero
Gap = 6,6 eV	Gap = 6,5 eV	Gap = 6,8 eV

Ao observar os valores dos *gaps* de energia das diferentes estruturas de base esmeraldinas na tabela 11, notou-se que os valores dos *gaps* diminuíram proporcionalmente com o aumento da cadeia do polímero.

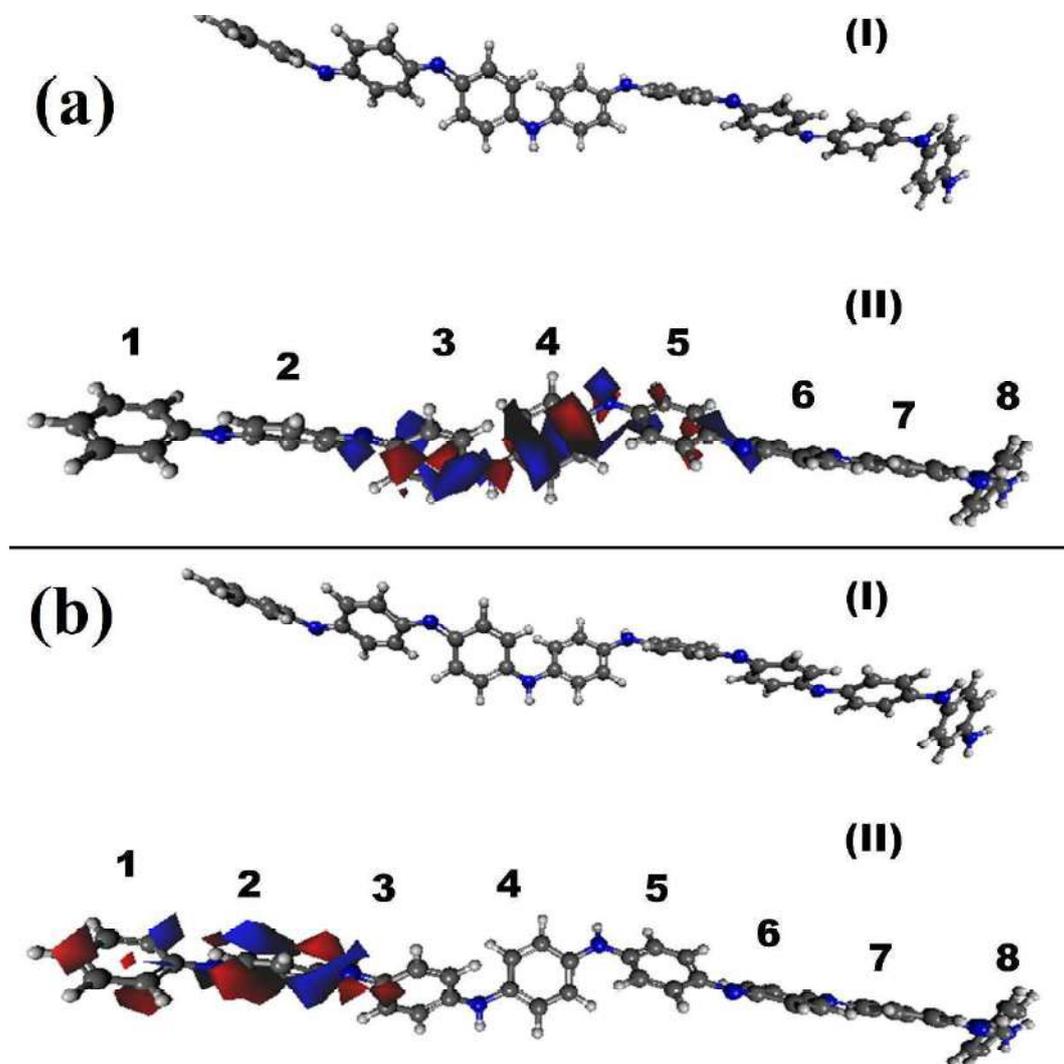
Ao analisar a Figura 20 (a) e (b) observou-se que os orbitais HOMO da interação entre tetrâmeros se localizaram nos anéis centrais da estrutura (I), enquanto o LUMO se localizou nos anéis da extremidade oposto ao grupo  $-NH_2$  terminal.

**Figura 20:** Representação dos orbitais HOMO e LUMO (a) HOMO tetrâmero (b) LUMO tetrâmero usando a DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



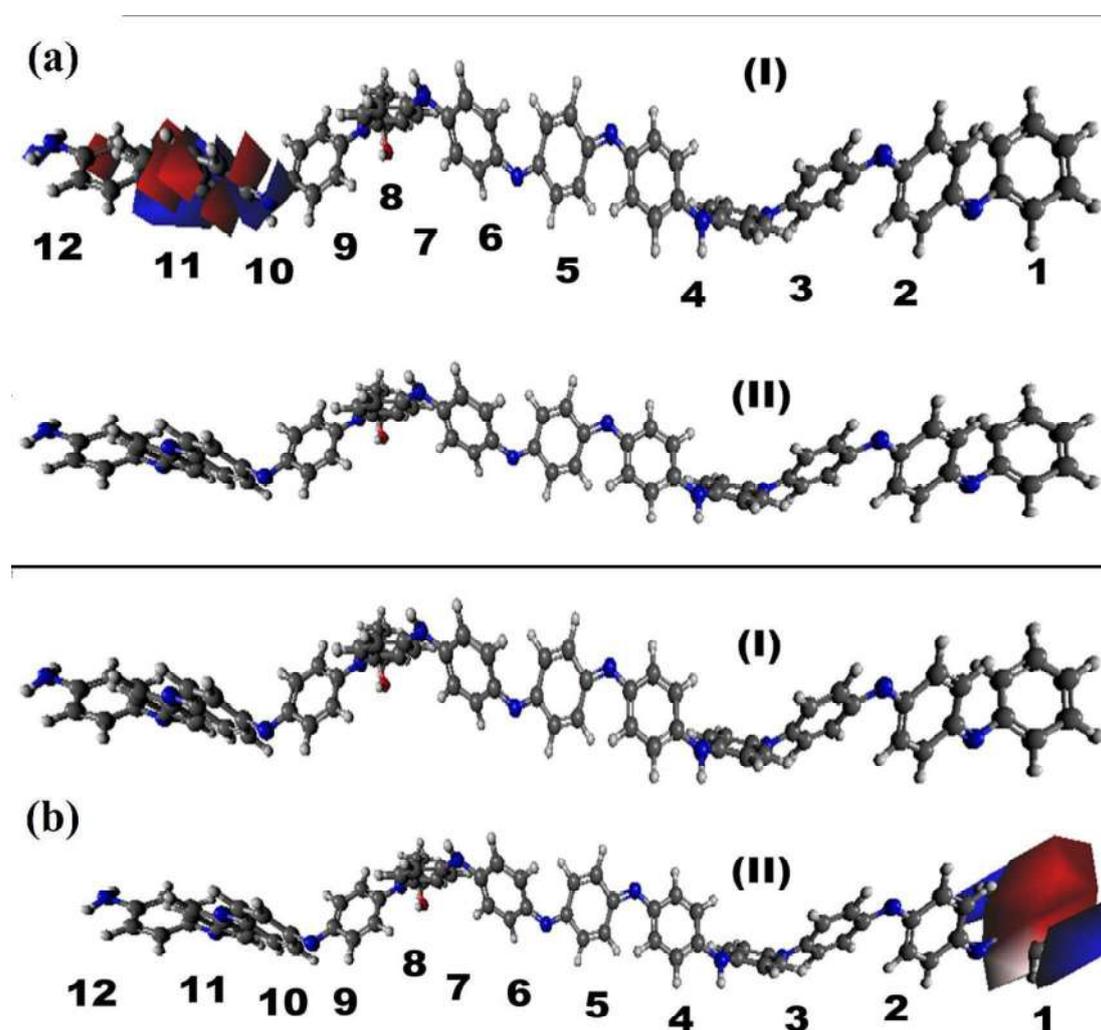
Na figura 21 (a) e (b), interação entre octômeros, observa-se que HOMO está localizado na região central da estrutura (II) e que o LUMO se localizou na mesma estrutura, na extremidade oposta ao grupo  $-NH_2$  terminal.

**Figura 21:** Representação dos orbitais HOMO e LUMO (a) HOMO octômero (b) LUMO octômero usando a DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



Ao comparar as Figuras 22 (a) e (b) dos dodecâmero, notou-se que HOMO está localizado nos anéis das extremidades no modelo (I) em direção ao grupo terminal  $\text{-NH}_2$ , e o LUMO no anel da estrutura (II) do dodecâmero na extremidade oposta ao grupo terminal  $\text{-NH}_2$ .

**Figura 22:** Representação dos orbitais HOMO e LUMO (a) HOMO dodecâmero (b) LUMO dodecâmero usando a DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



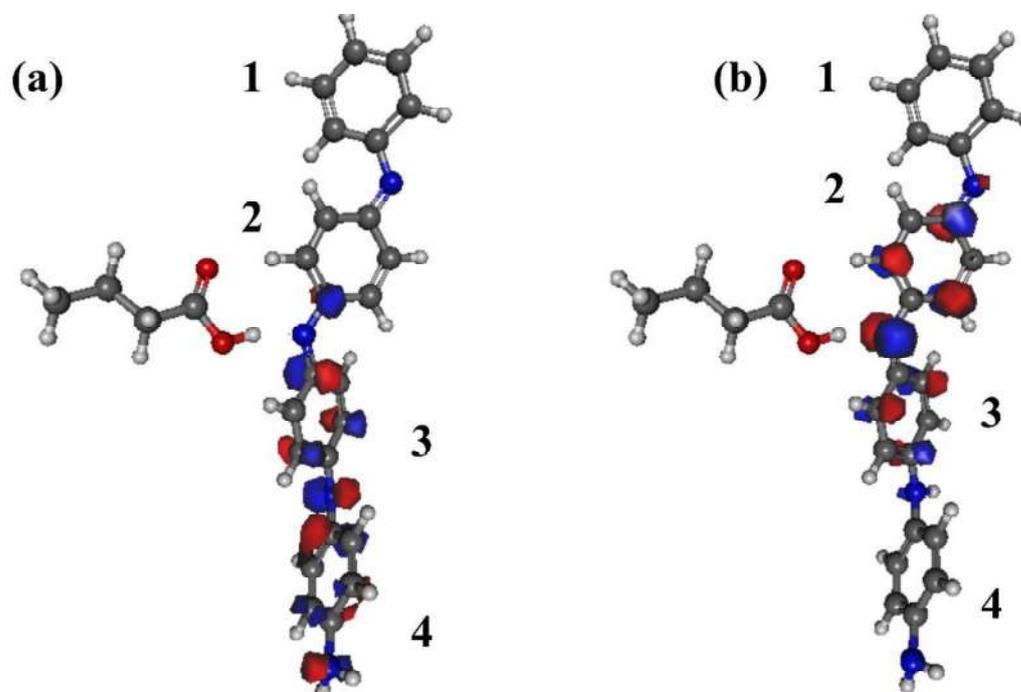
Ao analisar as representações dos orbitais HOMO (orbital molecular de maior energia ocupado) e LUMO (orbital molecular de menor energia desocupado) conclui-se que, a região do HOMO concentra-se com mais frequências nos anéis aromáticos das extremidades dos modelos de Esmeraldinas (BE) mais próximas ao grupo amina, indicando que essas regiões tem caráter nucleofílico, cujo aumento da densidade eletrônica pode ser atribuída à deslocalização dos elétrons livres do grupo amina em direção aos anéis aromáticos adjacentes. Enquanto os orbitais LUMO foram localizados nos anéis mais afastados do grupo amina terminal, indicando que essas regiões da

molécula apresentam menor densidade eletrônica e, portanto, atuam como eletrofílicos. Como apresentado na Tabela 11, todos os modelos de BE apresentaram valores de *band gap* superiores à 5,0 eV. De acordo com a literatura, materiais com *band gap* maior que 5,0 eV são considerados isolantes da corrente elétrica (ALMEATAQ, *et al.*, 2013).

### 5.2.3 Interações moleculares das Bases Esmeraldinas e ácidos monocarboxílicos

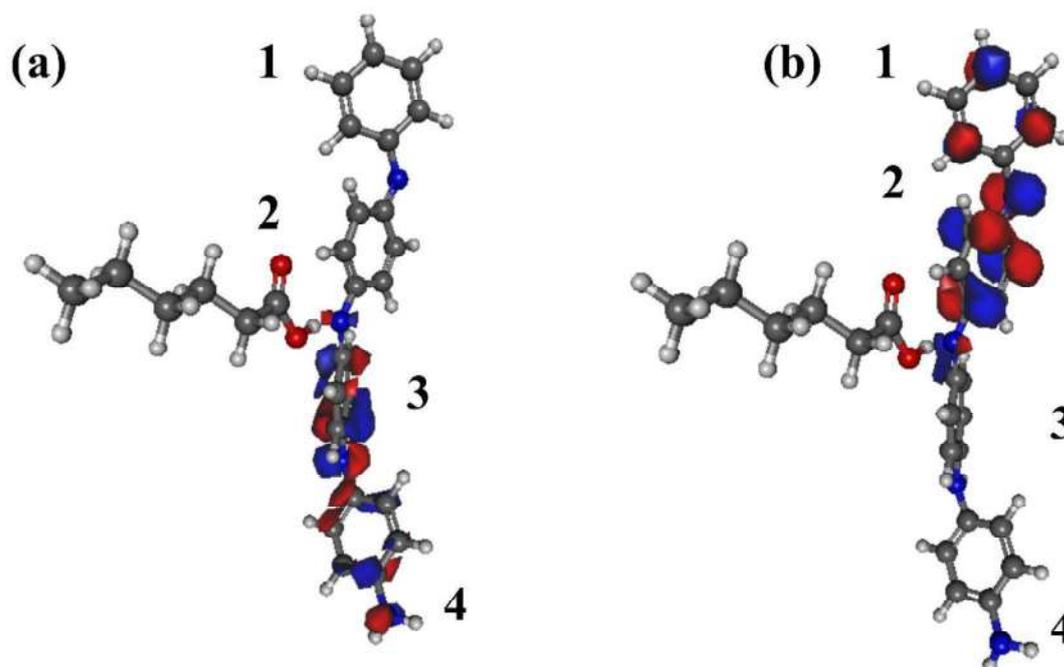
As estruturas das bases esmeraldinas dopadas com ácidos monocarboxílicos de acordo com o número de meros estão representadas nas Figuras 23, 24, 25, 26, 27 e 28 com seus respectivos orbitais de fronteira: (23a) HOMO-tetrâmero-butírico e (23b) LUMO-tetrâmero-butírico, (24a) HOMO-tetrâmero-capróico, (24b) LUMO-tetrâmero-capróico, (25a) HOMO-octômero-butírico, (25b) LUMO-octômero-butírico, (26a) HOMO-octômero-capróico, (26b) LUMO-octômero-capróico, (27a) HOMO-dodecâmero-butírico, (27b) LUMO-dodecâmero-butírico, (28a) HOMO-dodecâmero-capróico e (28b) LUMO-dodecâmero-capróico. Os anéis aromáticos representados nas figuras foram numerados para facilitar a explicação da localização de orbitais de fronteiras. As distâncias de ligações calculadas entre os modelos estudados foram em média 2,12 Å, tendo como referencial átomos de hidrogênios dos ácidos carboxílicos e o nitrogênio do grupo imina localizados nos anéis aromáticos centrais de cada estrutura. Na Tabela 12 estão representados os valores de *gap* e a região de localização dos orbitais de fronteira. Os resultados foram obtidos utilizando o método a DFT/B3LYP, com a base 6-311G.

**Figura 23:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AB. (b) LUMO-tetrâmero-AB. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



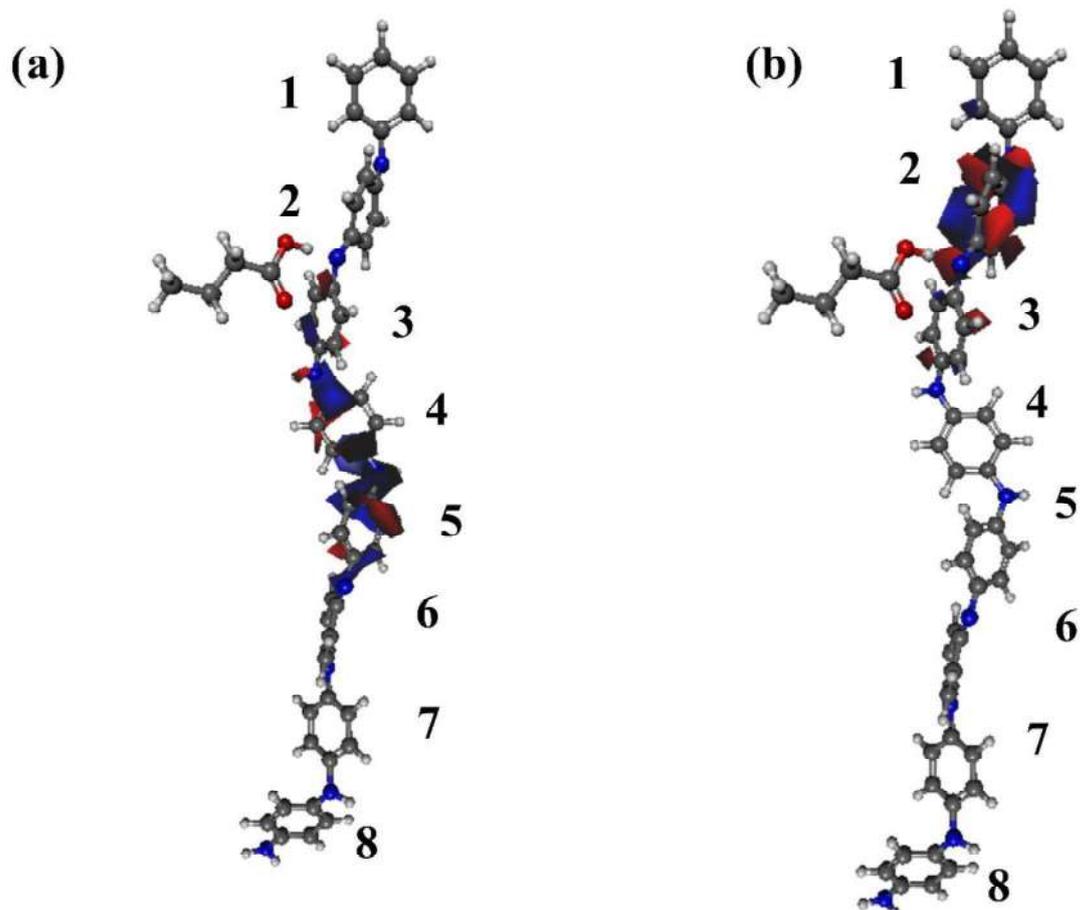
Nas Figuras 24 (a) e (b), que representa a interação entre o ácido capróico e o tetrâmero da BE, observa-se que o HOMO se localizou nos dois anéis da BE adjacentes ao grupo amina terminal, enquanto o LUMO localizou-se nos dois anéis da extremidade oposta ao grupo amina terminal. Esses resultados mostram que a região nucleofílica localiza-se nas proximidades do grupo amina terminal e a região eletrofílica na extremidade oposta.

**Figura 24:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AC. (b) LUMO-tetrâmero-AC. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



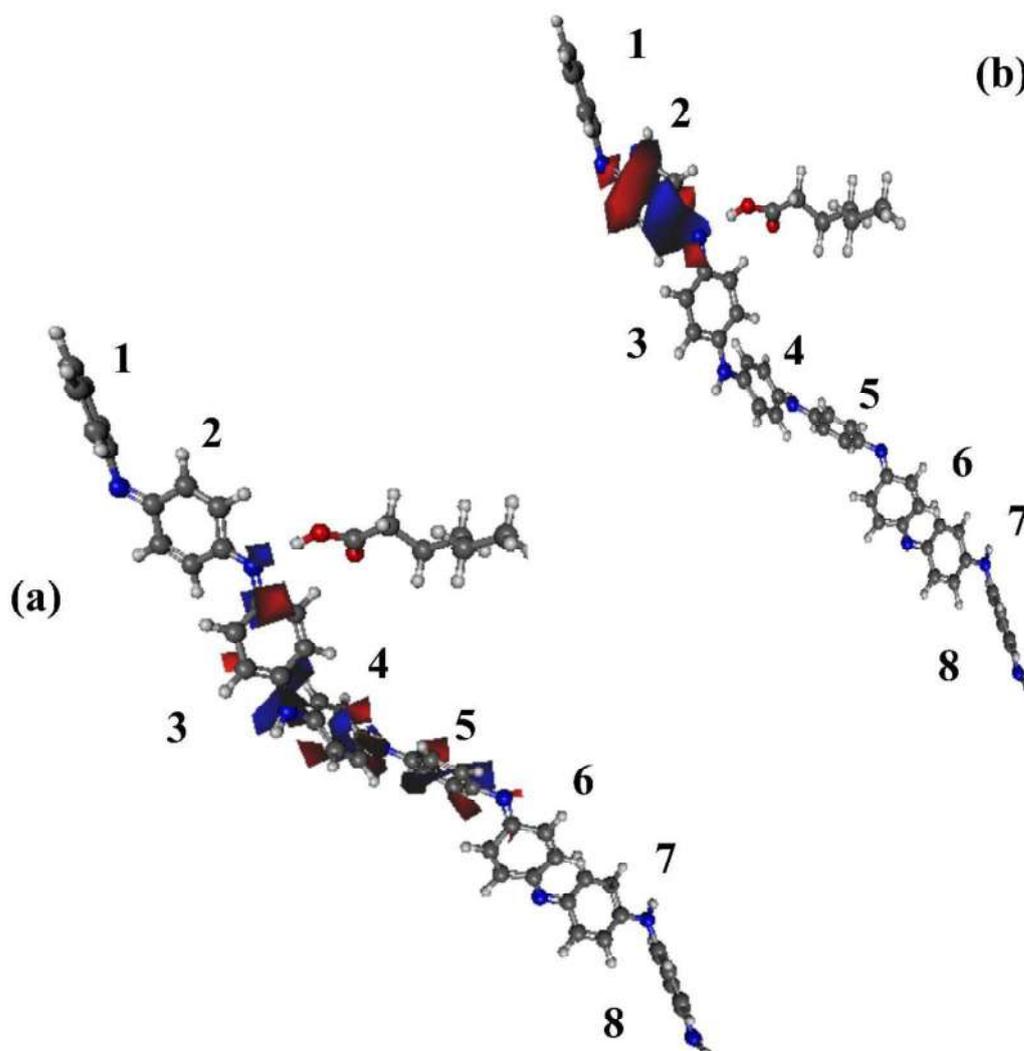
Na Figura 25 (a) e (b), que representa a interação entre o ácido butírico e o octômero da BE, observa-se que o HOMO está localizado na região central da estrutura da BE nos anéis 4 e 5, e o LUMO no anel 2. Nesse caso, também observa-se a tendência do HOMO se localizar em regiões voltadas para o grupo  $\text{-NH}_2$  terminal e o LUMO na extremidade oposta mas adjacente ao grupo carboxílico do ácido.

**Figura 25:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-octômero-AB. (b) LUMO-octômero-AB. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



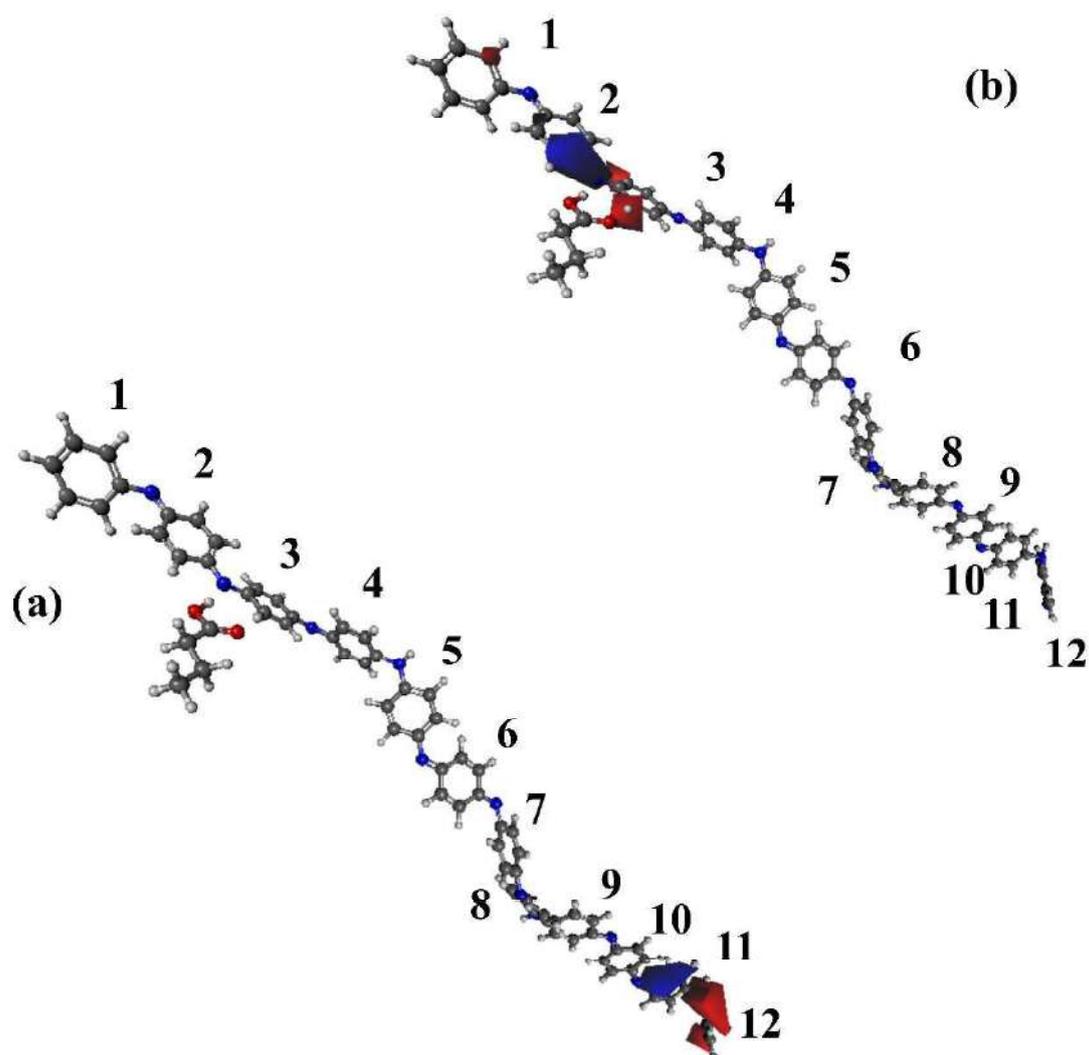
Na Figura 26 (a) e (b), que representa a interação entre o ácido capróico e o octâmero da BE, observa-se que o HOMO localizou-se na região central da estrutura da BE estendendo-se pelos anéis 3 a 5, e o LUMO localizou-se no anel 2, adjacente ao grupo carboxílico do ácido.

**Figura 26:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-octômero-AC. (b) LUMO-octômero-AC. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



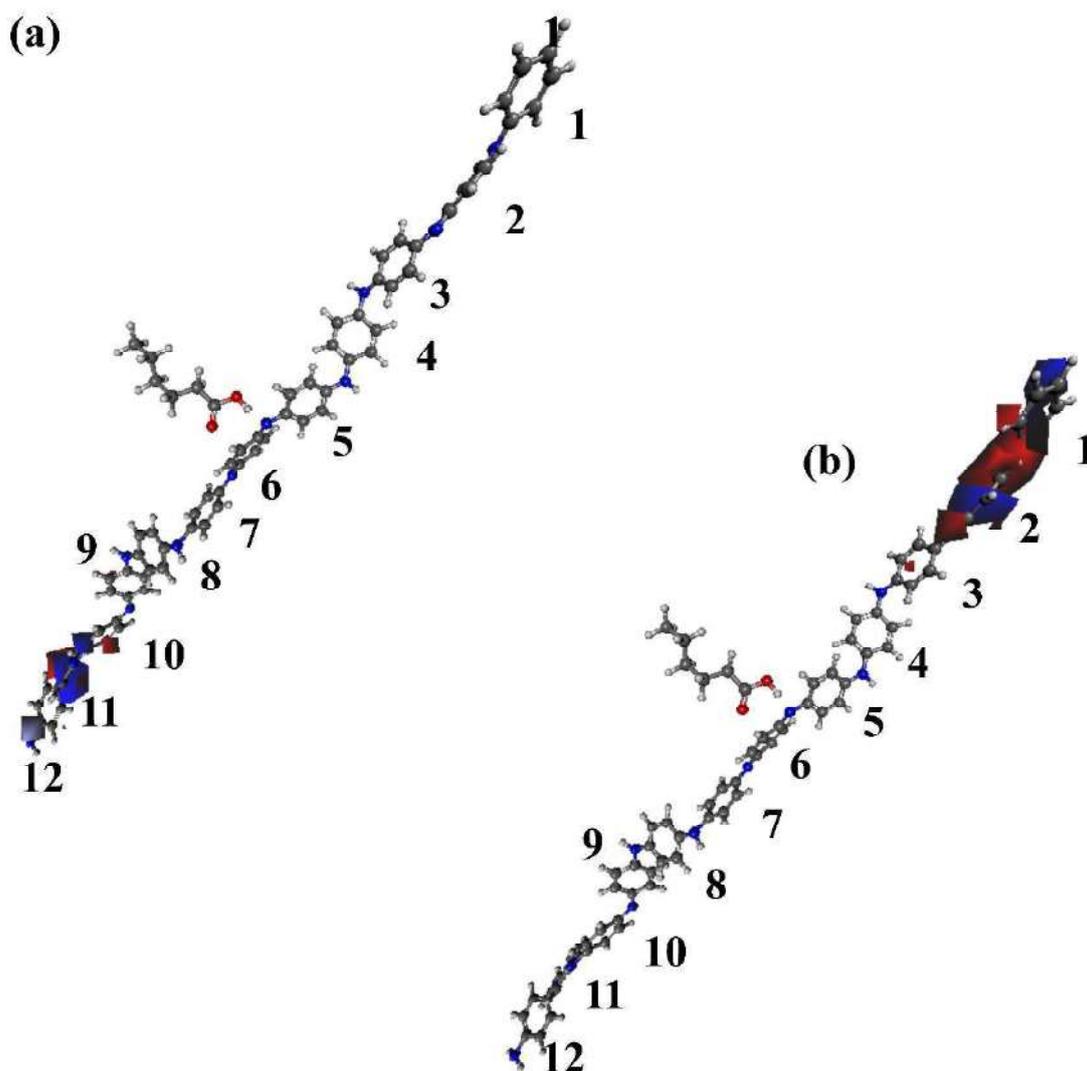
Na Figura 27 (a) e (b), que representa a interação entre o ácido butírico e o dodecâmero da BE, observa-se que o HOMO localizou-se nos anéis 11 e 12 adjacentes ao grupo terminal  $\text{-NH}_2$ , e o LUMO no anel aromático 2, adjacente ao grupo carboxílico do ácido, e na extremidade oposta ao grupo  $\text{-NH}_2$ .

**Figura 27:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-dodecâmero-AB. (b) LUMO-dodecâmero-AB. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



Na Figura 28 (a) e (b) é representada a interação entre o ácido caprónico e o dodecâmero da BE. Nesse caso, a região de interação ocorreu entre os anéis 5 e 6, na parte central da molécula, ao invés dos anéis 2 e 3. O orbital HOMO localizou-se nos anéis 10, 11 e 12 adjacentes ao grupo amina. O LUMO foi localizado na extremidade oposta ao grupo  $\text{-NH}_2$ , nos anéis 1, 2 e 3.

**Figura 28:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-dodecâmero-AC. (b) LUMO-dodecâmero-AC. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



Após as análises apresentadas, constatou-se que ao otimizar o processo de interação das Esmeraldinas (BE) com ácidos monocarboxílicos (AB e AC), os orbitais HOMO localizaram-se em direção aos grupos -NH<sub>2</sub>. O LUMO ao contrário, localizou-se nas extremidades opostas ao grupo -NH<sub>2</sub>. Observou-se que o tamanho da cadeia carbônica do ácido dopante, 4 e 6 carbonos, não influenciou a tendência de localização dos orbitais de fronteira nas moléculas de BE. Entretanto, ao se posicionar a molécula do ácido de forma a interagir com a região central do oligômero maior (dodecâmero), gerando uma certa simetria,

observou que os orbitais de fronteiras se deslocaram para as extremidades opostas da estrutura de BE.

#### **5.2.4 Interações moleculares entre duas moléculas de Base Esmeraldina paralelas e estruturas de Ácidos Monocarboxílicos**

A condutividade elétrica dos polímeros está diretamente relacionada ao *gap* de energia, o qual é influenciado pelas interações com outras espécies químicas que atuam como dopantes (LEEUEWAN, *et al.*, 201, p. 12). Partindo desse conceito teórico, analisou-se a interação molecular de dois modelos de Esmeraldinas (BE) paralelas interagindo com os ácidos monocarboxílicos (AB e AC). Nas Figuras 29, 30 e 31 estão representados as estruturas dos pares de base esmeraldina de acordo com o número de meros e o tipo de ácido, e os seus respectivos orbitais de fronteiras: (a) e (b) HOMO-tetrâmero-butírico e LUMO-tetrâmero-butírico; (c) HOMO-tetrâmero-capróico e (d) LUMO-tetrâmero-capróico; (e) e (f) HOMO-octômero-capróico e LUMO-octômero-capróico. Os anéis aromáticos nos diferentes modelos de base esmeraldina foram numerados para facilitar a descrição da localização dos orbitais de fronteira. As estruturas também foram numeradas de tal forma que aquela que interage com o grupo carboxílico do ácido será considerada a (I).

A distância de ligação entre as estruturas paralelas das bases esmeraldinas e esmeraldinas, ácido e base esmeraldinas foram em média 11,55 Å (esmeraldina- esmeraldina) e 2,91 Å (esmeraldina-ácido), usando como referência átomos de hidrogênio localizados em anéis da região central de cada estrutura. Na Tabela 13 estão representados os valores de *gap* e a região de localização dos orbitais de fronteira. Esses resultados foram obtidos por meio do método a DFT, com o funcional de base B3LYP e função de onda 6-311G.

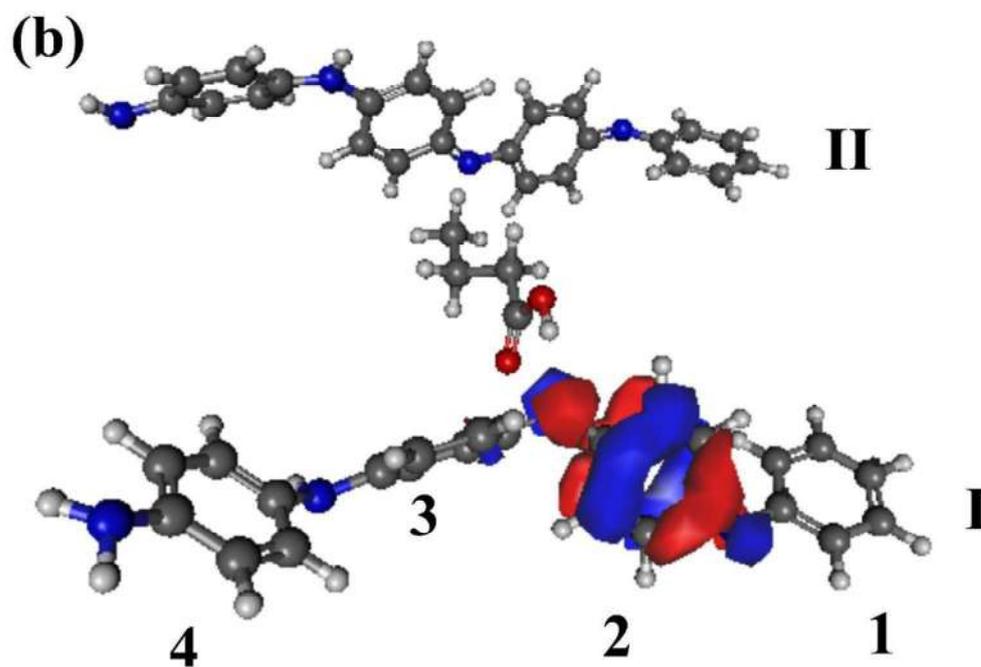
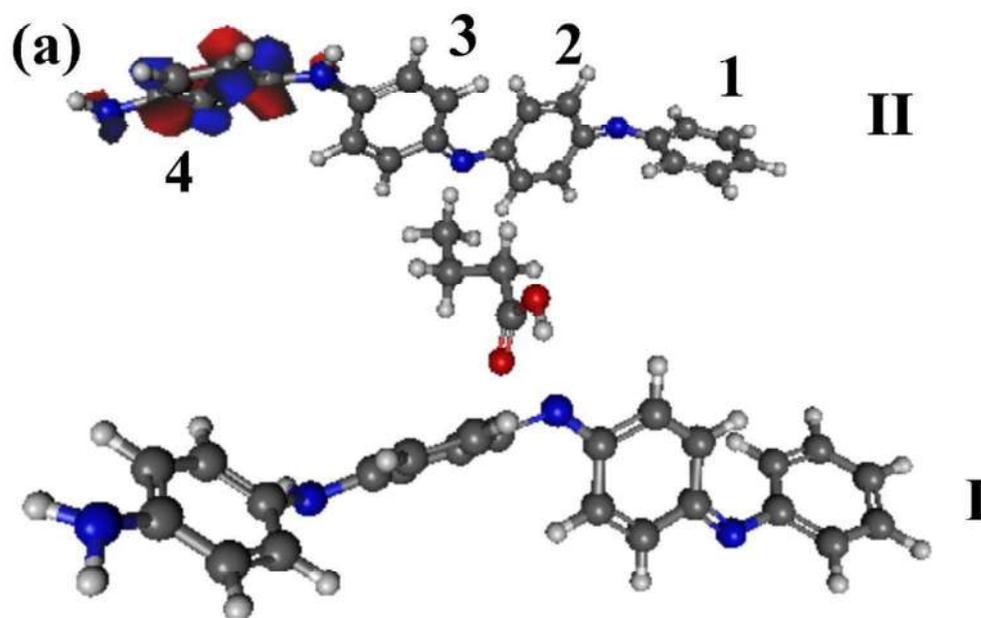
**Tabela 13:** Valores dos *gaps* dos modelos de bases Esmeraldinas com os ácidos AB e AC e as respectivas localizações dos orbitais HOMO e LUMO. Usou-se o método a DFT/6-311G.

Tetrâmeros	Octômeros
<i>Gap</i> = 7,1	<i>Gap</i> = 6,8

Com base na literatura, como já referenciado anteriormente, os valores dos *gaps* de energia das diferentes estruturas de bases esmeraldinas dopadas com ácidos carboxílico apresentaram característica de material isolante visto que os valores dos *gaps* foram superiores à 5,0 eV. Observando os dados da Tabela 13, constata-se que os valores dos *gaps* de energia diminuem com o aumento da cadeia do polímero. Comparando os valores de *gap* dos pares de oligômeros interagindo com o ácidos, com os valores dos pares interagindo entre si, sem os ácidos (Tabela 11), observou-se que a presença dos ácido aumentou os valores de *gap*.

Ao analisar as Figuras 29 (a) e (b), que representam as interações dos tetrâmeros com o ácido butírico, observou-se que o HOMO localizou-se no anel 4 adjacente ao grupo amina terminal da estrutura (II),, e o LUMO no anel 2 da estrutura (I), na extremidade oposta ao grupo amina e adjacente ao grupo carboxila, —COOH do ácido.

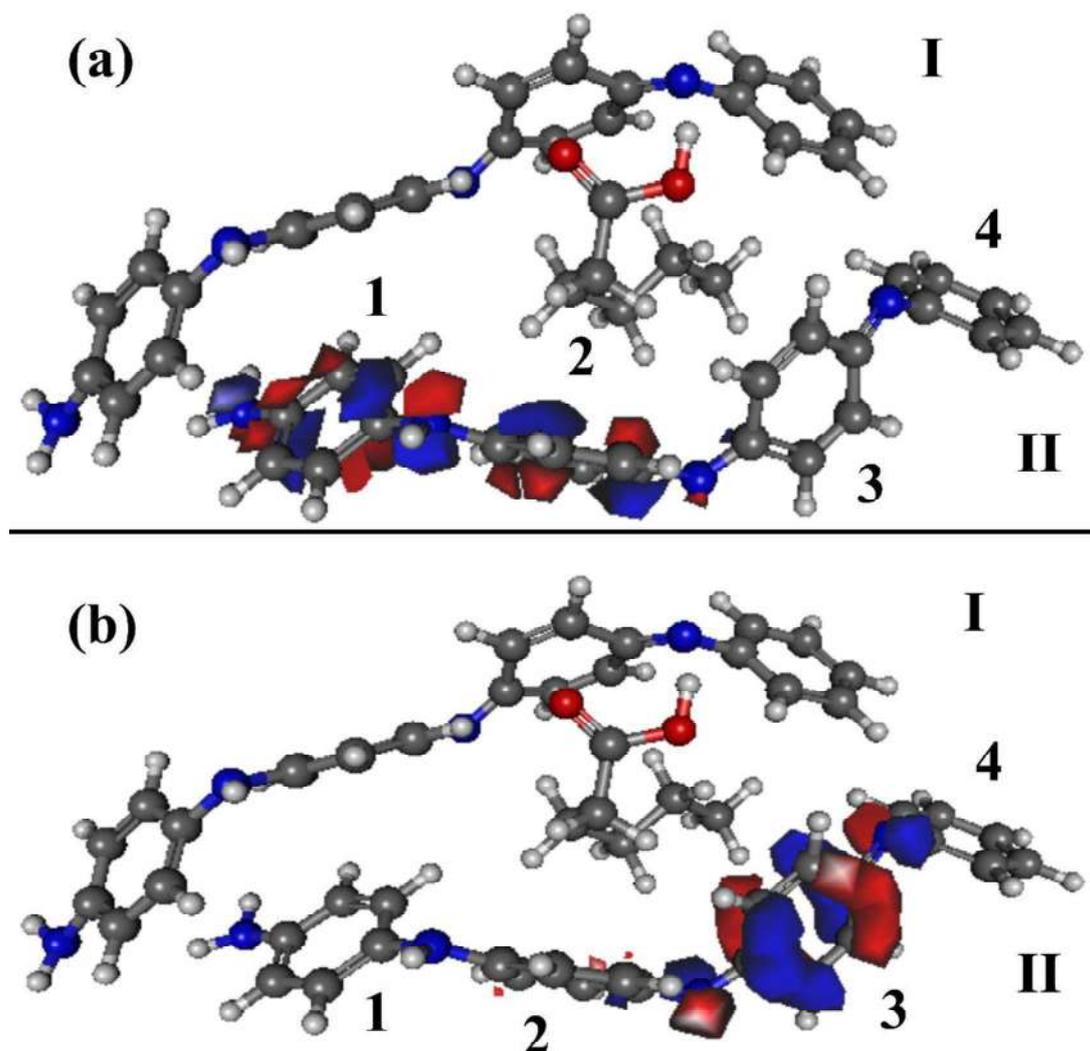
**Figura 29:** Representações dos orbitais HOMO. (a) HOMO-tetrâmero-AB. (b) LUMO-tetrâmero-AB. DFT/B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



As Figuras 30 (c) e (d), que representam os tetrâmeros interagindo com o ácido caprónico, verificou-se que o HOMO está localizado nos anéis 3 e 4

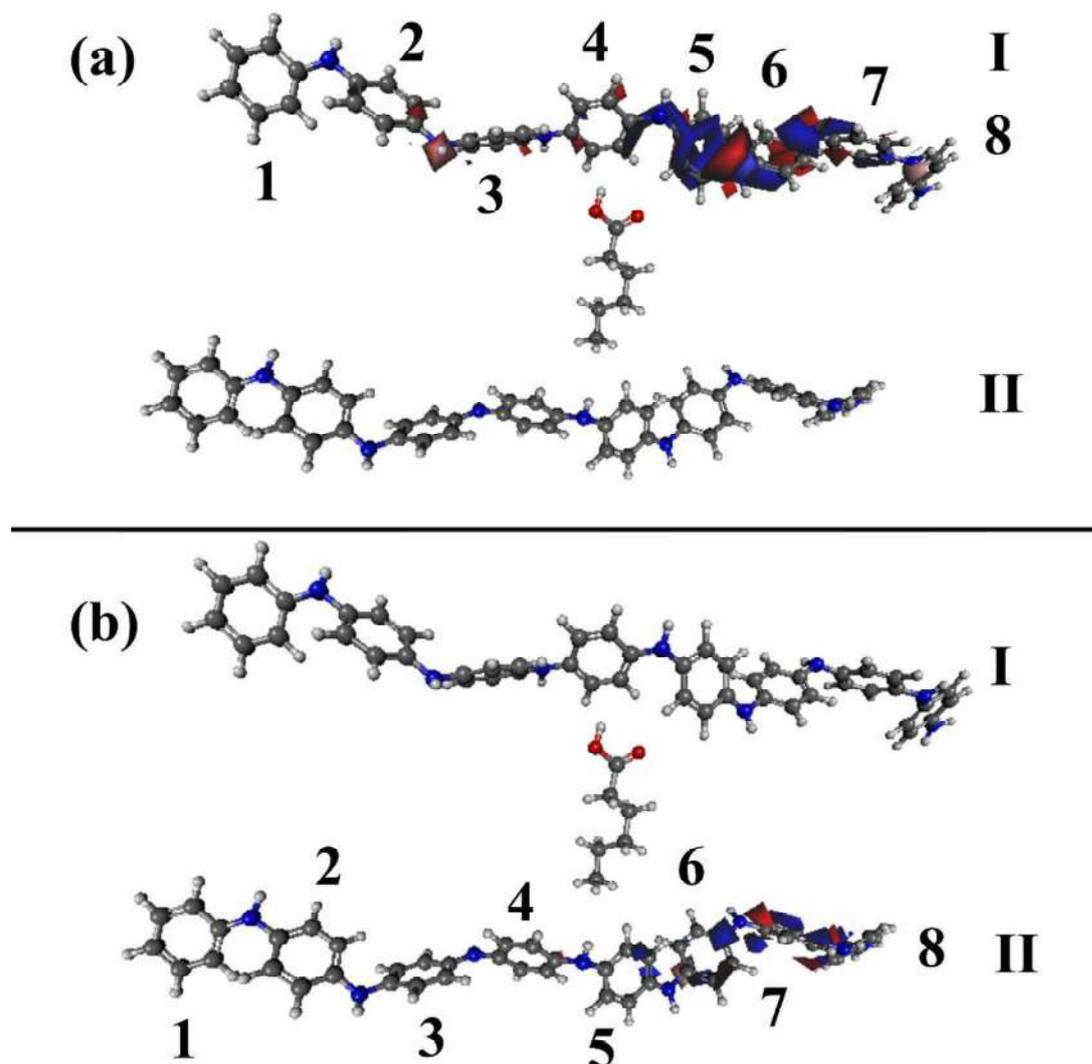
adjacentes ao grupo amina terminal da estrutura (II), e o LUMO no anel 2 da mesma estrutura.

**Figura 30:** Representações dos orbitais HOMO. (a) HOMO-tetrâmero-AC. (b) LUMO-tetrâmero-AC. DFT/6-311G.



Nas Figuras 31 (a) e (b), que representam as interações entre octômeros da BE com o ácido capróico, observou-se que o orbital HOMO se localizou na região dos anéis 5, 6 e 7 da extremidade adjacente ao grupo amina da estrutura (II), enquanto o LUMO está nos anéis 7 e 8 adjacentes ao grupo amina terminal da estrutura (II).

**Figura 31:** Representações dos orbitais HOMO. (a) HOMO-octômero-AC. (b) LUMO-octômero-AC. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



### 5.2.5 Interações moleculares entre uma estrutura de Bases Esmeraldinas e uma estrutura de Ácidos Dicarboxílicos.

Os estudos teóricos de interação entre estruturas da base esmeraldina foram realizados por meio dos orbitais de fronteiras HOMO-LUMO com propósito de obter os valores de *gap* de energia. Como base em estudos teóricos os valores dos *gaps* de energia possibilita, classificar se um material é isolante, semicondutor ou condutor da corrente elétrica (LEEUEWAN, *et al.*, 201, p. 14).

Nas figuras 32, 33, 34, 35, 36 e 37 estão representadas as estruturas de base esmeraldinas de acordo com o número de meros interagindo com os ácidos

dicarboxílico succínico (AS) e adípico (AA) e os respectivos orbitais de fronteiras: 32 - (a) HOMO-tetrâmero-succínico e (b) LUMO-tetrâmero-succínico, 33 - (a) HOMO-tetrâmero-adípico e (b) LUMO-tetrâmero-adípico, 34 - (a) HOMO-octômero-succínico e (b) LUMO-octômeros-succínico, 35 - (a) HOMO-octômero-adípico e (b) LUMO-octômero-adípico, 36 - (a) HOMO-dodecâmero-succínico e (b) LUMO-dodecâmero-succínico, 37 - (a) HOMO-dodecâmero-adípico e (b) LUMO-dodecâmero-adípico. Os anéis aromáticos das estruturas foram numerados para facilitar a descrição da localização dos orbitais de fronteiras. As distâncias de ligações entre as estruturas de base esmeraldina e da base esmeraldina e o ácido carboxílico foram, respectivamente, 11,55 Å e 2,91 Å, usando como referência átomos de hidrogênio localizados em anéis aromáticos da região central de cada estrutura. Na Tabela 14 estão apresentados os valores de *gap* e região de localização dos orbitais de fronteiras.

Esses resultados foram obtidos pelo método em mecânica quântica DFT/B3LYP com função de base 6-311G.

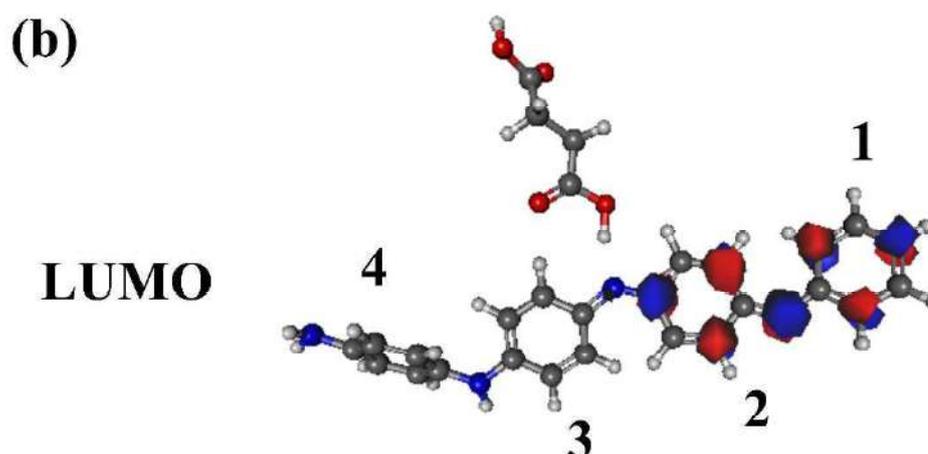
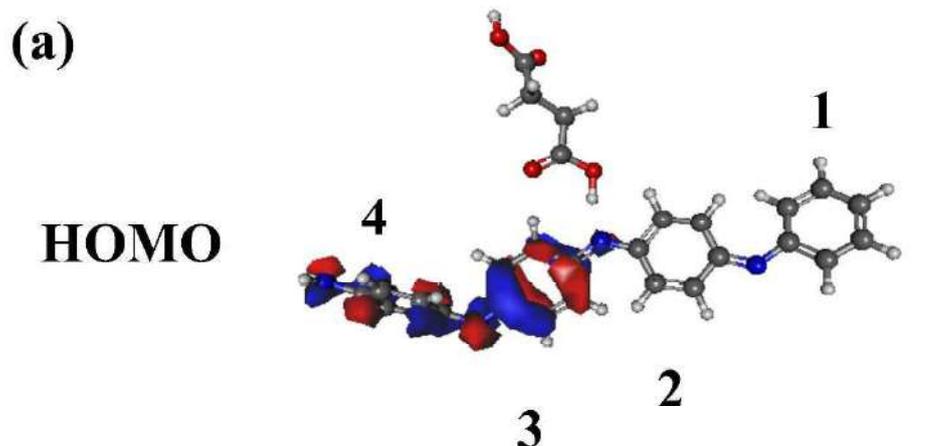
**Tabela 14:** Valores dos *gaps* dos modelos de bases Esmeraldinas e as respectivas localizações dos orbitais HOMO e LUMO. Usou-se o método DFT/6-311G.

Tetrâmero	Octômero	Dodecâmero
$Gap_{(AS)} = 6,7$	$Gap_{(AS)} = 6,5$	$Gap_{(AS)} = 6,4$
$Gap_{(AA)} = 6,6$	$Gap_{(AA)} = 6,3$	$Gap_{(AA)} = 6,1$

Com base nos resultados obtidos das bases esmeraldinas, tem-se que todas as estruturas analisadas apresentaram características de materiais isolantes, pois os valores de energia de *gap* são maiores que 5,0 eV. Observou-se que os valores dos *gaps* diminuem conforme aumenta a cadeia do polímero.

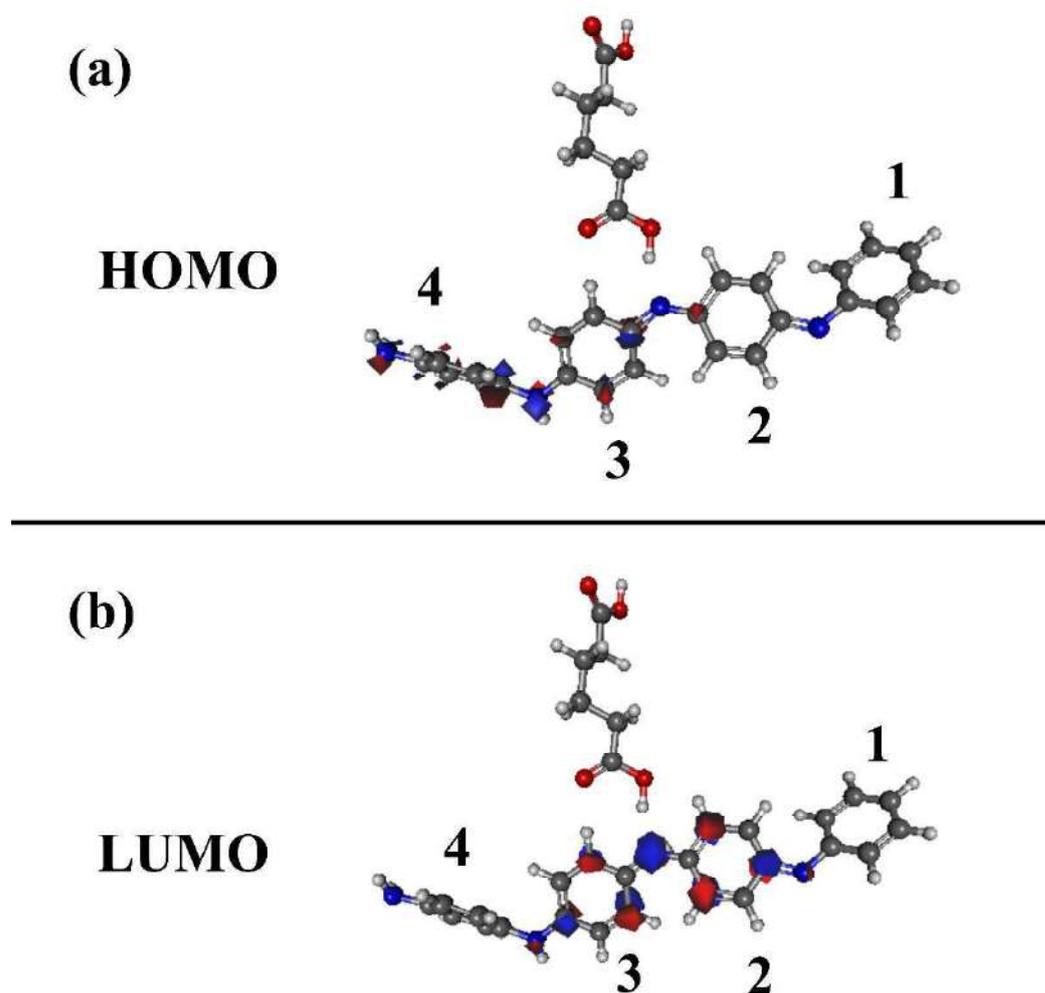
Ao analisar as Figuras 32 (a) e (b), que representam as interações entre o ácido succínico e o tetrâmetro da BE, percebe-se que os orbitais HOMO ficaram distribuídos nos anéis aromáticos 3 e 4 adjacentes ao grupo amina terminal, enquanto o LUMO ficou localizado nos anéis 1 e 2, na extremidade oposta.

**Figuras 32:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AS. (b) LUMO-tetrâmero-AS. PM6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



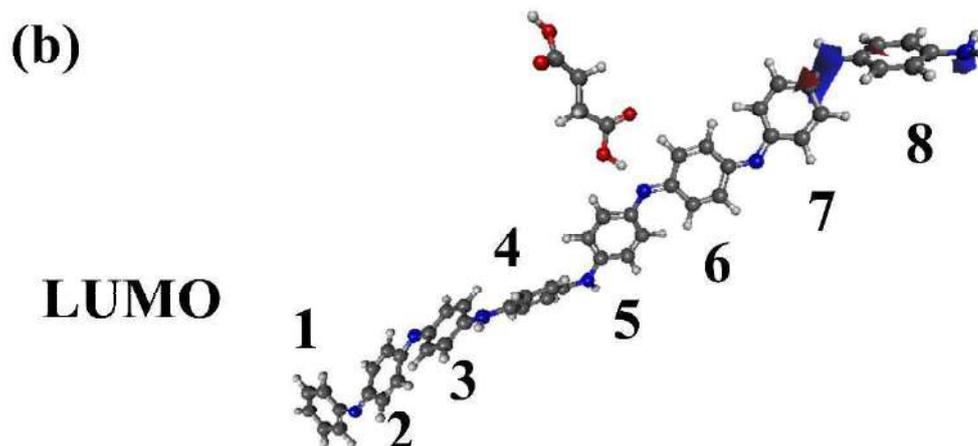
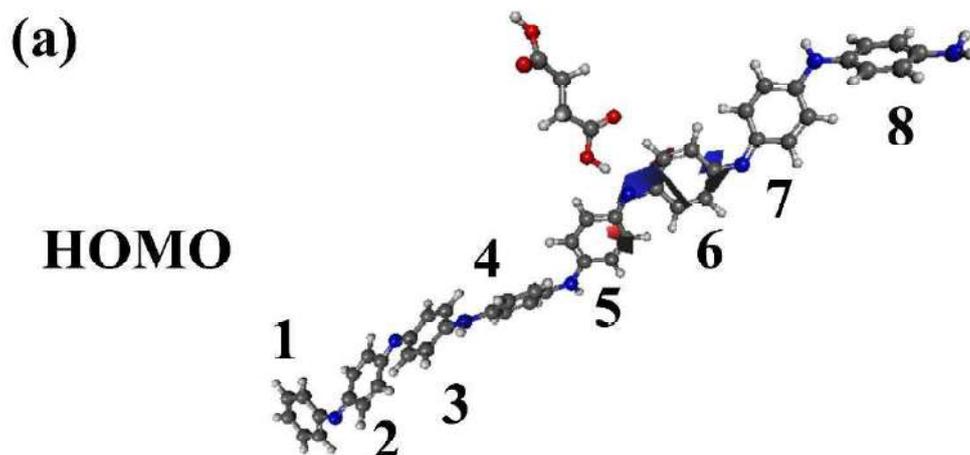
Nas Figuras 33 (a) e (b), que representam as interações entre o ácido adípico e o tetrâmetro da BE, constatou-se que o HOMO se localizou nos anéis 3 e 4 adjacentes ao grupo amina terminal, enquanto o LUMO ficou localizado nos anéis 2 e 3, na região central da molécula.

**Figura 33:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AA. (b) LUMO-tetrâmero-AA. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



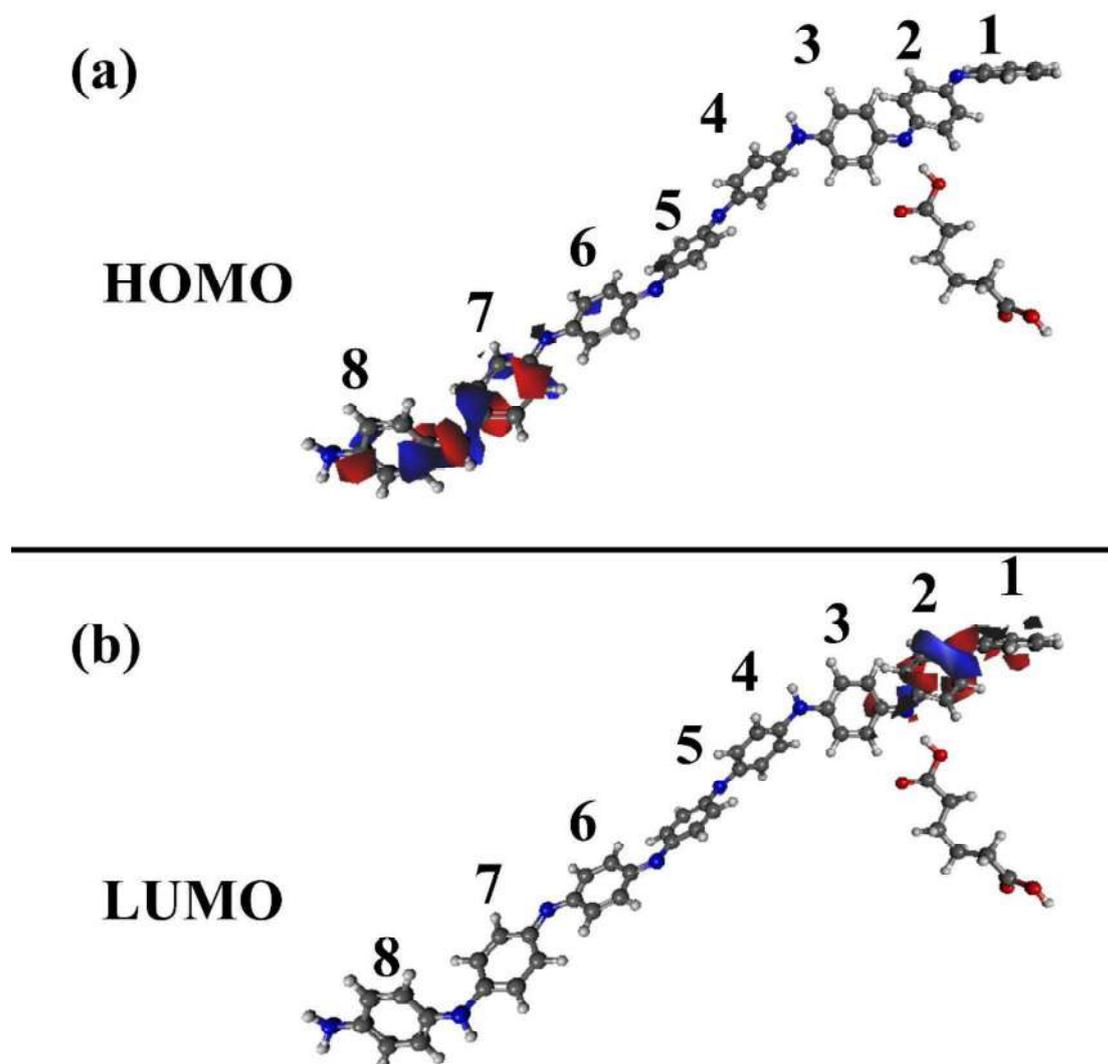
Nas Figuras 34 (a) e (b), que representam as interações entre o ácido succínico e o octâmero da BE, observa-se os orbitais HOMO localizou-se nos anéis 5 e 6, na região central da molécula de BE que interage com o grupo carboxílico do ácido, enquanto o LUMO nos anéis 7 e 8 adjacentes ao grupo  $\text{NH}_2$ . Esse fator pode esta relacionado com o aumento da quantidade de monômeros, fazendo com que haja um deslocamento nos orbitais de fronteira.

**Figura 34:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-octômero-AS. (b) LUMO-octômero-AS. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



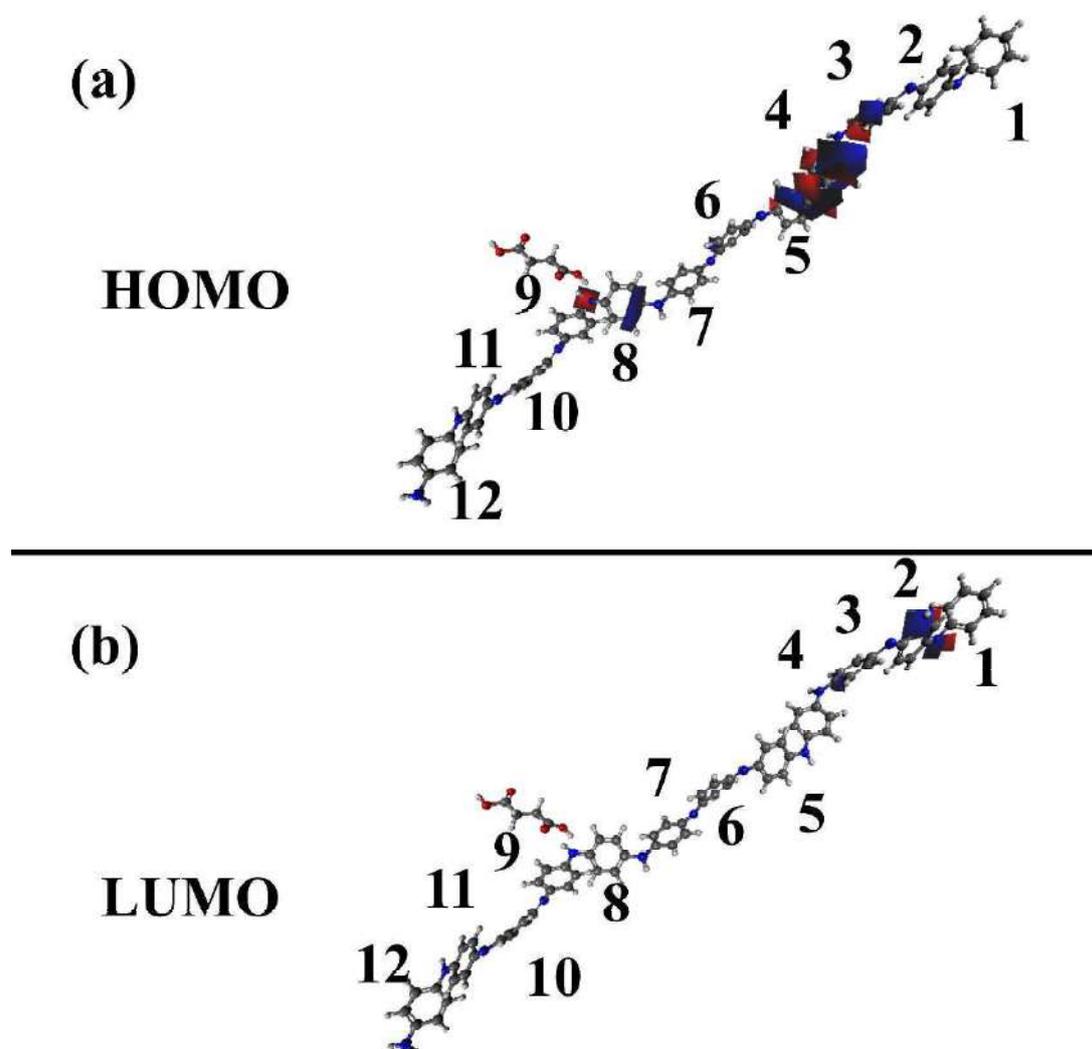
Nas Figuras 35 (a) e (b), que representam as interações entre o ácido adípico e o octâmero da BE, observou-se que os orbitais HOMO localizou-se nos anéis aromáticos 7 e 8 adjacentes ao grupo amina terminal, e o LUMO localizou-se nos anéis aromáticos 1 e 2 da extremidade oposta ao grupo  $-NH_2$ .

**Figura 35:** - Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-dodecâmero-AA. (b) LUMO-dodecâmero-AA. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



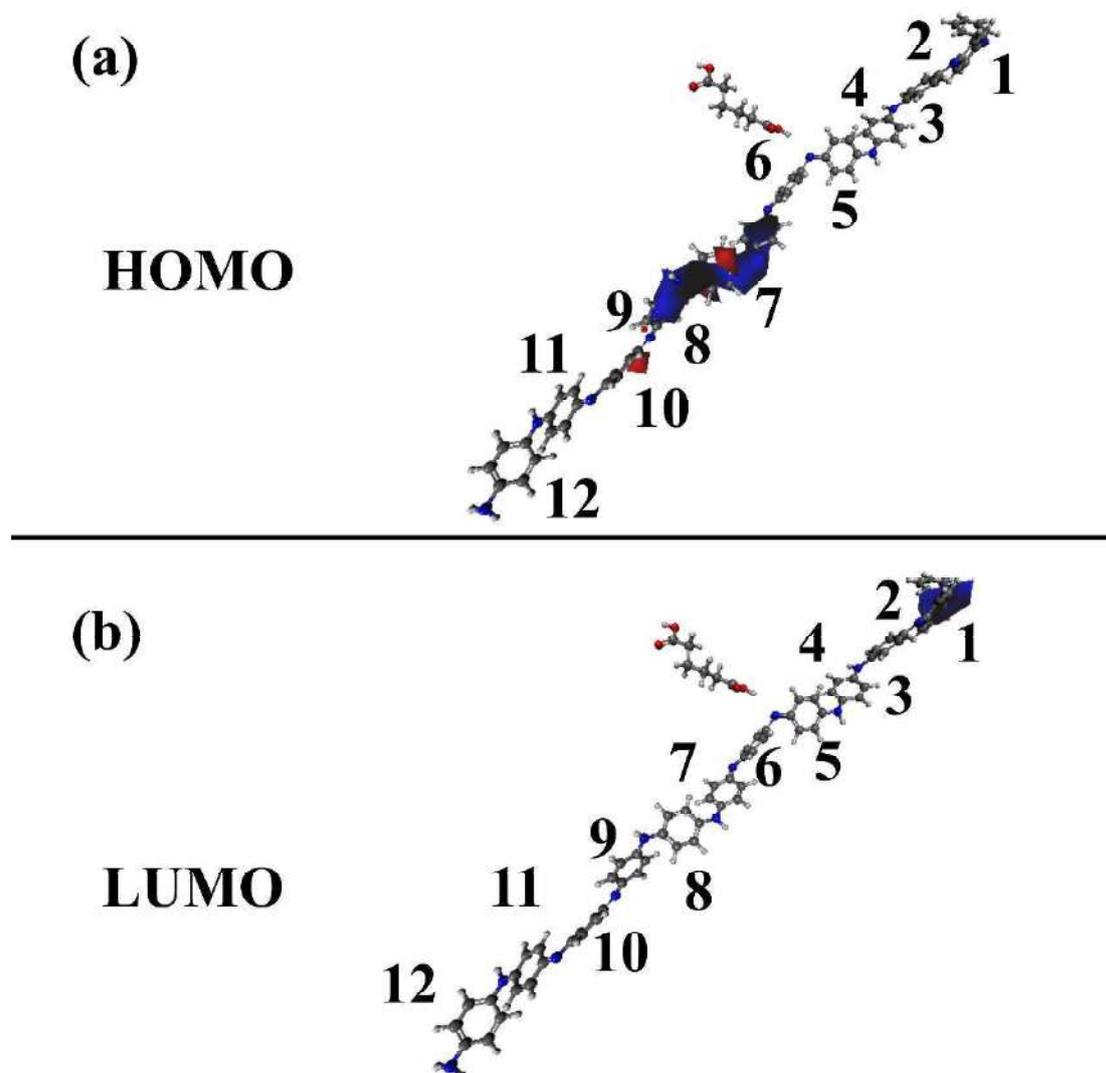
Nas Figuras 36 (a) e (b), que representam as interações entre o ácido succínico e o dodecâmero da BE, observou-se que o HOMO se estendeu dos anéis 2 a 8 no sentido oposto ao grupo amina terminal, e o LUMO se concentrou nos anéis aromáticos 2 e 3 da extremidade oposta ao grupo  $\text{-NH}_2$ . Esses resultados mostram que além da variação de quantidade de monômeros, a posição de interação também interfere nos deslocamentos dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO.

**Figura 36:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-deodecâmero-AS. (b) LUMO-dodecâmero-AS. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



Nas Figuras 37 (a) e (b), que representam as interações entre o ácido adípico e o dodecâmero da BE, observou-se que os orbitais HOMO se estendeu dos anéis 7 a 10 no sentido do grupo  $-NH_2$ , enquanto o LUMO foi localizado nos anéis aromáticos 1 e 2 na extremidade oposta ao grupo amina terminal.

**Figura 37:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-dodecâmero-AA. (b) LUMO-dodecâmero-AA. B3LYP/6-311G. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).



Na maioria dos modelos estudados, os orbitais de fronteira HOMO foram localizados em direção ao grupo  $\text{-NH}_2$ , com exceção da análise representada Figura 35 (b), e o LUMO concentrou-se nas extremidades opostas ao grupo amina termina dos modelos Esmeraldinas (BE), com exceção da análise representada na Figura 34 (b). Deste modo, por meio dos deslocamentos dos orbitais de fronteiras HOMO-LUMO foi possível identificar as regiões onde há mais eletrofílicas e nucleofílica, identificando também o efeito da quantidade de monômeros e a posição de interação. Assim, os átomos que compõem os anéis aromáticos que apresentam orbital HOMO, nessas regiões, durante uma análise

em química teórica, atuam na transferência de elétrons e comportam-se como uma base de Lewis. Todavia, os anéis aromáticos, onde foram constatados o orbital LUMO, possuem capacidade de receber elétrons, por apresentarem menor densidade eletrônica nessas regiões.

### 5.2.6 Interações moleculares entre duas estruturas de Bases Esmeraldinas paralelas e uma estrutura de Ácidos Dicarboxílicos

Para obter as informações relativas aos orbitais de fronteiras HOMO e LUMO, fez-se um estudo de interação entre duas estruturas de base esmeraldina paralelas interagindo com ácidos dicarboxílico. Com isso, fez-se uma análise dos valores de *gaps* de energia com intuito de classificar se o material apresenta característica de isolante, semicondutor ou condutor de corrente elétrica.

Nas figuras 38, 39, 40 e 41 estão representadas as estruturas dos pares da base esmeraldina de acordo com o número de meros, e os seus respectivos orbitais HOMO e LUMO: 38 - (a) HOMO-tetrâmero-AS e (b) LUMO-tetrâmero-AS; 39 - (a) HOMO-tetrâmero-AA e (b) LUMO-tetrâmero-AA; 40 - (a) HOMO-octômero-AS e (b) LUMO-octômero-AS; 41 - (a) HOMO-octômero-AA e (b) LUMO-octômero-AA. Os anéis aromáticos das estruturas foram numerados de modo a demonstrar a localização dos orbitais de fronteiras. As distâncias de ligação entre as estruturas de base esmeraldina-base esmeraldinas, base esmeraldina-ácido foram respectivamente 11,91Å e 3,27Å, para chegar nessas distâncias, usou-se como referência átomos de hidrogênio localizados em anéis aromáticos da região central de cada estrutura molecular. Na Tabela 15 estão descritos os valores de *gap* e a região de localização dos orbitais de fronteira. Esses resultados foram obtidos utilizando o método DFT, com o funcional de base B3LYP e função de onda 6-311G.

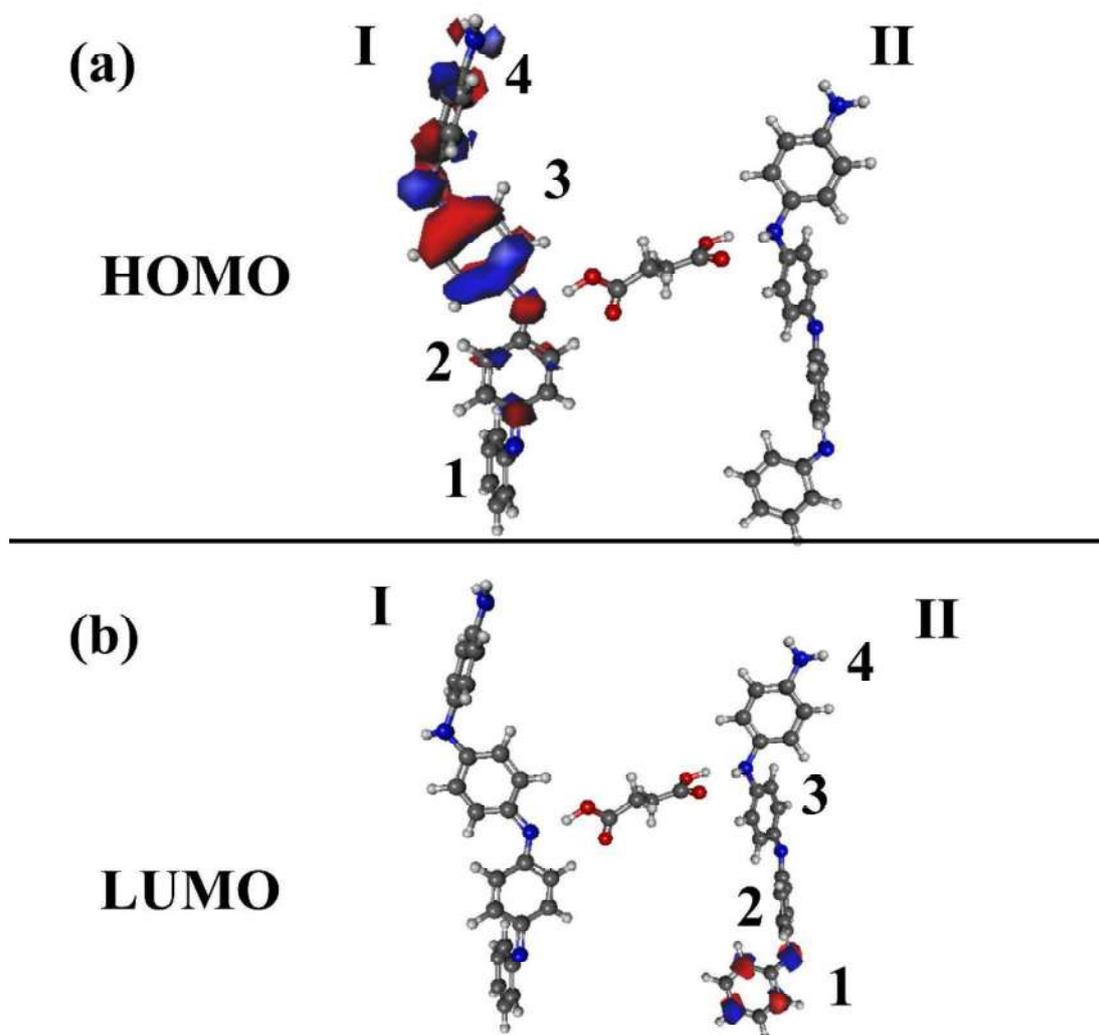
**Tabela 15:** Valores dos *gaps* dos modelos de bases Esmeraldinas e as respectivas localizações dos orbitais HOMO e LUMO. Usou-se o método a DFT/6-311G.

Tetrâmeros	Octômeros
$gap_{(AS)} = 6,8$	$gap_{(AS)} = 6,4$
$gap_{(AA)} = 6,6$	$gap_{(AA)} = 6,3$

Após feitas as análises por meio do método da DFT/6-311G, constatou-se que todos os modelos de Esmeraldinas (BE) possuem característica de material isolante, conforme mostrado na Tabela 15, uma vez que os valores das diferenças de energias do HOMO e o LUMO foi acima de 5,0 eV (B3LYP/6-311G).

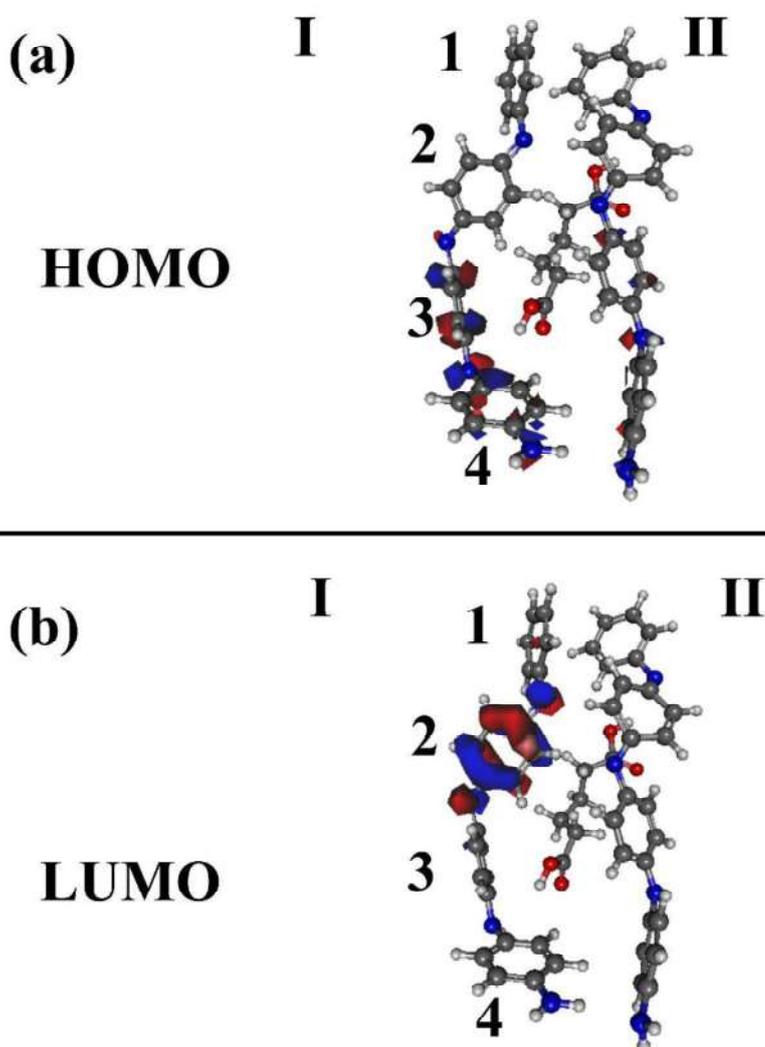
Ao analisar as Figuras 38 (a) e (b), que representam as interações entre o ácido succínico e dois tetrâmeros da BE, observou-se que os orbitais HOMO da interação entre tetrâmeros e AS se localizou nos anéis aromáticos 2, 3 e 4 em direção ao grupo terminal  $-NH_2$  na estrutura (I), e o LUMO concentrou-se no anel aromático 1 na extremidade oposta ao grupo  $-NH_2$  na estrutura (II).

**Figura 38:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AS. (b) LUMO-tetrâmero-AS. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).



Nas Figuras 39 (a) e (b), que representam as interações entre o ácido adípico e dois tetrâmeros da BE, observou-se que o HOMO concentrou-se nos anéis aromáticos 3 e 4 da estrutura (I) adjacente ao grupo terminal  $-NH_2$ , e o LUMO nos anéis 1 e 2 da mesma estrutura.

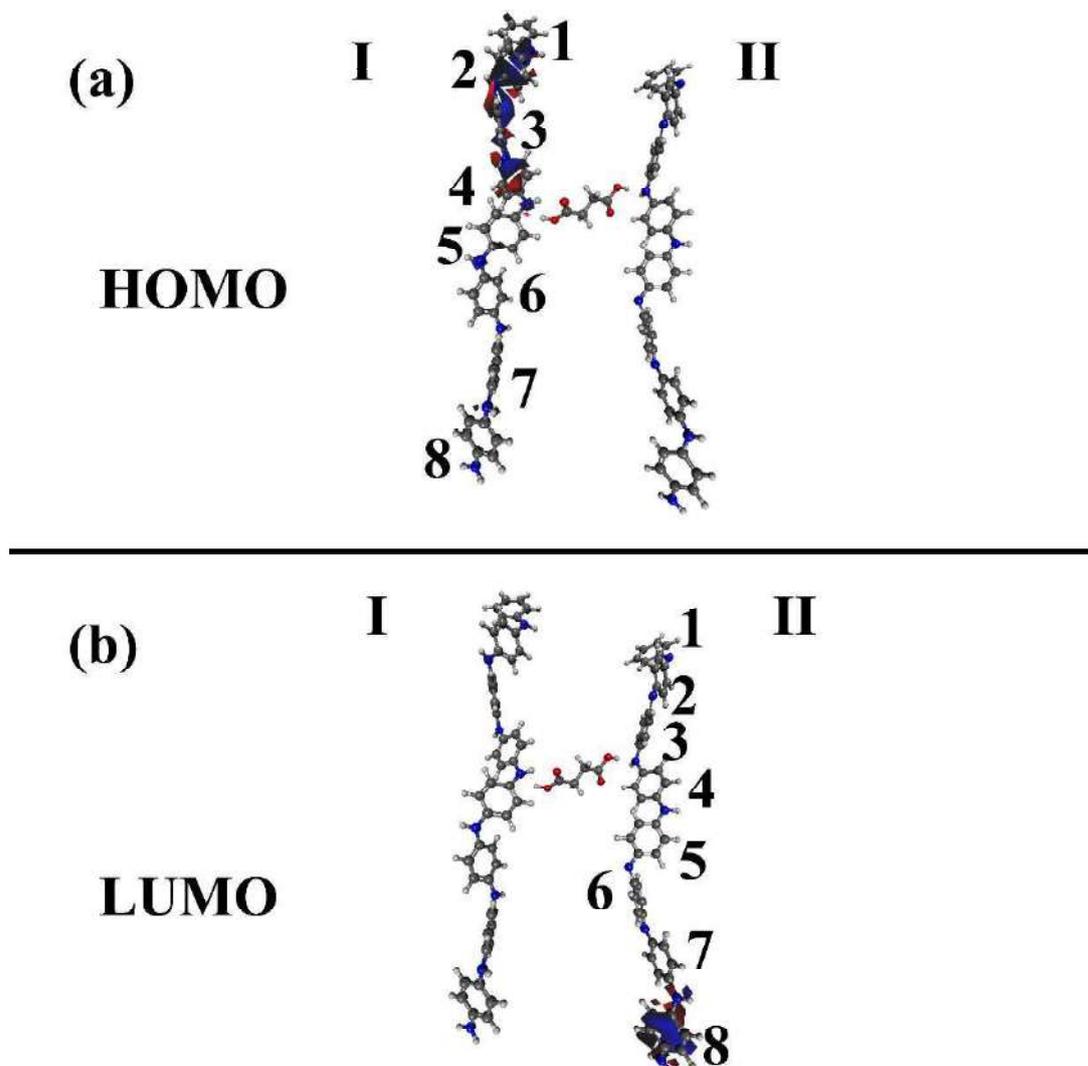
**Figura 39:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-tetrâmero-AS. (b) LUMO-tetrâmero-AS. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).



Nas Figuras 40 (a) e (b), que representam as interações entre o ácido succínico e dois octâmeros da BE, observou-se que os orbitais HOMO foram localizados nos anéis aromáticos 2, 3 e 4, na extremidade oposta ao grupo terminal  $-NH_2$  na estrutura (I), já o LUMO localizou no anel aromático 8 adjacente

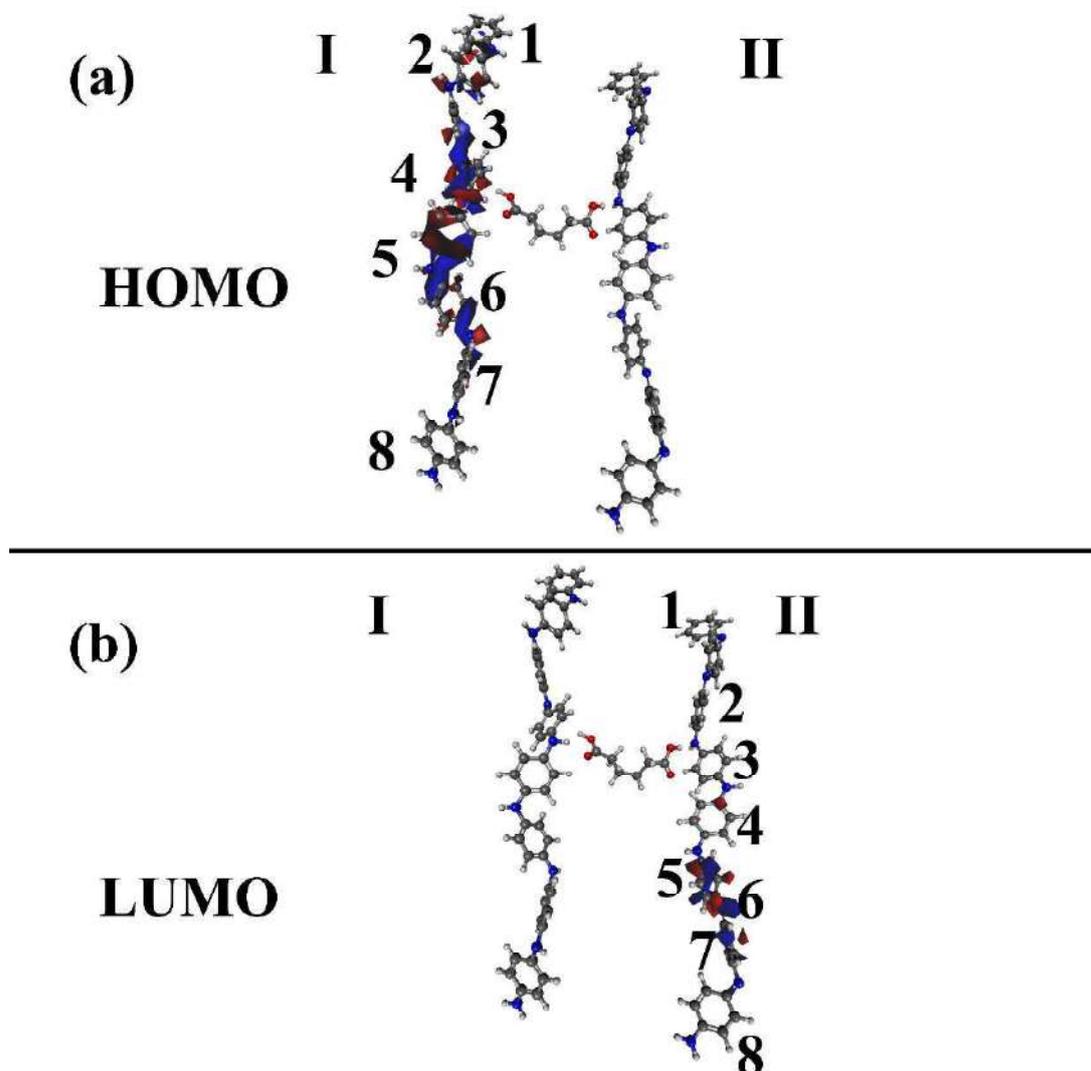
ao grupo amina terminal na estrutura (II). Essa inversão pode ser explicada devido ao aumento significativo de monômeros na cadeia do polímero.

**Figura 40:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-octômero-AS. (b) LUMO-octômero-AS. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



Nas Figuras 41 (a) e (b), que representam as interações entre o ácido adípico e dois octâmeros da BE, observa-se que o HOMO se localiza nos anéis 3, 4, 5 e 6 na região central da estrutura (I) adjacente ao grupo carboxila do ácido. O LUMO foi localizado nos anéis 6 e 7 da estrutura (II) em direção ao grupo  $\text{-NH}_2$  terminal.

**Figuras 41:** Representações dos orbitais HOMO-LUMO. (a) HOMO-octômero-AA. (b) LUMO-octômero-AA. Carbono (cinza); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



A despeito das posições dos orbitais de fronteiras HOMO e LUMO das estruturas de tetrâmeros e octômeros paralelas interagindo com ácidos dicarboxílico otimizadas, constatou-se que o orbital HOMO se localiza com mais frequência nos modelos (I) em direção ao grupo terminal  $\text{-NH}_2$ , com exceção da estrutura na Figura 38. Ao analisar as localizações do orbital LUMO, observou-se que houve uma proporção de 2:2 nos modelos (I) e (II) e ambas foram em direção ao grupo  $\text{-NH}_2$ . Com base nesses resultados constatou-se que o AS e AA influenciam nas distribuições dos orbitais de fronteiras devido a distribuição de carga nas regiões carboxila.

## 6. FORMAÇÃO DE SAL ESMERALDINA (SE)

As formações de Sais Esmeraldinas (SE) foram analisadas por meio da otimização das estruturas de tetrâmeros e octâmeros dopado com ácidos carboxílicos em meio aquoso. Após diversas tentativas, os resultados foram obtidos utilizando-se os métodos *ab initio* 6-311G e 3-21G e semiempírico PM6-D3, seguindo os seguintes critérios: variações de energias, transferências de cargas do ânion, posições dos átomos e geometrias moleculares, em relação a cada estrutura estudada.

### 6.1 ETAPAS DAS ANÁLISES DAS FORMAÇÕES DE SAIS ESMERALDINAS (SE)

#### 6.1.1 Formações de sal esmeraldina entre tetrâmero e octômero dopados com Ácido Monocarboxílico.

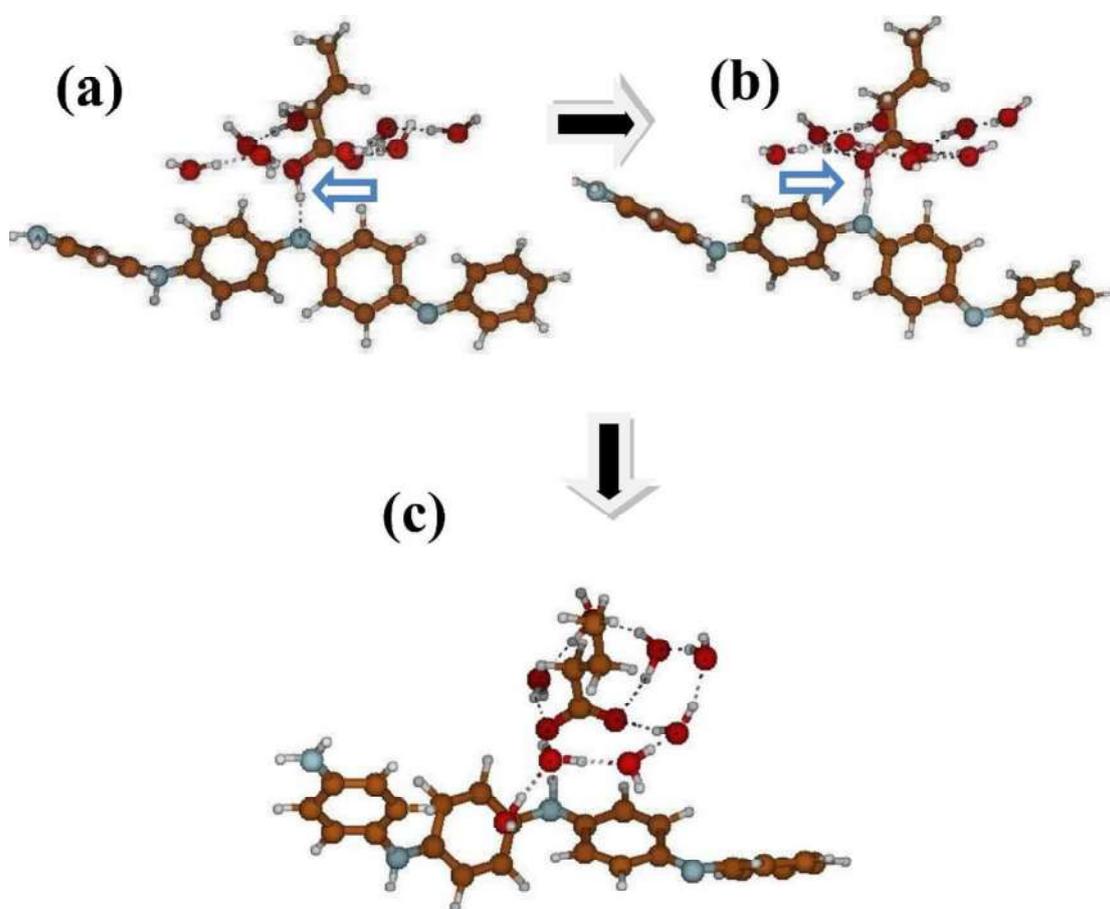
A análise das formações de Sais Esmeraldinas (SE) a partir das interações de um modelo de Esmeraldina (BE) (25% protonada para o tetrâmero) e (12,5% protonada para octâmeros) dopadas com AB e AC em meio aquoso, transcorreu do seguinte modo: *i*) Solvatar os grupos (COOH) dos ácidos AB e AC; *ii*) Solvatar toda a estrutura do ácido e *iii*) colocar uma molécula de água entre BE e os ácidos. Para isso, foram utilizadas oito moléculas de água dispostas nos vértices de uma geometria na forma de cubo.

Os resultados foram alcançados de forma resumida, por meio de três energias de otimização molecular. Nas figuras 42, 43, 44 e 45 estão representadas as otimizações das interações de formação de sais esmeraldinas a partir de estruturas de tetrâmero e octômero: 42 - (a), (b) e (c) - tetrâmero-AB; 43 - (a), (b) e (c) - tetrâmero-AC; 44 - (a), (b) e (c) - octômero-AB e (a), (b) e (c)-octômero-AC.

Ao analisar a Figura 42 (a), observou-se que as moléculas de águas interagem com AB e o mesmo com a estrutura de tetrâmero na região imina (=N-) por meio de pontes de hidrogênios. Posteriormente, *vide* Figura 42 (b), pontes de hidrogênios são formadas no grupo mais reativo do ácido com a BE. Nesta etapa, observou-se um momento de transição, quando o hidrogênio do grupo (COOH) acopla-se ao nitrogênio imínico do tetrâmero, também, foram

observadas que a geometria da estrutura do tetrâmero alterava suas posições constantemente. E, no terceiro e último a energia de otimização, *vide* Figura 42 (c), o hidrogênio do ácido transferiu-se para Esmeraldina (BE), em decorrência da presença das moléculas de água na região do LUMO, correspondente a figura 23.

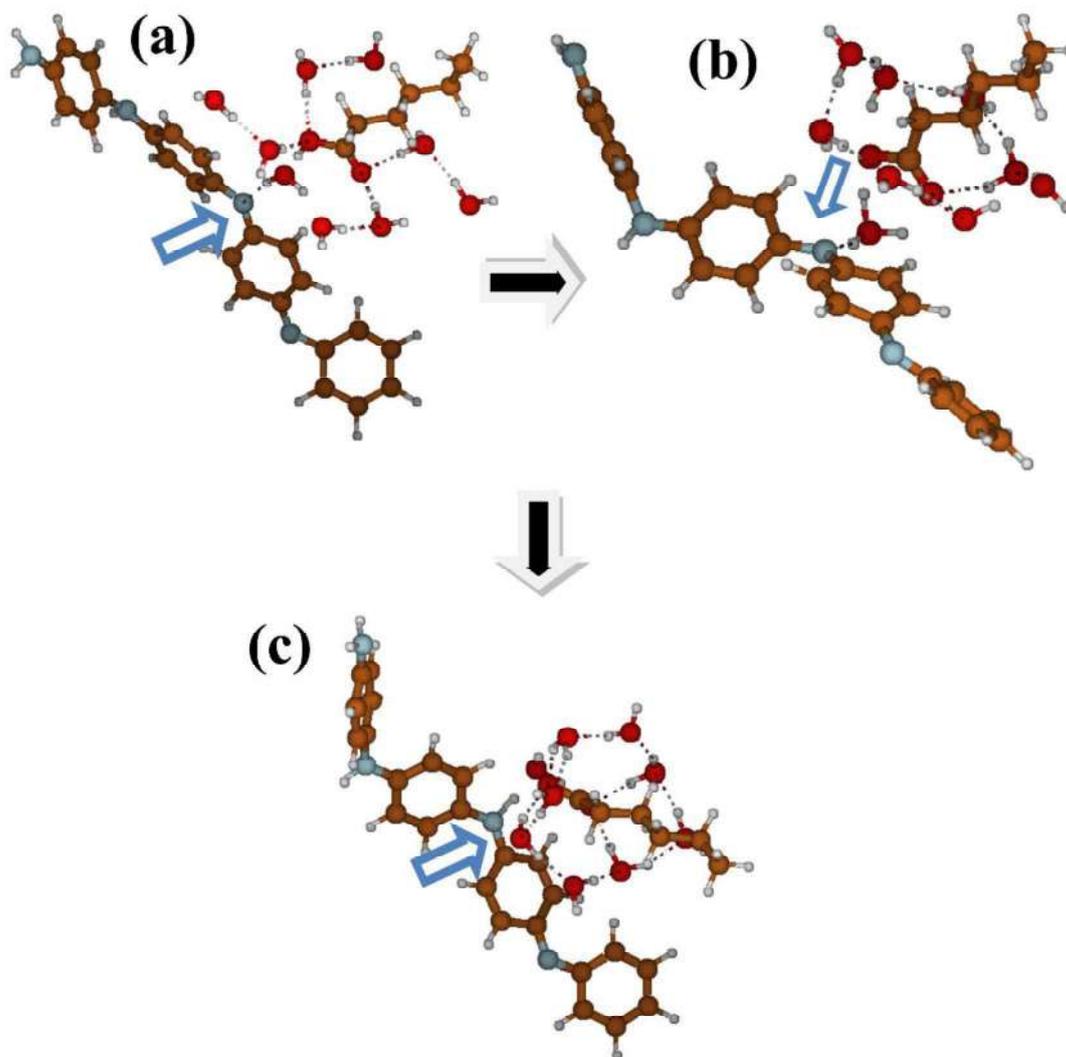
**Figura 42:** Representações das etapas de formação de SE a partir do tetrâmero e do ácido butírico: (a), (b) e (c), usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



As mesmas análises foram realizadas quando o tetrâmero interagiu com AC. Nesta situação, o ácido foi posicionado entre oito moléculas de águas em seu entorno, e posicionando uma molécula de água entre a estrutura de tetrâmero e o AC. Na primeira etapa conforme a Figura 43 (a) verificou-se interações na forma de pontes de hidrogênios entre a molécula de água e do

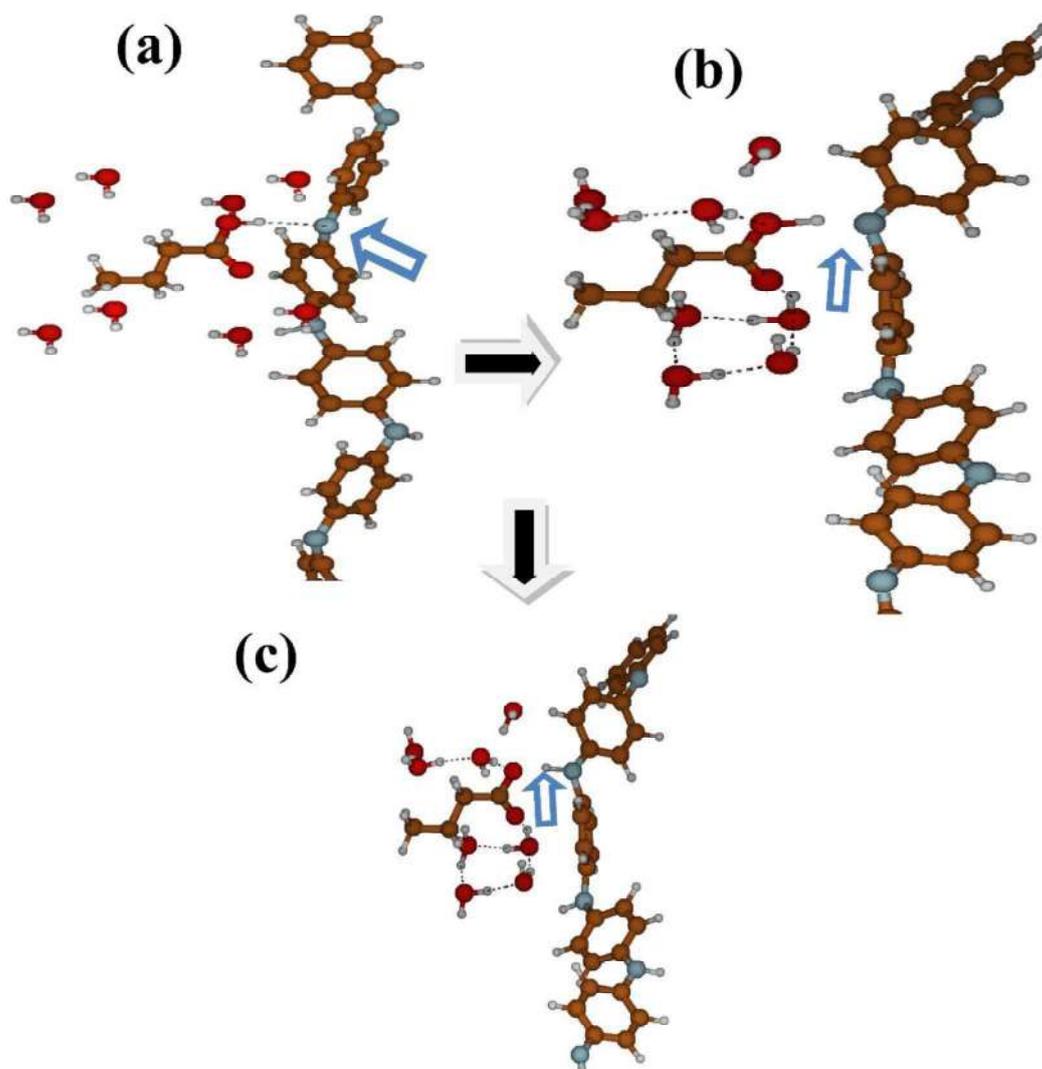
tetrâmero, cuja distância de ligação entre ambas foi de 4,34 Å. Na segunda etapa, *vide* Figura 43 (b) ocorreu a formação do íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ , especificamente na molécula de água posicionada entre o tetrâmero e o ácido, por meio da transferência do íon  $\text{H}^+$  do grupo carboxílico para a água. E, na terceira energia de otimização, *vide* Figura 43 (c) observou a transferência do próton do ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  para um nitrogênio imínico observando-se também alterações nas geometrias nas estruturas moleculares.

**Figura 43:** Representação das etapas de formação de SE a partir do tetrâmero e do ácido capróico: (a), (b) e (c), usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



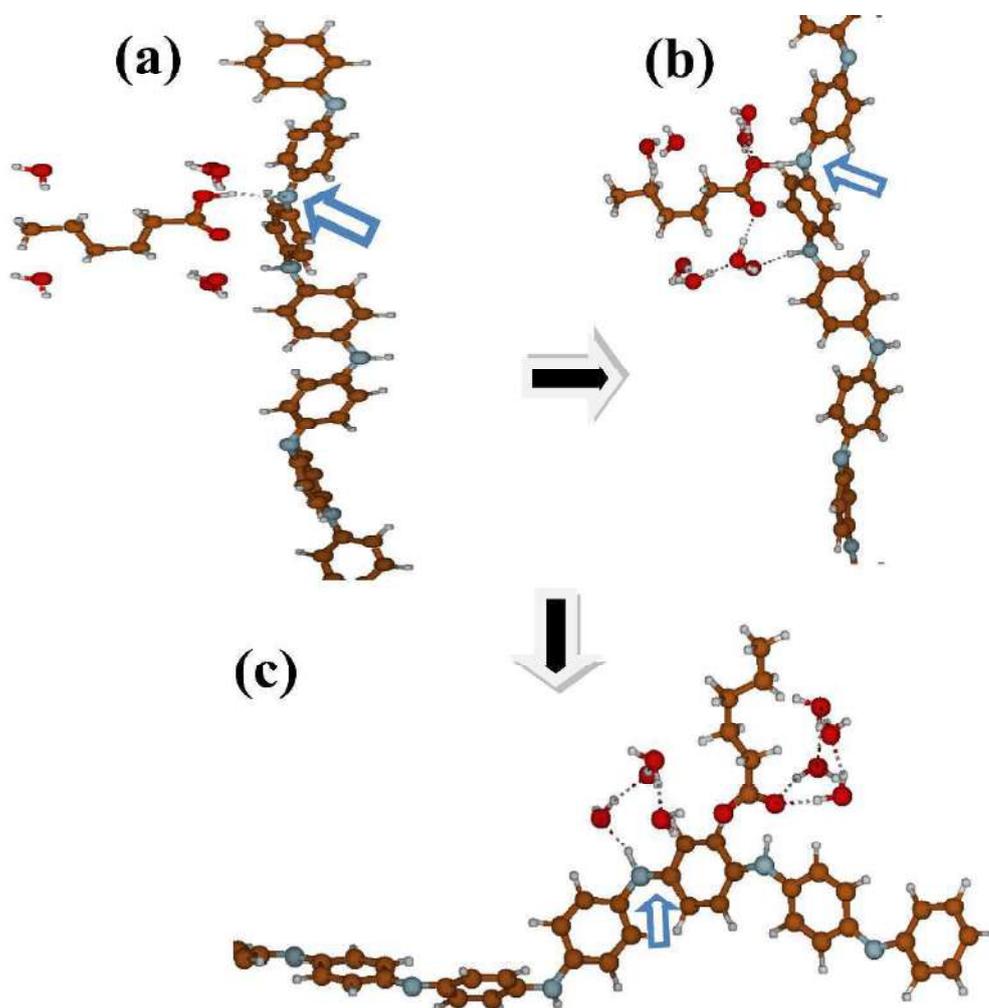
A formação de SE a partir de uma estrutura de octômero interagindo com o ácido butírico está representada nas Figuras 44 (a), (b) e (c). A primeira energia de otimização conforme Figura 44 (a), mostra que as moléculas de água foram posicionadas no entorno do ácido, e nessa condição, o hidrogênio carboxílico interagiu com o nitrogênio imina. Em seguida, na segunda energia de otimização na Figura 44 (b), observou-se a interação molecular entre as águas, por meio de pontes de hidrogênio na região do LUMO. E, na última energia de otimização de acordo com Figura 44 (c), houve a transferência do próton para o nitrogênio imina na região do LUMO, assim ocorrendo à formação de SE. Repedindo-se as análises com AC.

**Figura 44:** Representações das formações de SE a partir do octômero e do ácido butírico: (a), (b) e (c), usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



A formação de SE a partir de uma estrutura de octômero interagindo com o ácido butírico está representada nas Figura 45 (a), (b) e (c). Na Figura 45, observa-se a interação do hidrogênio da carboxila no nitrogênio da imina. A Figura 45 (a) representa o retrato das variações na geometria molecular do octômero, indicando o momento de transição em que o grupo COOH interage intensamente com o grupo  $-N=$ . Por fim, na terceira etapa, *vide* Figura 45 (c) verificou-se a transferência do próton do grupo carboxila para a BE.

**Figura 45:** Representações das formações de SE a partir do octâmero e do ácido caprónico: (a), (b) e (c), usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



Decorrente da equação 4.2, foi possível calcular as variações de energias ( $\Delta E$ ) das estruturas Esmeraldinas e Sal Esmeraldina. por meio da equação 4.3 foi possível coletar a transferência de carga no sistema. Os resultados foram adquiridos por meio do método a DFT/B3LYP, com o função de base 6-311G. Na Tabela 16 é possível verificar os valores das variações de energias, e as transferências de cargas dos ânions, tipo de ácido e estruturas de Esmeraldinas (BE).

**Tabela 16:** Valores de pka dos ácidos dopantes monocarboxílicos, valores da variação de energia, valores de transferência de carga na interação e valores de gap para a formação do SE.

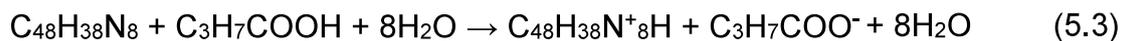
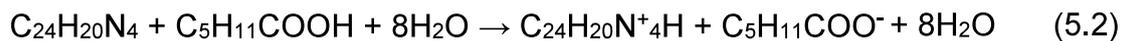
Unidade	Tipo	DFT/B3LYP/6-311G				
repetição	De ácido	pka	$\Delta E(eV)$	n(e)	Eg(eV)	Figuras
1	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	4,82	-0,045	+ 0,37	4,1	42 (c)
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COO <sup>-</sup>	4,88	-0,055	+ 0,42	4,3	43 (c)
2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	4,82	-0,065	+ 0,38	3,6	44 (c)
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COO <sup>-</sup>	4,88	-0,067	+ 0,45	3.7	45 (c)

\* 1 e 2 representa a repetição de uma unidade de tetrâmero

Ao observar os resultados expostos na Tabela 16, entendeu-se que as Esmeraldinas (SE) protonados no nitrogênio imina fazem com que as variações de energia dos distintos modelos analisados (figuras 42, 43, 44 e 45 (a) – estado inicial e figuras 42, 43, 44 e 45 (c) – estado final) apresentem valores negativos, indicando que a formação do sal é energeticamente favorável. As energias dos *gaps* das estruturas Esmeraldinas protonada (SE) variaram conforme o tipo de ácidos, quanto mais baixo o pKa do ácido mais baixo e o valor do *gap*. Pode-se perceber também que a dopagem aumenta a condutividade do material, uma vez que o *gap* de energia diminuiu, da Base Esmeraldina (BE) para o sal esmeraldina (SE).

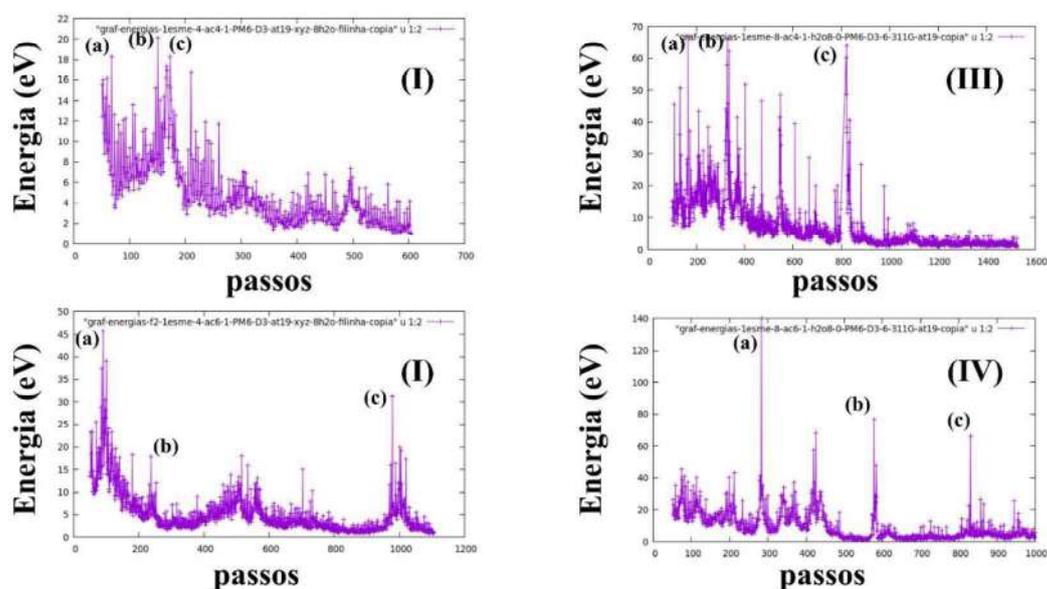
Em suma, as equações químicas das formações das Esmeraldinas (SE) protonadas estão representadas nas equações 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4.





Na Figura 46 são apresentados os gráficos com os valores de energia de cada passo no processo de protonação das estruturas da BE pelos ácidos AB e AC. Na Tabela 17 estão descritos os passos que representam os três principais estados intermediários do processo de formação do SE.

**Figura 46:** Gráficos das  $\Delta E$  das formações de Esmeraldinas (SE). (I) SE tetrâmero dopada com AB, (II) SE tetrâmero dopada com AC. (III) SE octômero dopadas AB e (IV) SE octômero dopadas com AA



A seguir, na tabela 17, tem-se a descrição por passos.

**Tabela 17:** Atribuições dos três principais estados intermediários do processo de formação do SE observados nos gráficos da Figura 46. (I) SE tetrâmero dopada AB. (II) SE tetrâmero dopada AC. (III) SE octômero dopada AB. (IV) SE octômero dopada AC.

Gráficos	Picos	Atribuições/ passos
I	A	Formação de ponte de hidrogênio entre átomos as estruturas moleculares.
	B	Etapa de transição entre o grupo COOH e $-N=$ .
	C	Transferência do próton na grupo $-NH=$ .
II	A	Etapa em que ocorre a interação do grupo COOH com o grupo $-N=$ .
	B	Estiramento do hidrogênio do grupo COOH ligado ao nitrogênio do grupo $-N=$ da BE.
	C	Transferência do hidrogênio ácido para o nitrogênio imina.
III	A	Interação molecular do hidrogênio do grupo COOH interagindo com o nitrogênio $-NH=$
	B	Formação de ponte de hidrogênio entre ácido e moléculas de águas.
	C	Transferência do hidrogênio do grupo COOH para a região $-N=$ da BE
IV	A	Interação molecular do hidrogênio do grupo COOH interagindo com grupo $-N=$ .
	B	Estiramento do hidrogênio do grupo COOH ligado com $-N=$ da BE. Momento de transição.

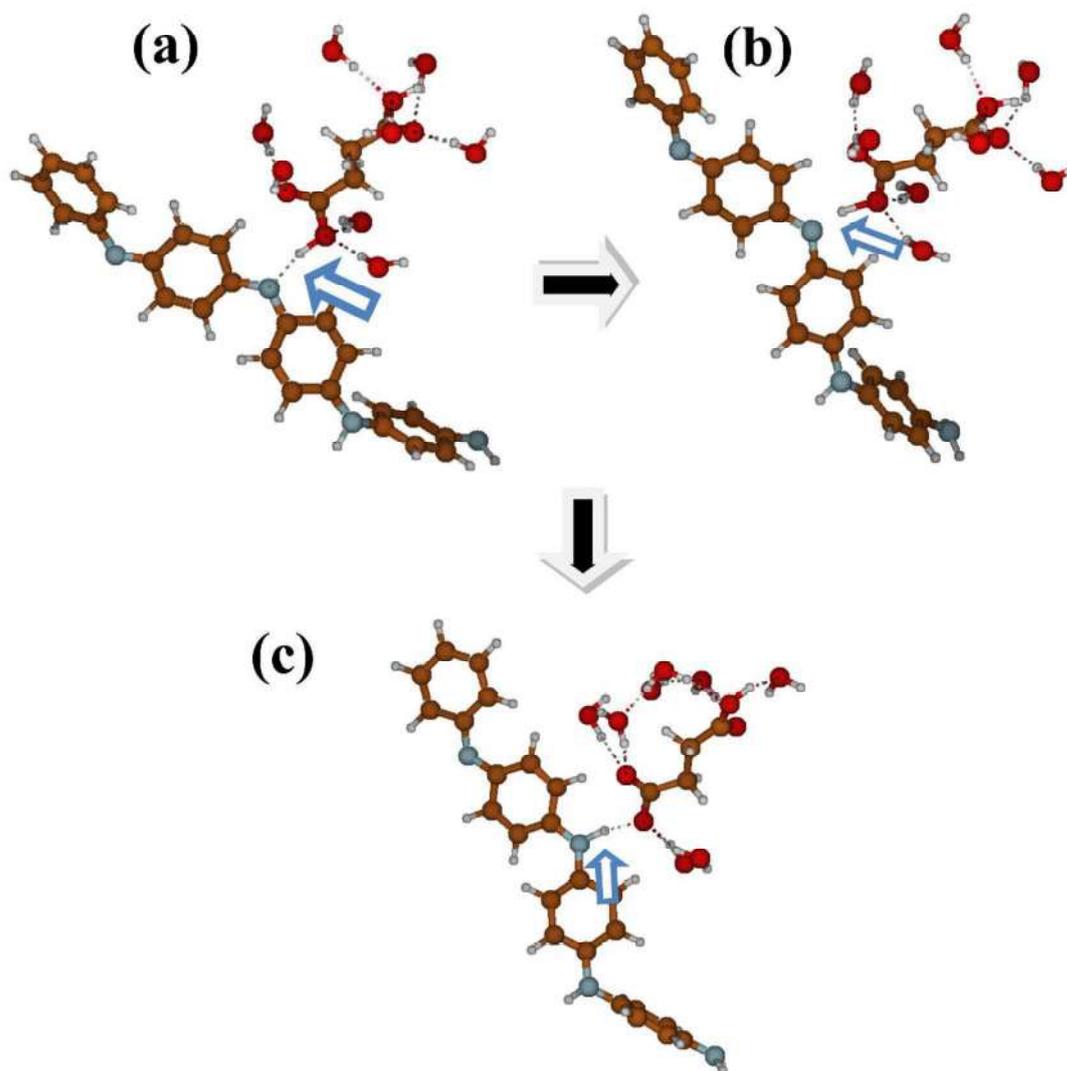
É possível notar que a cada pico há uma identificação dos momentos de interação molecular entre os diferentes modelos de Esmeraldinas (BE) para formação do Sal Esmeraldinas, quando dopada com diferentes tipos de ácidos monocarboxílicos, esses picos de máximas energias representam a quebra da ligação química, para formação de novo produtos.

### 6.1.2 Formações de sal esmeraldina a partir de tetrâmero e octômero dopados com Ácidos dicarboxílicos.

Para observar as formações de Esmeraldinas (BE) com ácidos dicarboxílico, AS e AA, foi utilizado como método de análise os critérios adotados conforme sessão 6.1.1. As geometrias de otimizações das estruturas moleculares também foram realizadas por meio de três energias de otimizações. Nas Figuras 47, 48, 49 e 50 estão representadas a formação do SE de acordo o tamanho da cadeia do polímero: 47 - (a) , (b) e (c) tetrâmeros; 48 - (a), (b) e (c) tetrâmero-AA; 49 - (a), (b) e (c) octômeros; 50 - (a), (b) e (c) octômero-AA.

Na Figura 47 (a) observa-se a primeira etapa de otimização, em que o tetrâmero interage com o hidrogênio do grupo carboxílico do ácido succínico, havendo a formação de ponte de hidrogênio. Conforme o aumento da energia no sistema, *vide* Figura 47 (b), as posições das moléculas de água, ácidos e tetrâmero mudaram constantemente a fim de encontrar estados de maior estabilidade, e em sequência disso as moléculas de águas interagiram fortemente com os grupos carboxílicos do ácido. No terceiro estágio, mostrado na Figura 47 (c), observou-se que o anel aromático do grupo NH<sub>2</sub> terminal na região do HOMO teve mudanças em sua geometria, enquanto as moléculas de águas interagem com o ácido por meio de pontes de hidrogênios com os grupos (COOH), de modo a atrair o hidrogênio do sítio ácido dos AS, transferindo-o para o nitrogênio imina do tetrâmero, ou seja, nesta simulação observou-se que houve transferência do próton na região do HOMO.

**Figura 47** - Representação da formação do SE: (a), (b) e (c) Formação do SE tetrâmero dopado AS. Usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)

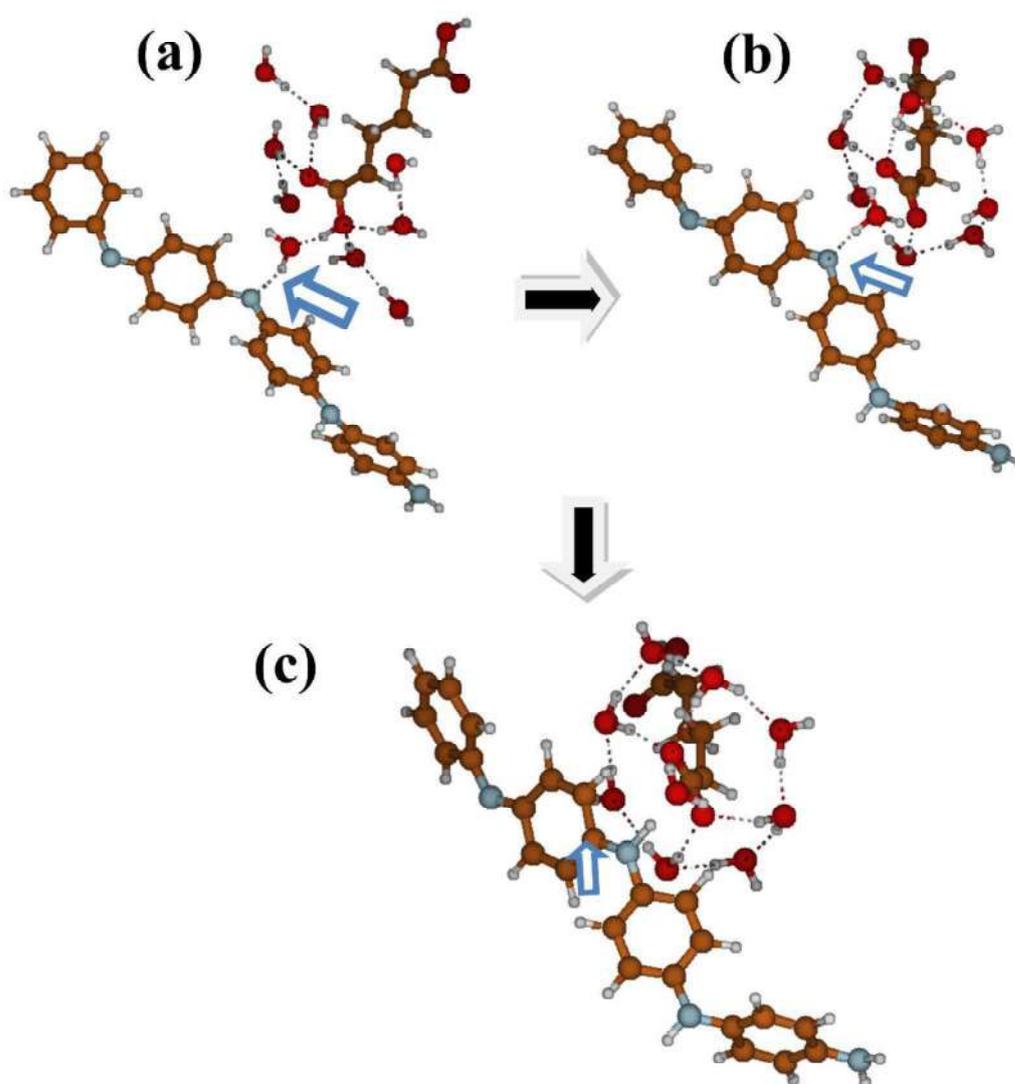


As Figuras 48 (a), (b) e (c) representam as geometria de otimização da simulação de formação de SE a partir de uma estrutura de tetrâmero interagindo com o ácido adípico. Para esta análise, foi necessário posicionar manualmente uma molécula de água entre o tetrâmero e o AA e solvatou-se a região mais reativa (COOH) do ácido posicionado em direção a estrutura de tetrâmero.

Observou-se conforme a Figura 48 (a), na primeira etapa de otimização que as moléculas de água interagiram com o tetrâmero e o ácido. Na segunda etapa de otimização, em 48 (b), as moléculas de água solvataram toda a

estrutura do ácido, havendo a formação do íon hidrônio  $\text{H}_3\text{O}^+$  (indicado por uma seta), enquanto na terceira etapa de otimização, Figura 48 (c), foi constatado mudança das geometrias de todas as moléculas no sistema, mediante a formação de pontes de hidrogênio, ocorrendo então a transferência do hidrogênio ácido para o tetrâmero na região do HOMO nos anéis aromáticos central e, conseqüentemente, houve a formação de SE.

**Figura 48:** Representação da formação SE: (a), (b) e (c) Formação de SE tetrâmero dopado AA. Usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)

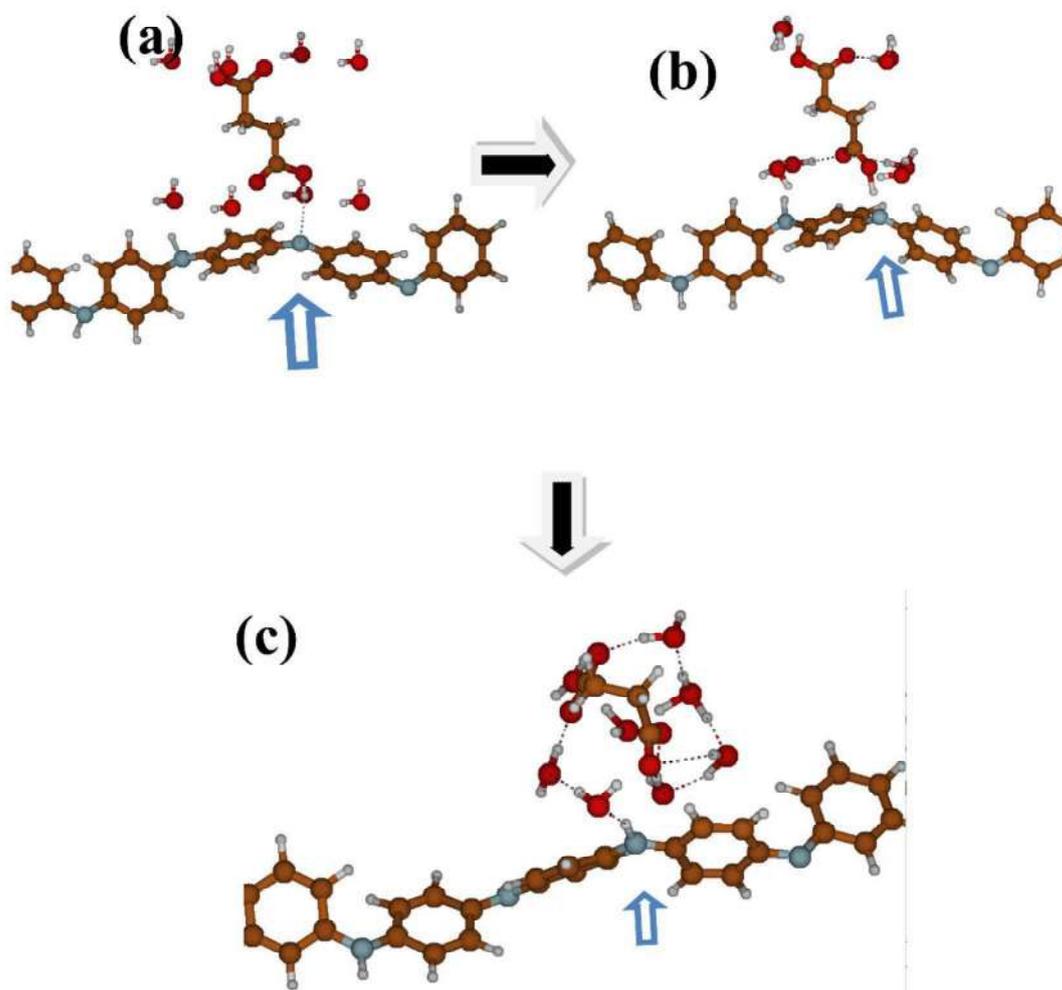


A observação das geometrias da otimização de octâmeros seguiu os mesmos critérios adotados para as estruturas de tetrâmeros. Na Figura 49 estão

representadas as etapas de interação entre as estruturas do octâmero da BE, do ácido succínico e moléculas de água. Na Figura 49 (a), que representa a primeira etapa de otimização, observou-se a solvatação da estrutura da molécula de ácido AS, e com isso foi possível observar a interação das pontes de hidrogênio com o nitrogênio imina da estrutura do octômeros.

Na segunda etapa de otimização dos *clusters*, conforme Figura 49 (b), observou-se que as moléculas de águas interagem especificamente com os grupos carboxílicos (COOH) do ácido, posicionado em direção a estrutura de octômero, havendo a formação de pontes de hidrogênios. Na terceira etapa de otimização, Figura 49 (c), ocorreu a reorganização das estruturas moleculares do octômero, ácidos e moléculas de água, com a transferência do hidrogênio ácido para o nitrogênio imínico da BE. Esta transferência do próton ( $H^+$ ) ocorreu na região do HOMO como demonstrado por seta. O hidrogênio ácido da extremidade oposta à estrutura da BE, foi transferido para a molécula de água, formando o íon hidrônio,  $H_3O^+$ .

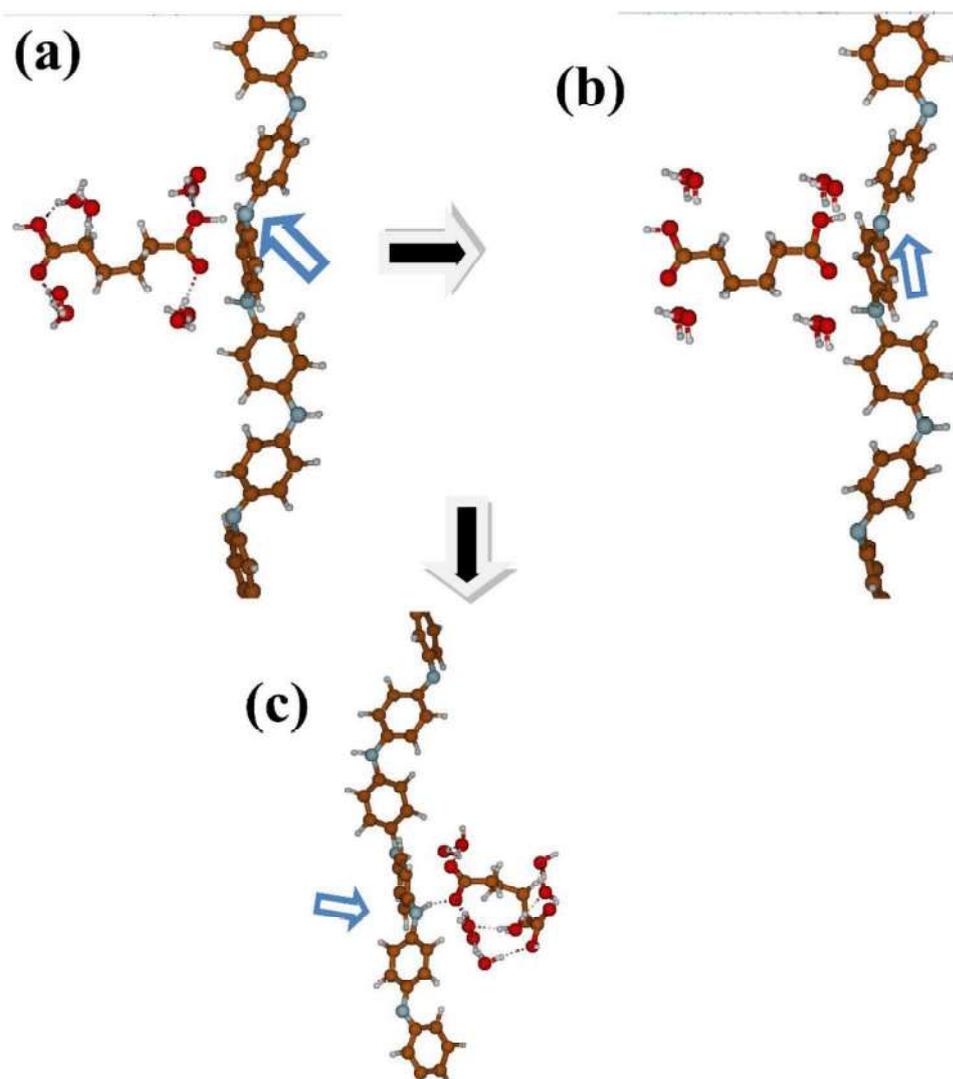
**Figura 49:** Representação da formação do SE: (a), (b) e (c) Formação do SE octômero dopado AS. Usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



A formação de SE a partir da estrutura de octômero dopado com ácido adípico está representada na Figura 50. Na Figura 50 (a), primeira etapa de otimização, as moléculas de água interagem com os grupos (COOH) do ácido, por meio de pontes de hidrogênio. Na segunda etapa de otimização, Figura 50 (b), as moléculas de água se sobrepõem nas regiões do grupo (COOH) do AA havendo, então, rotação do anel aromático do octômero na região do HOMO. Na terceira etapa de otimização, de acordo com a Figura 50 (c), houve uma reorganização da geometria das estruturas de todas as moléculas no sistema com as moléculas de água interagindo com as duas extremidades carboxílicas.

do ácido por meio de pontes de hidrogênio, havendo a transferência do próton do grupo carboxílico mais próximo da BE para o nitrogênio imina.

**Figura 50:** Representação da Formação SE: (a), (b) e (c) Formação do SE octômero dopado AA. Usou-se o método a DFT/B3LYP/6-311G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



Decorrente da equação 4.2, foi possível calcular as variações de energias ( $\Delta E$ ) das estruturas Esmeraldinas e Sal Esmeraldina. por meio da equação 4.3 foi possível coletar a transferência de carga no sistema. Os resultados foram adquiridos por meio do método a DFT/B3LYP, com o função de base 6-311G.

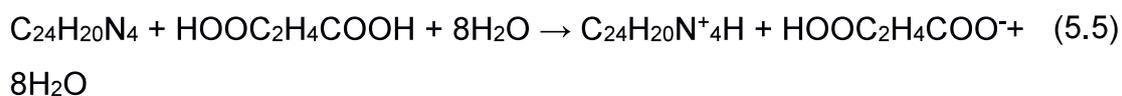
A Tabela 18 apresenta os valores alcançados para cada modelo de formação de Esmeraldinas (SE).

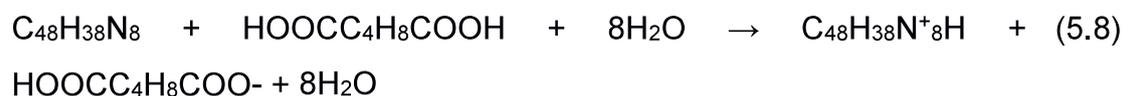
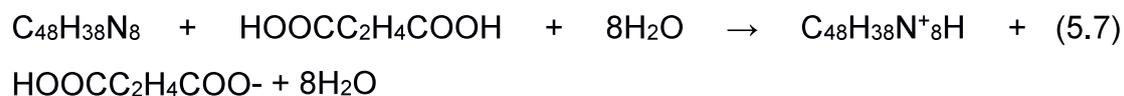
**Tabela 18:** Valores de pka dos ácidos dopantes dicarboxílicos, valores da variação de energia, valores de transferência de carga na interação e valores de gap para a formação do SE.

Unidade repetição	Tipo De ácido	DFT/B3LYP/6-311G				
		pka	$\Delta E(\text{eV})$	n(e)	Eg(eV)	Figuras
1	HOOC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	4,21	-0,057	+ 0,39	4,0	47 (c)
	HOOC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	4,43	-0,063	+ 0,43	4,2	48 (c)
2	HOOC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	4,21	-0,061	+ 0,39	3,5	49 (c)
	HOOC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	4,43	-0,069	+ 0,46	3,7	50 (c)

As variações de energia das interações entre as estruturas das Esmeraldinas (BE) com ácidos dicarboxílico foram mais negativos com relação a dopagem com ácidos monocarboxílicos, apresentado maior estabilidade energética. Já, os valores dos *gaps* de energias após as formações dos Sais Esmeraldinas (SE) tornaram-se mais baixos, indicando que estes materiais são semicondutores. Observou-se também que o *gap* das Esmeraldinas (SE) variou conforme o tamanho da cadeia do polímero, pois quanto maior a estrutura do sal esmeraldina mais baixo é o valor *gap*.

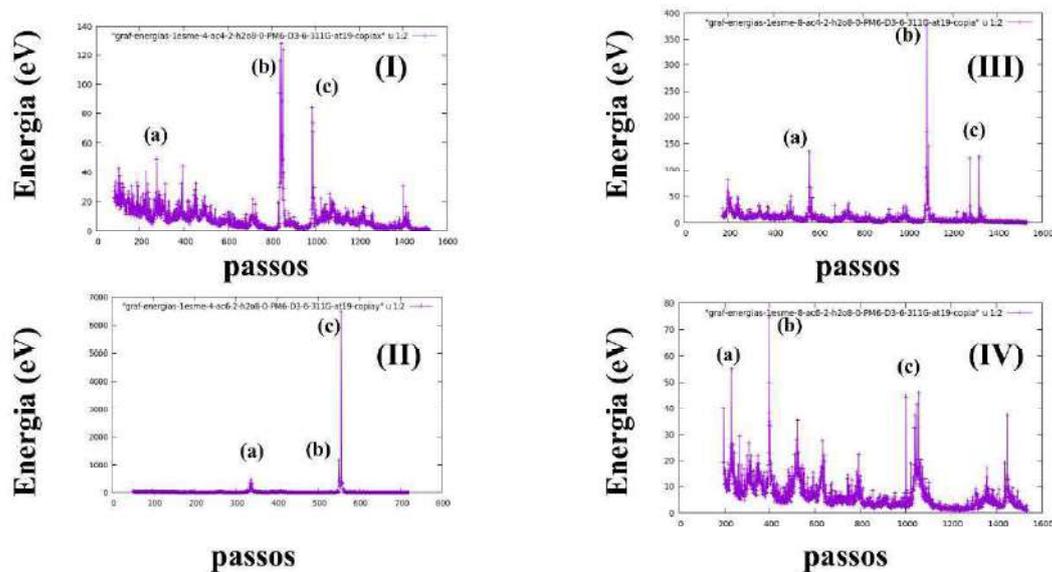
As equações químicas das formações das Esmeraldinas protonadas podem ser observadas conforme equações 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8.





Na Figura 51 são apresentados os gráficos com os valores de energia de cada passo no processo de protonação das estruturas da BE pelos ácidos succínico e adípico. Na Tabela 19 estão descritos os passos que representam os três principais estados intermediários do processo de formação do SE.

**Figura 51:** Gráficos das  $\Delta E$  de Formação SE. (I) SE formado por tetrâmero dopada com AS. (II) SE formado por tetrâmero dopada com AA. (III) SE formado por octômero dopadas AS e (IV) SE formada por octômero dopadas com AA.



A seguir, na tabela 19, tem-se a descrição por passos.

**Tabela 19:** Atribuições dos picos das formação de SE. (I) SE tetrâmero dopado AS. (II) SE tetrâmero dopado AA. (III) SE octômero dopado AS. (IV) SE octômero dopado AA

Gráficos	Picos	Atribuições/passos
I	A	Formação de ponte de hidrogênio entre as estruturas moleculares.
	B	Formação de pontes de hidrogênio e solvatação de toda a estrutura do AS.
	C	Transferência do próton na grupo $-NH=$ .
II	A	Etapa em que ocorre a interação das moléculas de águas solvanto o grupo COOH.
	B	Formação de íon hidrônio $H_3O^+$ .
	C	Transferência do hidrogênio ácido para o nitrogênio imina.
III	A	Interação molecular do hidrogênio do grupo COOH interagindo com o nitrogênio $-N=$ .
	B	Formação de ponte de hidrogênio entre ácidos no grupo COOH e moléculas de águas.
	C	
IV	A	Transferência do hidrogênio do grupo COOH para região $-N=$ da BE.
	B	Moléculas de águas se sobrepõem entre ambas.
	C	Formação de pontes de hidrogênio entre os grupos COOH, transferência do próton para grupo $-N=$ .

Os picos foram referenciados na Tabela 19, referente às produções de Sais Esmeraldinas (SE). Todavia observou-se que a formação de SE no gráfico (I) ocorre em 720 passos, no gráfico II a formação de SE ocorreu em 590 passos, no gráfico (III) a formação de SE ocorreu em 668 passos e no gráfico (IV) a

formação do SE ocorreu em 690 passos. Logo, é possível entender que a formação do SE está diretamente associada à obtenção de energia no sistema.

### **6.1.3 Formações de sal esmeraldina a partir da interação entre duas estruturas de BE (tetrâmero) dopados com Ácidos Monocarboxílicos**

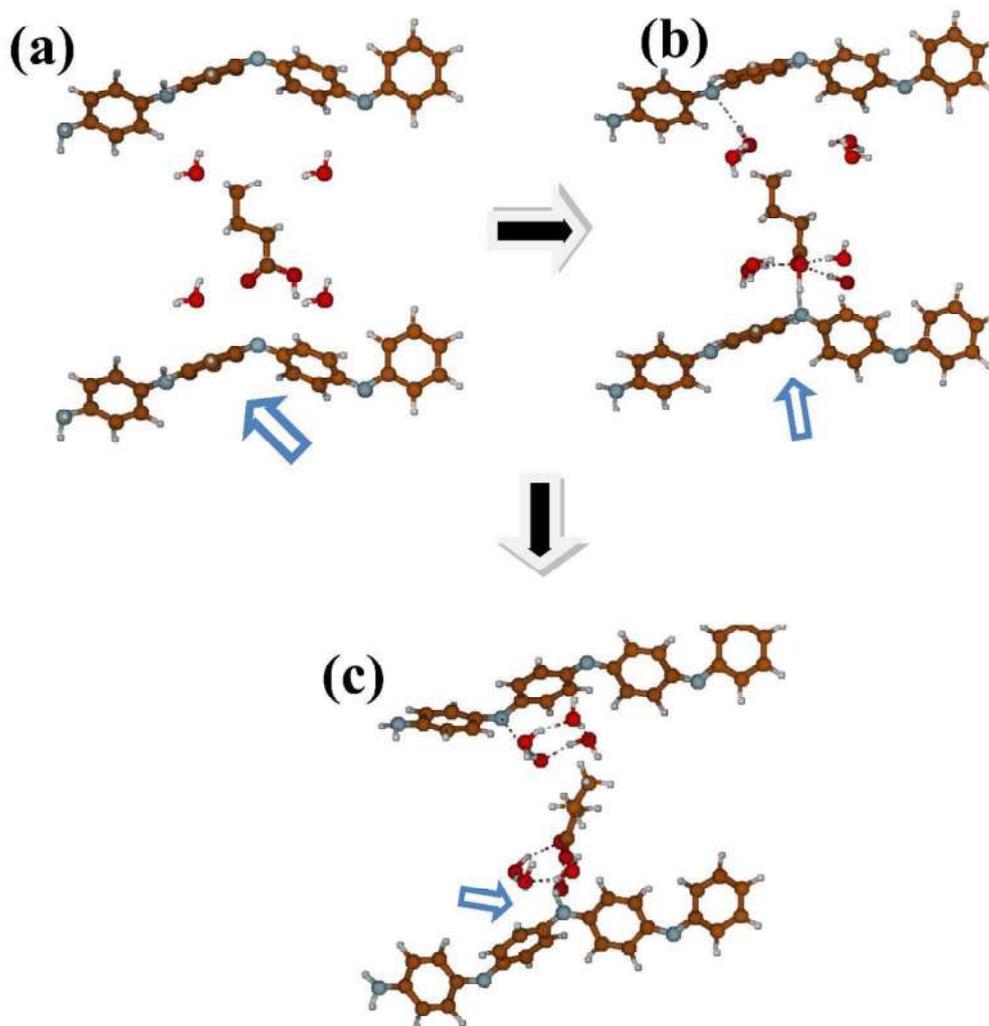
As análises das simulações das formações de sais esmeraldinas a partir de duas estruturas de tetrâmeros paralelas 25% desprotonadas interagindo-se com os ácidos butírico e capróico em meio aquoso foram realizadas por meio das energias de otimizações moleculares, análise das variações de energias, transferências de cargas, valores do HOMO-LUMO e distância de ligação.

Nas Figuras 52 e 53 estão representadas as imagens de etapas do processo de otimização das estruturas dos pares de base esmeraldina conforme a quantidade de meros; 52 - (a), (b) e (c) tetrâmero-AB, 53 - (a), (b) e (c) tetrâmero-AC. As formações de sais esmeraldinas se dividiram em três etapas de otimização.

No primeira etapa de otimização, de acordo com Figura 52 (a), as moléculas de águas foram posicionadas em torno do AB, indicando o processo de interação molecular entre as estruturas de tetrâmeros (I) e (II). Na segunda etapa de otimização, Figura 52 (b), observou-se a formação de pontes de hidrogênio entre moléculas de ácido, água e tetrâmeros das estruturas (I) e (II) simultaneamente, representando a etapa de transição em que hidrogênio do grupo carboxílico foi parcialmente transferido para o nitrogênio imina da estrutura (II), próximo ao grupo carboxílico. Na terceira etapa de otimização, Figura 52 (c), foi observado que o próton do grupo carboxílico foi transferido para o nitrogênio imínico do tetrâmero na região do HOMO da estrutura (II), e que moléculas de água interagiram com o nitrogênio imina do tetrâmero (I) na região do LUMO.

Usou-se os mesmos critérios para observar a simulação da interação de com tetrâmeros paralelas interagindo com o ácido capróico conforme consta nas Figuras 53 (a), (b) e (c).

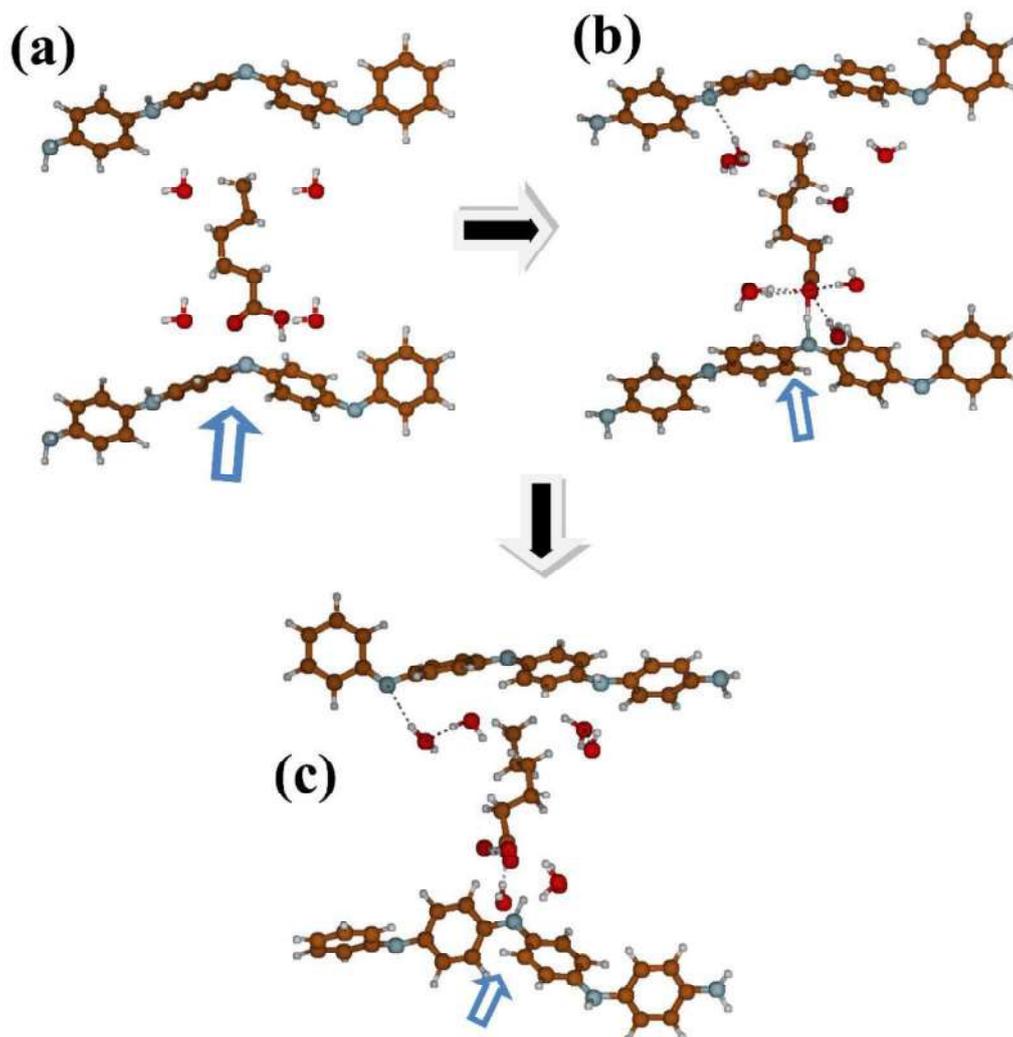
**Figura 52:** Representação da formação do SE: (a), (b) e (c) Formação de SE tetrâmero dopado com AS. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



Na primeira etapa de otimização, Figura 53 (a), com a diminuição da energia nos sistemas, iniciou-se as interações intermoleculares entre as espécies do *cluster*. Na segunda etapa de otimização, Figura 53 (b), iniciou-se a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e o grupo carboxílico, observando a transferência parcial do hidrogênio ácido para o nitrogênio imínico do tetrâmero da estrutura (II). Notou-se que no anel aromático do tetrâmero da estrutura (I) uma molécula de água interagem com o nitrogênio imina próximo ao grupo  $-NH_2$ . Na terceira etapa de otimização, Figura 53 (c),

notou-se que o próton do ácido foi transferido para o nitrogênio imina do tetrâmero da estrutura (II) na região do HOMO, centro nucleofílico.

**Figura 53:** Representação da formação do SE: (a), (b) e (c) Formação de SE tetrâmero dopado AB. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



Foi possível analisar que os valores das variações de energias ( $\Delta E$ ) dos tetrâmeros foram calculados por meio da equação 4.2. Também foram analisadas as transferências de cargas do sistema por intermédio da equação 4.3. E, pelos métodos semiempíricos foram coletados as variações de energia de cada estrutura dopadas. A realização desses processos se deram pelos métodos em mecânica quântica semiempírico, PM6-D3 e método *ab-initio* 3-

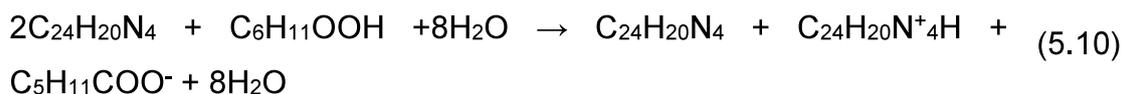
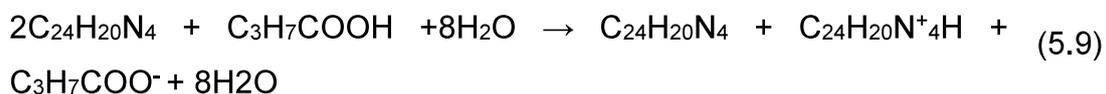
21G. A Tabela 20 apresenta os valores de energias e cargas do ânion de duas Esmeraldinas (BE) com uma unidade de repetição.

**Tabela 20:** Valores das variações de energias, transferências de cargas e variações de energias das estruturas dopadas por meio do método a DFT/3-21G.

Unidade repetição	Tipo De ácido	DFT/B3LYP/6-311G				
		pka	$\Delta E(eV)$	n(e)	Eg(eV)	Figuras
tetramero	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> COO <sup>-</sup>	4,82	-0,063	+ 0,33	3,4	52 (c)
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COO <sup>-</sup>	4,88	-0,067	+ 0,36	3,5	53 (c)

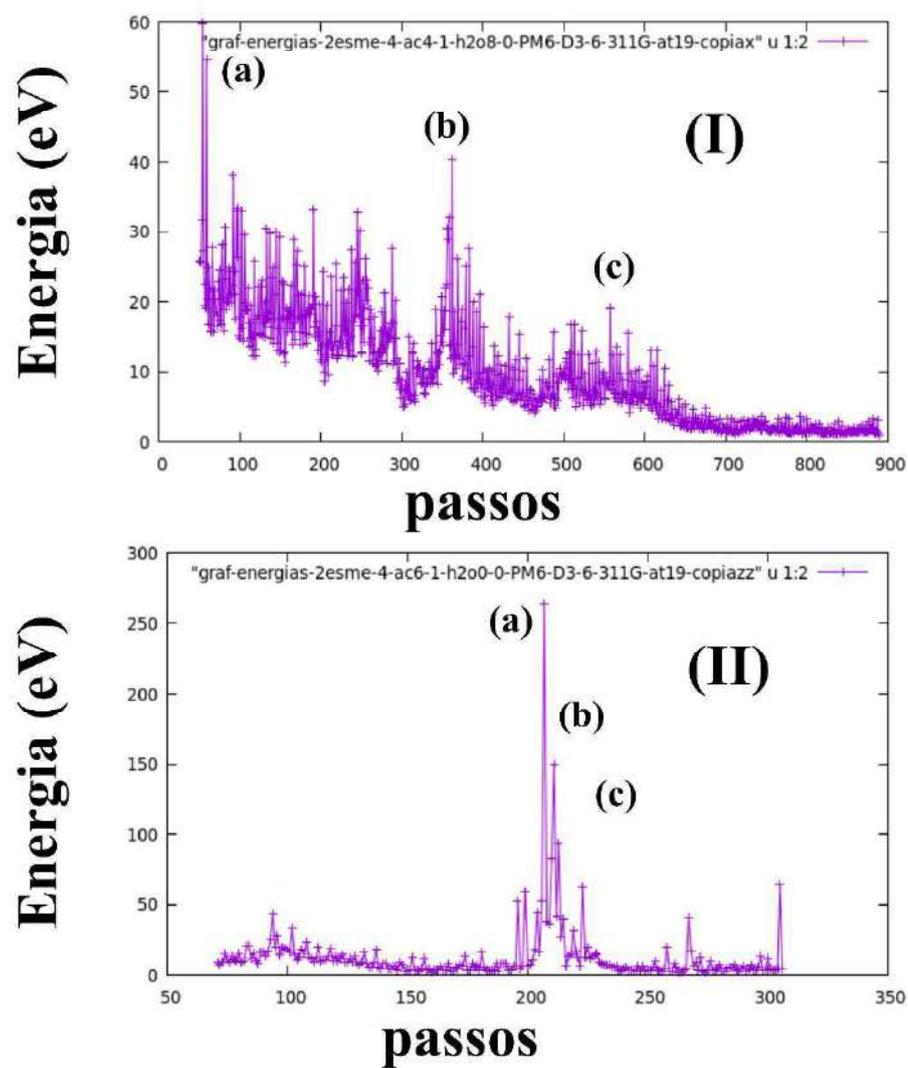
Os resultados das variações de energias negativas significaram que as estruturas dos tetrâmeros foram protonadas de forma estável. Dessa forma, as transferências de cargas dos ácidos variaram conforme o valor do pka. Pois e o ácido mais forte apresentaram valor mais negativo. Ao observar a variação de energia dos gaps das estruturas dopadas SE, constatou-se como material semiconductor, percebeu-se que o ácido mais fraco apresentou valores mais positivos, e portanto, em ambas, as interações moleculares dos tetrâmeros foram caracterizadas energeticamente favoráveis.

As equações químicas das formações das Esmeraldinas (SE) protonadas estão expostas conforme equações 5.9 e 5.10



Na Figura 54 são apresentados os gráficos com os valores de energia de cada passo no processo de protonação das estruturas da BE pelos ácidos butírico e capróico. Na Tabela 21 estão descritos os passos que representam os três principais estados intermediários do processo de formação do SE.

**Figura 54:** Gráficos das  $\Delta E$  da formação SE. (I) SE tetrâmeros dopada com AB, (II) SE tetrâmero dopada com AC



A seguir, na tabela 21, tem-se a descrição por passos.

**Tabela 21** – Atribuições dos picos da formação de SE tetrâmero. (I) SE tetrâmero do lado com AB. (II) SE tetrâmero dopado com AB.

Gráficos	Picos	Atribuições
I	A	Formação de ponte de hidrogênio entre as estruturas moleculares.
	B	Etapa de transição, o hidrogênio do grupo COOH liga-se ao nitrogênio imina $-N=$ .
	C	Transferência do próton para grupo $-NH=$ .
II	A	Interação molecular entre os <i>clusters</i> .
	B	Etapa de transição, o hidrogênio do grupo COOH liga-se ao nitrogênio imina $-N=$ .
	C	Transferência do próton para o nitrogênio imina $-N=$ , formação de Esmeraldina (SE).

A formação de SE no gráfico (I) ocorreu no intervalo  $\sim 50$ , enquanto no gráfico (II) ocorre entre  $\sim 720$  passos, portanto no primeiro caso, obteve-se maior energia no sistema para obtenção do produto.

#### 6.1.4 Formações de sais esmeraldinas entre estruturas duas unidades de tetrâmero e octômero dopados com Ácido dicarboxílico.

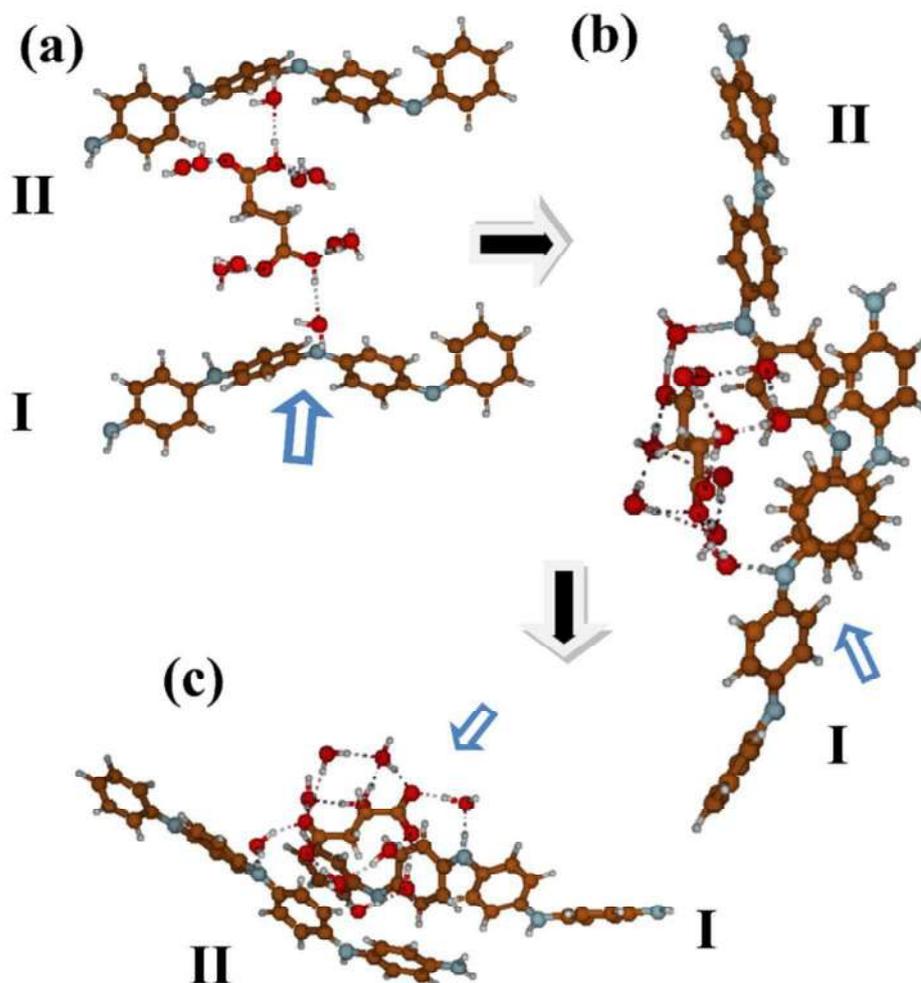
A formação de sal esmeraldina entre base esmeraldina paralelas de acordo com a quantidade de meros (tetrâmero e octômeros) interagindo com ácidos succínico e adípico foram obtidos por meio de modelagem molecular. Na simulação para formação do SE primeiramente, observou-se que as estruturas de tetrâmeros e octômeros paralelas apresentaram um ângulo de  $180^\circ$  tendo como referencial os hidrogênios dos grupos terminais  $-NH_2$ . Dessa forma, tem-se que os grupos  $-NH_2$  terminais das estruturas de tetrâmeros e octômeros

foram posicionados nos mesmos lados da estrutura (I) e (II), as moléculas de ácidos foram posicionadas entre os tetrâmeros e octômeros, e as moléculas de água nas proximidades dos grupos carboxílicos (COOH). Especificamente para esta simulação posicionou-se estrategicamente uma molécula de água entre as estruturas de tetrâmeros, octômeros e estruturas de ácidos, também, solvatou-se as regiões do nitrogênio imina das estruturas (I) e (II).

Nas Figuras 55, 56, 57 e 58 estão representadas as estruturas das diferentes bases esmeraldinas de acordo com a quantidade de mero em suas estruturas moleculares. As Figuras 55 - (a), (b) e (c) estão representando as interação de tetrâmeros interagindo com ácido succínico; as Figuras 56 - (a), (b) e (c) representam as interações entre tetrâmeros dopados com ácido adípico; As Figuras 57 - (a) (b) e (c) representam as interações de octômeros dopados com AS; por fim, nas Figuras 58 - (a), (b) e (c) tem-se a simulação da interação de octômeros dopado com AA.

As observações contendo os resultados, foram divididas entre três *inputs* (três etapas de otimização molecular) para os modelos de tetrâmeros e octômeros. Na primeira energia de otimização das interações entre tetrâmeros e ácido succínico, Figura 55 (a), observou-se o surgimento de interações entre as moléculas de águas e os grupos carboxílicos do AS. Na segunda etapa de otimização, Figura 55 (b), conforme a energia do sistema aumentava, as moléculas de águas formavam pontes de hidrogênios entre os *clusters* (cada estrutura), e, nesta situação, observou-se que as geometrias dos tetrâmeros mudaram constantemente e, os anéis aromáticos internos das estruturas (I) e (II) se sobrepõem na região do HOMO, inclusive, verificou-se a formação do íon ( $H_3O^+$ ) (indicado por seta) na região imina, estrutura (I). Na terceira etapa de otimização, Figura 55 (c), observou-se que as moléculas de água interagiram entre si, por meio de pontes de hidrogênios, na região do LUMO, , ocorrendo a transferência do próton no nitrogênio imina, localizado nos anéis internos da estrutura (I). Conseqüentemente houve formação de Esmeraldina (SE).

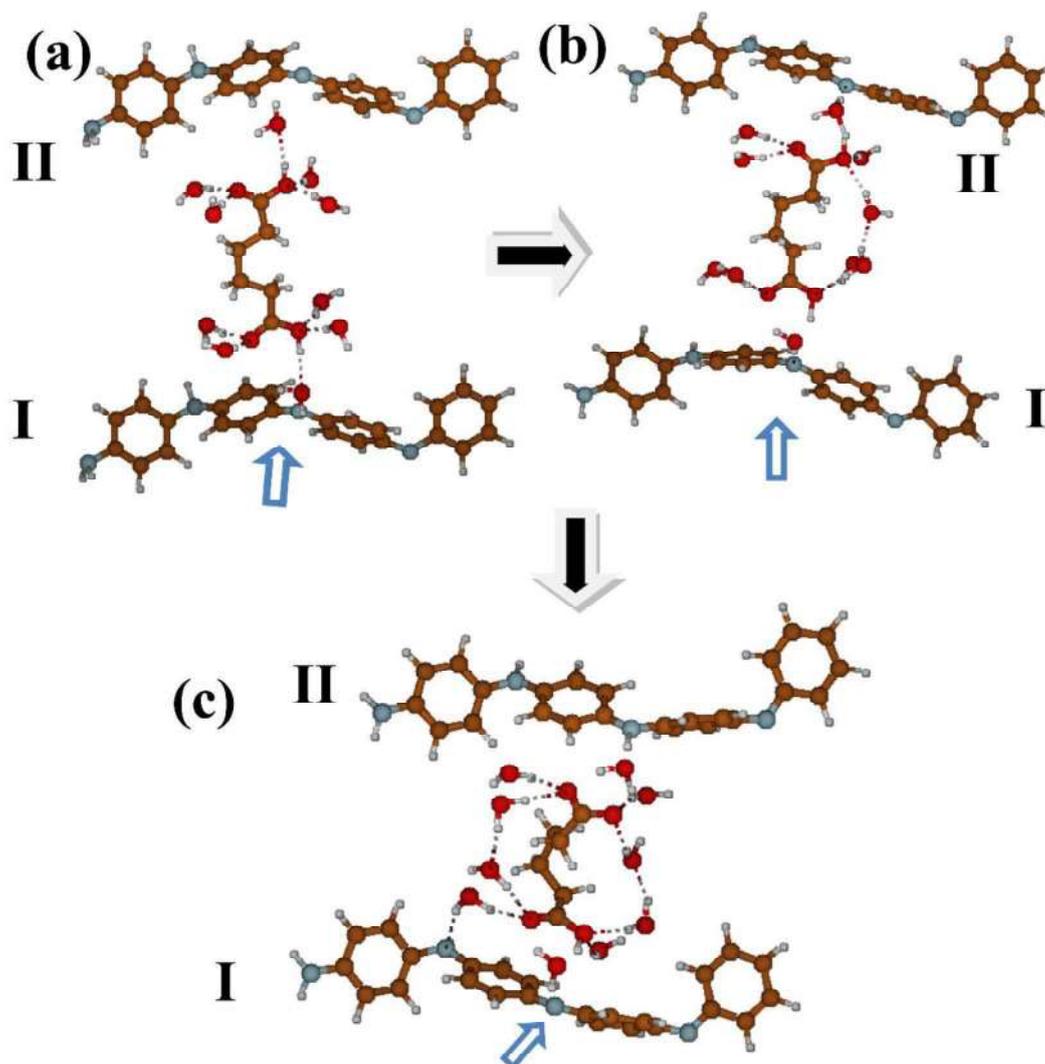
**Figura 55:** Representação da formação SE: (a), (b) e (c) Formação de SE tetrâmero dopada com AS. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



As etapas de formação do SE a partir das interações de duas unidades de tetrâmero e o ácido adípico são mostradas nas Figuras 56 - (a), (b) e (c). Na primeira etapa de otimização, Figura 56 (a), observou-se que as moléculas de água interagem com o AA nas duas extremidades carboxílicas. Na segunda etapa de otimização, Figura 56 (b), observou-se que as geometrias dos tetrâmeros mudaram constantemente na região do HOMO e LUMO, e, nesta etapa, percebeu-se que as moléculas de água interagiram com as extremidades carboxílicas do ácido, com a formação de íon  $H_3O^+$  nas proximidades da estrutura (I). Na Figura 56 (c) o hidrogênio ácido após ser transferido para uma

molécula de água, se deslocou para o grupo  $-N=$  do tetrâmero, no anel aromático central, região do HOMO havendo a formação de SE.

**Figura 56** - Representação da formação SE: (a), (b) e (c) Formação de SE tetrâmero dopada com AA. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



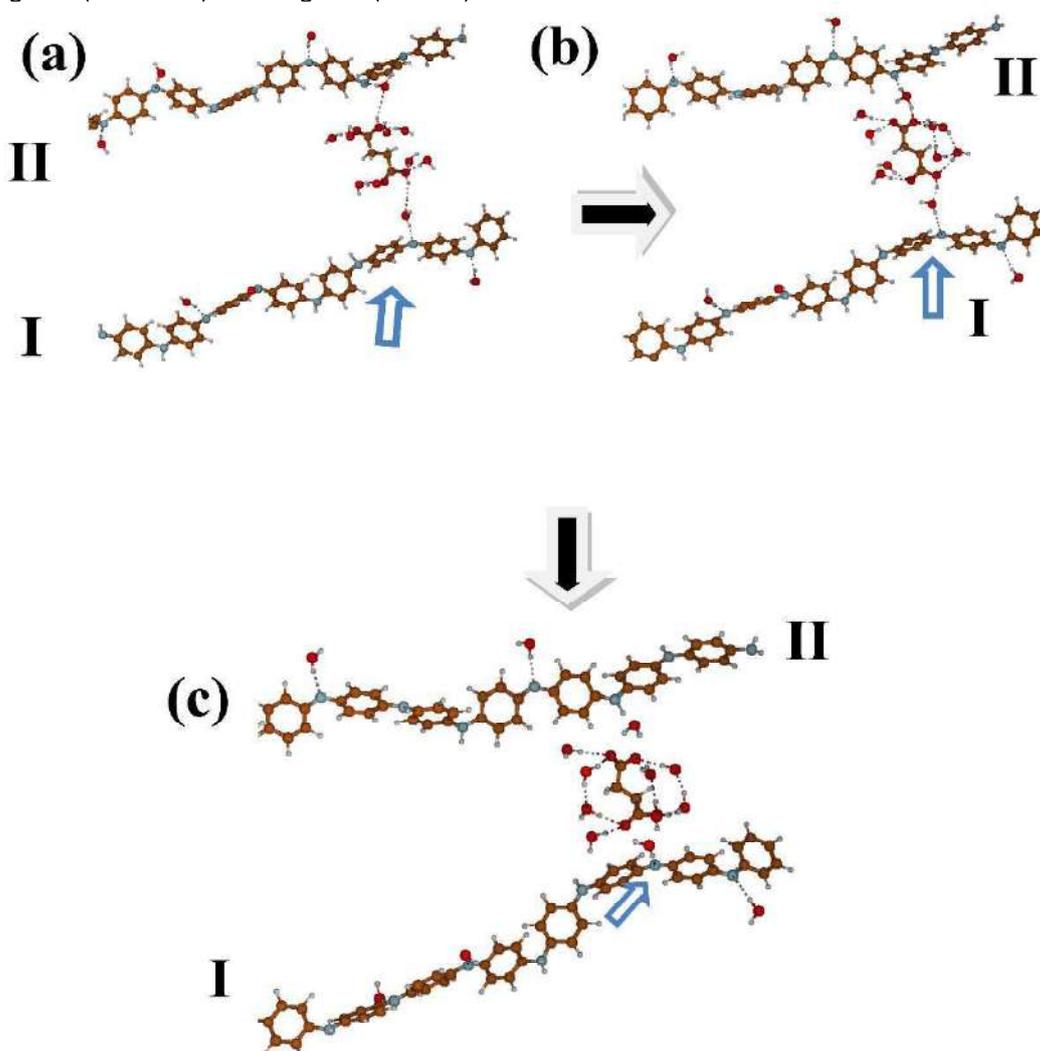
As geometrias de otimizações da interação das estruturas moleculares paralelas de octômeros, dopadas com ácidos AS estão apresentadas nas Figuras 57 - (a), (b) e (c).

Na primeira etapa de otimização, Figura 57 (a), notou-se que houve formação de pontes de hidrogênio entre as estruturas do *clusters*. Na segunda etapa de otimização, Figura 57 (b), observou-se que as interações das moléculas

de água concentraram-se nos grupos carboxílicos, havendo mudanças na geometria das estruturas dos anéis aromáticos centrais dos octômeros das estruturas (I) e (II), observando a formação de íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  na molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  próxima. Na Figura 57 (c), terceira etapa de otimização, observou-se que o íon hidrônio transferiu-se um hidrogênio para o nitrogênio imina do octômero no centro nucleofílico, essa transferência ocorreu próximo aos grupos  $-\text{NH}_2$ , região do HOMO na estrutura (I).

Para que ocorresse as formações de sais esmeraldinas manualmente, foram solvatados os nitrogênios imina, posicionados duas moléculas de água entre os grupos (COOH) e entre as moléculas de octômeros paralelas, assim, as distâncias de ligação entre os *clusters* foram  $\sim 6,06\text{\AA}$ .

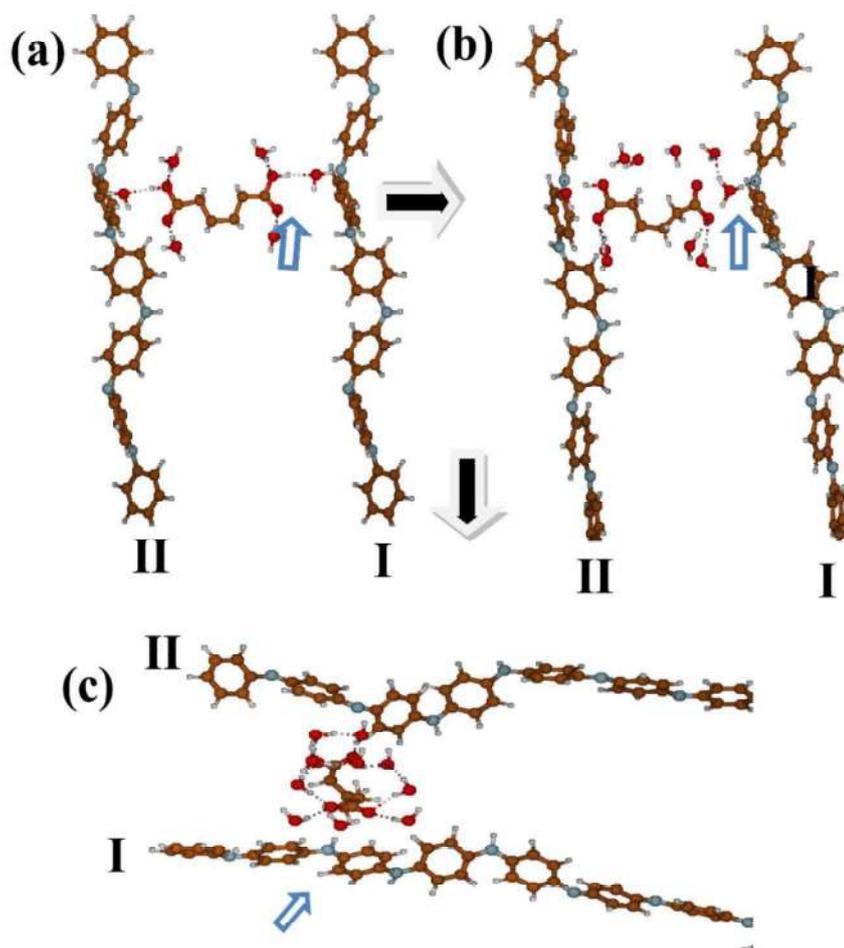
**Figura 57:** Representação da formação SE: (a), (b) e (c) Formação de SE octômero dopada com AS. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G. carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



A formação de sais esmeraldinas por meio de estruturas entre octômeros dopadas AA está representada nas Figuras 58 (a), (b) e (c), seguindo a mesma sequência das energias de otimização octômeros dopado com AS. Neste condição, foram colocadas moléculas de água entre os dois grupos (COOH) e os octômeros (I) e (II).

Na primeira etapa de otimização, Figura 58 (a), notou-se a formação de pontes de hidrogênio das moléculas de água e os grupos carboxílicos. Na segunda etapa de otimização, Figura 58 (b), verificou-se a formação do íon hidrônio na molécula de água, o qual foi localizado na região compreendida entre a estrutura do ácido e do octâmero (II). Na terceira etapa de otimização, Figura 58 (c), percebeu-se que as moléculas de água, concentravam-se em torno de toda a estrutura do ácido, por meio de pontes de hidrogênio, posteriormente, observou-se que houve transferência do próton para sítio imínico do octômero na estrutura (I).

**Figura 58:** Representação da formação do SE: (a), (b) e (c) Formação de SE octômero dopado com AA. Usou-se o método a DFT/B3LYP/3-21G.carbono (marrom); nitrogênio (cinza); oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)



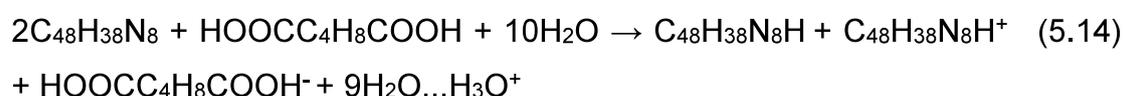
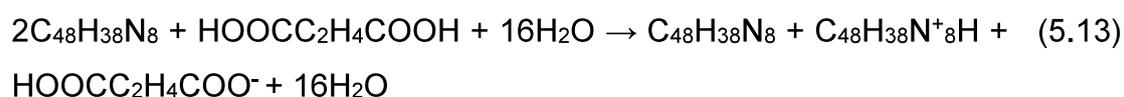
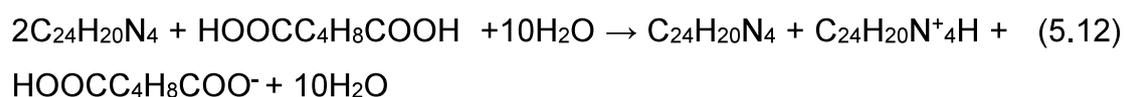
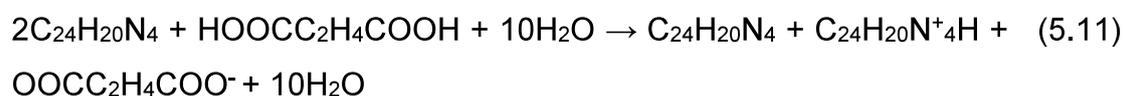
Os valores das variações de energias conforme os diferentes modelos de Esmeraldinas (BE) foram obtidas após aplicar a equação 4.2. As transferências de cargas dos ácidos dos diferentes modelos de Esmeraldinas (BE) foram calculados seguindo a equação 4.3. Os resultados dos valores das variações de energias, transferências de cargas, pKa e valor do *gap* estão apresentadas na Tabela 22.

**Tabela 22:** Valores de pka dos ácidos dopantes dicarboxílicos, valores da variação de energia, valores de transferência de carga na interação e valores de gap para a formação do SE.

Unidade	Tipo	DFT/B3LYP/6-311G				
Repetição	De ácido	pka	$\Delta E(eV)$	n(e)	Eg(eV)	Figuras
1	HOOC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	4,21	-0,058	+ 0,52	3,0	55 (c)
	HOOC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	4,43	-0,070	+ 0,57	3,1	56 (c)
2	HOOC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	4,21	-0,066	+ 0,65	3,2	57 (c)
	HOOC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	4,43	-0,075	+ 0,75	3,3	58 (c)

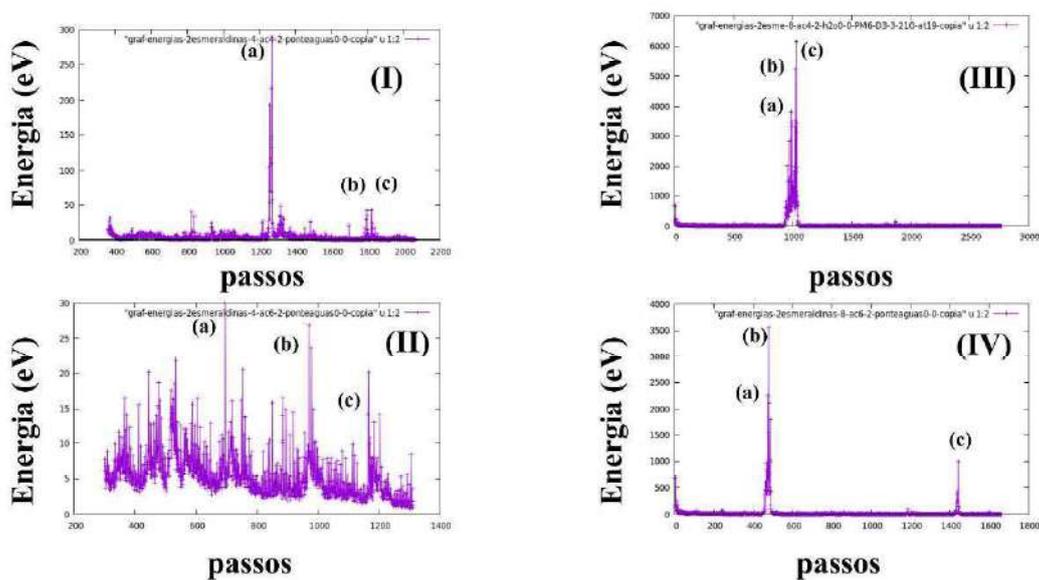
As variações negativas de obtenção das ( $\Delta E$ ) mostraram que a formação do SE é um processo energeticamente estável. E com isso, observou-se que os ácidos mais fortes apresentaram valores mais negativos, devido terem pka menores. Já, as transferências de cargas dos ácidos, foi possível notar que os valores aumentaram conforme o valor de pka, dessa forma, ácidos mais fracos apresentaram maiores transferências de cargas do ânions. Com base na tabela 22 observou-se que o valor do *gap* reduziu quando comparado com estruturas não dopadas, mostrando que o SE se torna um semicondutor.

As equações químicas das formações de Sais Esmeraldinas com duas estruturas paralelas estão representadas nas equações 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14:



Na Figura 59 são apresentados os gráficos com os valores de energia de cada passo no processo de protonação das estruturas da BE, tetrâmeros (I) e (II), e octâmeros (III) e (IV), pelos ácidos succínico e adípico. Na Tabela 23 estão descritos os passos que representam os três principais estados intermediários do processo de formação do SE.

**Figura 59:** Gráficos das  $\Delta E$  da formação de SE. (I) SE tetrâmero dopada com AS, (II) SE tetrâmero dopada com AA. (III) SE octâmero dopadas AS e (IV) SE octômero dopadas com AA



A seguir, na tabela 23, tem-se a descrição por passos

**Tabela 23:** Atribuições dos picos das formações de SE. (I) SE tetrâmero dopada AS. (II) SE tetrâmero dopada AA. (III) SE octômero dopada AS. (IV) SE octômero dopada AA.

Gráficos	Picos	Atribuições/passos
I	A	Formação de ponte de hidrogênio entre as estruturas moleculares.
	B	Formação de pontes de hidrogênio entorno do grupo (COOH). Formação de H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> .
	C	Transferência do próton na grupo –NH=.
II	A	Formação de ponte de hidrogênio, interação dos grupos COOH com água.
	B	Formação de íon hidrônio H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> .
	C	Transferência do hidrogênio ácido para o nitrogênio imina
III	A	Interação dos grupos COOH interagindo com o grupo –N=.
	B	Estiramento do hidrogênio ácido, formação do íon H <sub>3</sub> O.
	C	Transferência do hidrogênio do grupo COOH para a região –N= da BE.
IV	A	Formação de pontes de hidrogênio, interação dos grupos COOH com água.
	B	Formação de H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> .
	C	Por meio de pontes de hidrogênio entre os grupos COOH, e moléculas de água correu transferências do próton para grupo –N= da BE

Os picos de energia mencionados correspondem a quebras de ligações para formação do SE, sendo o mesmo favorável energeticamente.

## 7 CONCLUSÃO

Com base no que foi apresentado, atestamos que o uso de *softwares* e algorítmicos para simular as interações das estruturas das moléculas demonstram eficiência no empreendimento da coleta dos resultados. Assim, as análises em modelagem molecular das interações das estruturais dos diferentes modelos de Esmeraldinas (BE), ácidos e água foram eficazes para demonstrar as regiões de melhor interação entre os *clusters* assim, identificando as regiões mais instáveis.

Também, o uso da modelagem molecular para verificar as simulações das interações dos ácidos mono e dicarboxílico, das Bases Esmeraldinas e formação do Sal Esmeraldinas conforme o aumento da cadeia carbônica das Esmeraldinas (BE) foram satisfatórios para chegar nos resultados pretendidos.

Logo, as observações dos orbitais de fronteiras HOMO e LUMO e as variações de energias dos diferentes modelos de BE quando dopadas com ácidos, propendiam em direção a região do grupo amina, localizada na pontas das estruturas das Esmeraldinas (BE). Em relação aos valores dos *gaps* de energia, os modelos de Esmeraldinas (BE) apresentaram-se como materiais isolantes, pois os *gaps* foram superiores a 5,0 eV. Já os valores dos *gaps* dos diferentes Sais Esmeraldinas (SE) todos apresentou característica de matérias semicondutor pois os valores dos *gaps* de energia foram menores que 4,5 e(v).

Percebeu-se que os ácidos com maior pKa constatou menor valor do *gap* variando entre 4,5 e 3,2, a formação de uma molécula de Esmeraldinas (SE) interagindo com ácidos e águas apresentou valores dos *gaps* alto entre 4,5 e 4,2 (eV), enquanto as formações de Esmeraldinas (SE) interagindo entre duas cadeias paralelas de SE observou-se valores de *gaps* mais baixos entre 3,5 e 3,2, ou seja duas cadeias de Bases Esmeraldinas paralelas ao formar Sais Esmeraldinas constatou-se como materiais com maior característica de semicondutor. Dessa forma, as variações de energia e transferência de cargas das otimizações dos modelos de Esmeraldinas (BE) aumentaram conforme o tipo de ácido e o valor de pka, no qual os ácidos fortes apresentaram transferências de cargas (ânions) maiores. E, percebeu-se que os ácidos dicarboxílico apresentaram valores maiores.

Dessa maneira, observou-se que, quando analisadas as estruturas moleculares das Bases Esmeraldinas com ácidos mono e dicarboxílico, quando sem água, não ocorre transferência dos hidrogênios do sítios ácidos (COOH) para os sítios básicos BE.

Por isso, durante a realização em modelagem molecular das interações moleculares das Bases Esmeraldinas desprotonada com uma e duas unidades repetições dopado com ácidos: butírico, capróico, succínico e adípico em meio aquoso, ocorreu a transferência do próton no sítio ácido (COOH) para Esmeraldinas (BE), para sítio básico (-NH=) da molécula na região do LUMO.

Assim, ocorreu formação de SE quando BE foram dopadas com os ácidos: butírico, capróico, succínico e adípico em meio aquoso, enquanto ocorre a otimização de dois modelos de Esmeraldinas (BE) paralelas com uma e duas unidades de repetição. No entanto, observou-se que nessas situações em que os ácidos dicarboxílico se transfere a semente para um dos hidrogênios ácidos dos grupos (COOH) para BE.

Portanto, para que ocorra a formação do Sal Esmeraldina é necessário que os sistemas estejam em solução aquosa. Assim as moléculas de água transferem o hidrogênio (ácido) para a BE formando o SE, e essas mesmas moléculas interagem com grupos reativos (COOH) dos ácidos por meio de pontes de hidrogênio.

Portanto, observou-se que, os resultados foram os mesmos conforme estendidas a cadeia do oligômero, com exceção da esmeraldina com três unidades de repetição, pois em nenhuma das análise ocorreu formação do Sal, mesmo realizando as interações da BE e outros métodos em mecânica quântica. Em síntese, espera-se que estes resultados teóricos sirvam de respaldo para estudos futuros que sejam voltados para a área de ciências dos materiais e polímeros.

## 8 REFERÊNCIAS

- AKHTAR, J.; IDRIS, A.; AZIZ, A. R.; **Recent advances in production of succinic acid from lignocellulosic biomass.** Journal Bioorganic, V. 32. p. 123-135, 2013.
- AMIĆ, D. LUČIĆ, B. **Reliability of bond dissociation enthalpy calculated by the PM6 method and experimental TEAC values in antiradical QSAR of flavonoids.** Journal homepage Bioorganic & Medicinal Chemistry. V. 18. p. 28-35, 2010.
- ARAÚJO, A. O. **Estudo da Influência do tipo de ácido orgânico dopante nas propriedades elétricas da polianilina.** Anápolis, 2007.
- ATES, M. KAREZEHIR, T. SARAC, S. **Conduction of Polymers and their Applications.** Polymer Journal. V.45. p. 63-70, 2014.
- BARRA, G. M. O.; JACQUES, L. B.; ORÉFICE, R. L. CARNEIRO, J. R. G.; **Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonate SEBS block copolymers.** European Polymer Journal, vol. 40. 2004. p. 2017-2013.
- BARROS, R. A.; **Síntese, Caracterização e Aplicação de Polianilina obtida através de uma Nova Rota Fotoquímica.** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO Centro de Ciências Exatas e da Natureza Departamento de Química Fundamental Programa de Pós-Graduação em Química. Recife, 2006.
- BLIZNYK, V. **The Properties of Conducting Polymers and Substrates for Printed Electronics.** Article ResearchGate. V. 18, n.6 p. 1-7, 2013.
- BOAVENTURA, R. F. S. **Estudo da Síntese de Polianilina e sua Industrialização.** Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, 2009.
- BOWER, D.I. **An Introduction to Polymer Physics.** 1<sup>o</sup>ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. p. 8.
- CANEVAROLO, V. S. J. **Ciências dos Polímeros:** São Paulo: Editora, Artliber, 2002.
- CANGEMI, M. J. SANTOS, M. A. NETO, C. **Biodegradação:** Uma Alternativa para Minimizar os Impactos Decorrentes dos Resíduos Plásticos. Química Nova. V. 22, p. 17. 17-21, 2004.
- CARRAHER, C. S. R. **Polymer Chemistry:** New York: Editora M. Dekker, 2003.

- CASANOVAS, J. C. CANALES, M. FABREGAT, G. MENEGUZZI, A. ALEMÁ. C. Water Absorbed by Polyaniline Emeraldine Tends to Organize, Forming Nanodrops. **The Journal of Physical Chemistry** V. 89, p. 7342-7350, 2012.
- CAO, Y. SMITH, P. HEEGER, A. J. **Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting poly blends of polyaniline in bulk polymers.** Synthetc Metalis. V. 48, p. 91-97, 1992.
- CHANCE, M. BOUDREAUX, G. F. WOLF, A. **Thermochromism in the insulating forms of polyaniline:** Role of ring torsional conformation. Journal of Chemical Physics. p. 191-232, 1988.
- CLYDESDALE, G.; THOMSON, G.B.; WALKER, E.M. **A Molecular Modeling Study of the Crystal Morphology of Adipic Acid and Its Habit Modification by Homologous Impurities.** V.5, n.6 p.2154-2163.
- CUSTODIO, R. MORGAN, H. N. **Teoria do Funcional de Densidade.** Química Nova. V.18, p. 44-55, 1994.
- CUENO, E. M. OCHIAI, K. **Re-discovering periodontal butyric acid:** New insights on an oldmetabolite. Journal Microbial Pathogenesis. p. 1-6, 2015.
- DALTAMIR, J. MAIA, M. A. DE PAOLI. ALVES, O.L. **Síntese de Polpimeros Condutores em matriz Sólidas Hospedeiras.** Química Nova, V. 23, p, 204-214, 2000.
- DE CASTRO, G. E. **Híbridos orgânico/inorgânicos formados entre polímeros condutores e géis de polifosfato de alumínio.** Curitiba: 2004. Dissertação ( Mestrado Química) – Universidade Federal do Paraná, 2004.
- FAEZ, R. REIS, C. SCANDIUCCI, P. KOSIMA, K. O. RUGGERI, G. DE POALI, M. A. **Polímeros Condutores.** Química nova na escola. V. 11, p. 13-17, 2000.
- FILHO, F. Y. NUNES, F. E. SANTOS, V. M. SILVA, F. A. E. **Interação de íons ferro (II) com Polianilina Observada por Espectroscopia na Infravermelho, Raios X e Espectroscopia Mossbauer.** Revista Virtual de Química. Vol. 07, p 2487-2496, 2015.
- GUL, S. SHAH, A. A. BILAL, S. **Effect of high temperature on Electrochemistry and Optical Properties of Esmeraldine Salt doped with DBSA and sulfuric acid.** Jornal of Chemistry. V. 09, p. 1-9, 2014.
- HATANAKA, M. **Evaluation of Optical Activities by Modern Semi-empirical Methods.** International Journal of Quantum Chemistry. V. 113. p. 2447-2456, 2013.

HREHOROVA, E. WOOD, K. L. PEKAROVIC, J. PEKAROVICOVA, A. FLEMING, D. P. HOSTAŠ, P. ŘEZÁČ, J. HOBZA, J. **On the performance of the semiempirical quantum mechanical PM6 and PM7 methods for noncovalent interactions.** Chemical Physics Letters V. 16, n. 10 p. 568–569, 2013.

HOBZA, P. SALAHUB, D. FANFRLÍK, J. ŘEZÁČ, J. **Semiempirical Quantum Chemical PM6 Method Augmented by Dispersion and H-Bonding Correction Terms Reliably Describes Various Types of Noncovalent Complexes.** American Chemical Society. V. 5. p. 1749-1760, 2009.

HOSTAS, H. REZAC, J. HOBZA. P. **On the performance of the semiempirical quantum mechanical PM6 and PM7 methods for noncovalent interactions.** Chemical Physics Letters. p. 151-166, 2013.

JASMINA, N. PETROVA, J. R. REMONOVA, G. K. MADJAROVA, A. N. IVANOVA, A. TADJER. V. **Totally doped emeraldine oligomers Salt: Polatronic versus Bipolar configuration.** The journal of Physical Chemistry. p. 3765-3776, 2011.

JIANG, P. M. ZHANG, D. XIN, Z. LI, K. MENG, Y. LEI, C. HAN, M. **Effect of exogenous application of indole-3-butanoic acid (IBA) on the morphology, hormonal status, and expression of lateral root development genes in Malus hupehensis.** Journal Scientia Horticulturae. Vol. 232, p. 212-220, 2018.

JUNIOR, G. F. S. PAIVA, O. L. **Modificação da Fibra de Coco com Polianilina e o seu Uso como Sensor de Pressão.** Polímeros. Vol. 21, p. 39-46, 2011.

KANATZLDIS, G. M. **Conductive polymers.** Journal of chemistry. V. 20, p. 36-54, 2000.

KANG, E. T. NEOH, K. G. TAN, K. L. **Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic materials redox states.** Progress in Polymer Science. V. 23, p. 277-324, 1988.

KOHL, M. KALEDOVA, A. SCHMIDOVA, E. **Enhancing corrosion resistance of zinc- filled protective coatings using conductive polymers.** Chemistry Reviews. V. 23, p. 123-136, 2016.

KHOR, C. W. ANDERSON, S. VERVAEREN, H. RABAEY, K. **Electricity-assisted production of caproic acid from grass.** Biotechnology for Biofuels. V. 10, p. 2-11, 2017.

- LASCHUK, E. F. **Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quântico**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, 2005.
- LUCIC, B. AMIC, D. **Reliability of enthalpy of decoupling binding calculated by the PM6 method and experimental values in TEAC QSAR of flavanoids**. *Jornal Bioorganic & Medicinal Chemistry*. V. 18, p. 28-35, 2010.
- MALINAUSKAS, A. **Chemical deposition of conducting polymer**. *Polymer Chemistry*, v. 42. p. 3957-3972, 2001.
- MANO, E.B. e MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. p. 3.
- MANO, B. E. MENDES, C. L. **Introdução a Ciências dos Polímeros**. 2º edição. São Paulo: Ed. Edigard Blucher, 2004.
- MASHAT. A. L.; **Investigation of Nanostructured Conducting Polymers and Graphene/Polyaniline Nanocomposite Based Thin Films for Hydrogen Gas Sensing**. Australia, 2012. Dissertation (electrical engineering) -School of Electrical and Computer Engineering Science, Engineering and Health Portfolio RMIT University, Melbourne, Australia, 2012
- MATTOSO, C. L. H. **Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedade**. *Química Nova*. V. 19, p. 388-399, 1996.
- MEDEIROS, S.E. OLIVEIRA, J.E. FILHO, C.N. PATERNO, L.G. MATTOSO, L.H. **Uso de Polímeros Condutores em Sensores**. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, V. 7, n.7, p. 62-77.
- MOLAPO, M. K. NDANGILI, M. P. AJAYI, F. R. **Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline**. Review Paper. Vol. 07, p. 11859 – 11875, 2012.
- PILISZEK, S. WILCZYŃSKA, A. J. P. FALANDYSZ, J. **Prediction of subcooled vapor pressures (log P L ) of 399 polychlorinated trans-azoxybenzenes by using the QSPR and ANN approach**. *Journal of Environmental Science and Saúde*. V. 47, p. 450-462, 2012.
- PEÑATE, Q. I. LESAGE, G. COGNET, P. POUX, M. **Clean synthesis of adipic acid from cyclohexene in microemulsions with stearyl dimethyl benzyl ammonium chloride as surfactant**: From the laboratory. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 202, p. 357–364, 2012.

PUBCHEM. Adipic acid. Disponível em:  
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Adipic-acid>>. Acesso em:  
20/05/2019.

REIS, M. F. F. DÁVILA, A. Y. L. CHOQUE, S.M. N. **Modelagem molecular de copolímeros aceitadores e doadores de elétrons**. Revista desafios. V.03, p. 105-110, 2017.

SANCHES, E. A. SILVA, M. S. J. FERREIRA, O. M. J. SOARES, C. B. SANTOS, J. C. SANTOS, S. C. TROVATI, G. FERNANDES, E. G. R. MASCARENHAS, P. Y. **Nanostructured Polyaniline Emeraldine-base form (EB-PANI): a structural investigation for different neutralization times**. Journal of Molecular Structure. N. 1074, p. 732–737, 2014.

SANTANA, T. A. **Polímeros condutores**: estudos e utilização de polímeros condutores. Rio de Janeiro: UEZO- RJ, Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Polímeros)- Centro Universitário Estado da Zona Norte, 2012.

SANT'ANNA, CARLOS, M. R. **Métodos de Modelagem Molecular para Estudo e Planejamento de Compostos Bioativos: Uma Introdução**. Revista Virtual de Química. V. 01, p. 49-57, 2009.

SAOUDI, M. AJJEL, R. ZAIDE, B. **Experimental and theoretical study on the charge transfer between polyaniline and single walled carbon nanotubes**. Environ Sci. Vol. 07, p. 4435-4447, 2016.

SANTANA, T. A. **Polímeros condutores**: estudos e utilização de polímeros condutores. Rio de Janeiro: UEZO- RJ, Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Polímeros)- Centro Universitário Estado da Zona Norte, 2012.

SAOUDI, M. AJJEL, R. ZAIDE, B. **Experimental and theoretical study on the charge transfer between polyaniline and single walled carbon nanotubes**. Environ Sci. Vol. 07, p. 4435-4447, 2016.

SCHULTZE, J. W. KARABULUT, H. **Electrochim. Acta**, Apple Chemistry, Vol. 50, p. 1723-1739, 2005.

STEJKAL, J. GILBERT, R. G. **Polyaniline**. Preparation of a conducting of chemically. Apple Chemistry, Vol. 74, p. 857-867, 2002.

STEWART, J. **Otimização dos parâmetros de métodos semi-médicos V: Modificação de aproximações NDDO e aplicação a 70 elementos**. Article Review. Vol. 13, p. 1173 –1213, 2007.

TROC, A. GAJEWY, J. DANIKIEWICZ, KWIT, M. **Non-covalent association specific for large ring chiral Haxaiminas: Ion Mobility Mass Spectrometry and Study PM7**, *Jornal Europa Chemistry*, p. 1-8, 2016.

TRCHOVÁ, M. SEDENKOVÁ, I. TOBOLCOVÁ, E. STEJKAL, J. **FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films**. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 86, p. 179-185, 2004.

VILESCK, Z.J. SAMBOSIVARÃO, V.S. ACEVEDO, O. **Optimal Scaling Factors for CM1 and CM3 Atomic Charges in RM1-Based Aqueous Simulations**. *Journal of Computational Chemistry*. p. 2836-2842, 2011.

WINGET, P. CLARK, P. **Parameters AM1 of aluminum, silicon, titanium and zinc**. *Original Paper*. p. 441-456, 2005.

YUNSHERNG, Z. YANTOA, J. ZONGJIN, LI. **Study of the agglomerated reorientation process of geopolymeric reaction ions using semi-empirical AM1 calculations**. *Journal Cement and Concrete Research*, v. 39, p. 1174-1179, 2009.

ZELIĆ, B. PINDRIĆ, K. ŠALIĆ, A. **Bioproduction of Food Additives Hexanal and Hexanoic Acid in a Microreactor**. *Appl Biochem Biotechnol*. Vol. 171. p. 2273–2284, 2013.

## ANEXOS

#!/bin/bash

#Adiciona moléculas em coordenadas internas

#Prof. Dr. JDSantos - v.02 - 29/11/2018

#Exemplo:

```
#!/zz-cluster-esmeraldinas-acido-aguas.sh 1 4 1 1 2 4 1 1 3 8 0 1 PM6-D3
SINGLET 0 B3LYP 3-21G 0 1 14 30 19
```

```
#!/zz-cluster-esmeraldinas-acido-aguas.sh 1 4 2 1 2 4 2 1 3 8 0 1 PM6-D3
SINGLET 0 B3LYP 3-21G 0 1 14 30 19
```

```
#!/zz-cluster-esmeraldinas-acido-aguas.sh 1 8 2 1 0 4 2 1 0 8 0 1 PM7
SINGLET 0 B3LYP 3-21G 0 1 14 30 19
```

tipo1=\$1 #Pani - tipo1=1 ; esmeraldinas ; tipo1=0 sem esmeraldinas

qtipo1=\$2 #Quantidade do tipo1=n

mtipo1=\$3 #modelo: simples=1 dobrada=2

otipo1=\$4 #Otimiza tipo1; otimiza=1 ; nao-otimiza=0

tipo2=\$5 #Acidos tipo2=2 ; ac. butanoico, butano-dioico, henanoico, hexano-dioico ; tipo2=0 sem acidos

qtipo2=\$6 #Quantidade do tipo2; but=4 hex=6

mtipo2=\$7 #modelo: Monoacido=1 ; diaciado=2

otipo2=\$8 #Otimiza tipo2; otimiza=1 ; nao-otimiza=0

tipo3=\$9 #Aguas - tipo3=3 ; tipo3=0 sem aguas

shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift;

qtipo3=\$1 #Quantidade do tipo3=nh2o

mtipo3=\$2 #meio: neutro-H2O = 0 ; acido-H3O+ = 1

otipo3=\$3 #Otimiza tipo3; otimiza=1 ; nao-otimiza=0

metodo=\$4 #Metodo semiempirico: PM6-D3, PM7, AM1, PM6, MNDO, ...

mult=\$5 #Multiplicidade: SINGLET, DOUBLET, TRIPLET, QUARTET, ...

carga=\$6 #cargas: ..., -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, ...

```

metodoAb=$7      #Metodo Ab-inicio: HF, B3LYP, UHF, UB3LYP, MP2, ...
baseAb=$8       #Base: 3-21G, 6-31G, 6-31+G, 6-31G(d,p), 6-311++G(2d,2p),
...
cargaAb=$9      #cargasAb: ..., -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, ...
shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift;
multAb=$1       #MultiplicidadeAb: 1, 2, 3, 4, ...
procAb=$2       #Numero de proc Supercomputador: 8, 12, 14, 18, ...
memAb=$3        #memoria RAM Gb: 20, 24, 28, 32, ...

atomint0=$4     #Numero do Nitrogenio com par de eletrons; ex: 19, 55, 91, ...

if [ ${tipo1} -eq 1 ]
then

if [ ${mtipo1} -eq 1 ];
then
#echo "tipo=${tipo1}"

./shell-2esmeraldina-2RCOOH-nh2o.sh ${qtipo1} ${mtipo1} PM7 0 SINGLET
14.000 2.500 1 0
nome1=`head -3 parte1.dat|tail -1`; #echo ${nome1}
./centro-geom-transf.sh parte1
./conv-dat-mol.sh parte1-CG
atomint=`expr ${atomint0} + 2`
xat=`head -${atomint} parte1-CG.mol|tail -1|awk '{print $2}'`; #coordx atomo19
yat=`head -${atomint} parte1-CG.mol|tail -1|awk '{print $3}'`; #coordy atomo19
zat=`head -${atomint} parte1-CG.mol|tail -1|awk '{print $4}'`; #coordz atomo19
trx=`echo "scale=4; -1*${xat} - 5.3"|bc -l`;
try=`echo "scale=4; -1*${yat} - 1.8"|bc -l`;
trz=`echo "scale=4; -1*${zat} + 0.0"|bc -l`;
./translacao-semincluir.sh parte1-CG parte1-CG-t ${trx} ${try} ${trz} PM7
SINGLET 0 0
./conv-dat-mol.sh parte1-CG-t; mv parte1-CG-t.mol parte1-CG.mol
cp parte1-CG-t.dat parte1-CGCl.dat

```

```

sed 's/Cl/X/g' parte1-CGCl.dat > parte1-CG.dat ; rm parte1-CGCl.dat
./conv-dat-mol.sh parte1-CG
#gmolden parte1-CG.mol
#molden parte1-CG.mol
else
#echo "tipo=${tipo1}"
mtipo1x=1
./shell-2esmeraldina-2RCOOH-nh2o.sh ${qtipo1} ${mtipo1x} PM7 0 SINGLET
14.000 2.500 1 0
nome1=`head -3 parte1.dat|tail -1 `; #echo ${nome1}
./centro-geom-transf.sh parte1
./conv-dat-mol.sh parte1-CG
./rotYsem.sh parte1-CG parte1-CG-roty180 0 0.000 0.000 0.000 180.00
./rotXsem.sh parte1-CG-roty180 parte1-CG-roty180-rotx-30 0 0.000 0.000
0.000 -30.00
./rotZsem.sh parte1-CG-roty180-rotx-30 parte1-CG-roty180-rotx-30-rotz7 0
14.000 0.000 0.000 7.0

cp parte1-CG-roty180-rotx-30-rotz7.mol parte1-CG-rotyxz.mol

nat1=` wc -l parte1-CG.mol|awk '{print $1-2}' `
tail -${nat1} parte1-CG.mol|awk '{print $1""$2" 1 "$3" 1 "$4" 1 "> temp1
nat2=` wc -l parte1-CG-rotyxz.mol |awk '{print $1-2}' `
tail -${nat2} parte1-CG-rotyxz.mol |awk '{print $1""$2" 1 "$3" 1 "$4" 1 ">
temp2

echo " PM7 UHF CYCLES=30000 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=19999999
+ "> parte1-CG-rotyxz.dat
echo " DUMP=250000 AUX GNORM=0.01 PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0
">> parte1-CG-rotyxz.dat
echo " parte1-CG + parte1-CG-roty180-rotx-30-rotz13 ">> parte1-CG-
rotyxz.dat
echo "">> parte1-CG-rotyxz.dat
cat temp1 >> parte1-CG-rotyxz.dat

```

```

cat temp2 >> parte1-CG-rotyxz.dat
cp parte1-CG-rotyxz.dat parte1-CG-rotyxz-Cl.dat
sed 's/Cl/X/g' parte1-CG-rotyxz-Cl.dat > parte1-CG.dat ; rm parte1-CG-rotyxz-
Cl.dat
./conv-dat-mol.sh parte1-CG
##atomint=` expr ${atomint0} + 2 `
##xat=` head -${atomint} parte1-CG.mol|tail -1| awk '{print $2}' ` ; #coordx
atomo19
##yat=` head -${atomint} parte1-CG.mol|tail -1| awk '{print $3}' ` ; #coordy
atomo19
##zat=` head -${atomint} parte1-CG.mol|tail -1| awk '{print $4}' ` ; #coordz
atomo19
##trx=` echo "scale=4; -1*${xat} "|bc -l ` ;
##try=` echo "scale=4; -1*${yat} "|bc -l ` ;
##trz=` echo "scale=4; -1*${zat} "|bc -l ` ;
trx=-6.5000 ; try=-0.000 ; trz=-0.0000
./translacao-semincluir.sh parte1-CG parte1-CG-t ${trx} ${try} ${trz} PM7
SINGLET 0 0
./conv-dat-mol.sh parte1-CG-t ; mv parte1-CG-t.mol parte1-CG.mol

trx=-6.5000 ; try=-0.000 ; trz=-0.0000
./translacao-semincluir.sh parte1-CG parte1-CG-t ${trx} ${try} ${trz} PM7
SINGLET 0 0
./conv-dat-mol.sh parte1-CG-t ; mv parte1-CG-t.mol parte1-CG.mol

fi

fi

if [ ${tipo2} -eq 2 ]
then
if [ ${mtipo2} -eq 1 ]
then

```

```

if [ ${qtipo2} -eq 4 ]; then nomeacido=ac-butanoico ; else nomeacido=ac-
hexanoico ; fi
else
if [ ${qtipo2} -eq 4 ]; then nomeacido=ac-butano-di-oico ; else nomeacido=ac-
hexano-di-oico ; fi
fi

```

```

#echo "tipo=${tipo2}"
cp $PWD/acidos/${nomeacido}-xyz.mol .
cp $PWD/acidos/${nomeacido}-xyz.dat parte2.dat
nome2=${nomeacido}-xyz ; #echo ${nome2}
./centro-geom-transf.sh parte2
./conv-dat-mol.sh parte2-CG
#gmolden parte2-CG.mol
#molden parte2-CG.mol

```

```
fi
```

```

if [ ${tipo3} -eq 3 ]
then

```

```

#echo "tipo=${tipo3}"
#./solvente-agua.sh 1 1 1 6.2 6.2 6.2 1 1
./solvente-agua.sh 1 1 1 6.2 6.2 6.2 0 1 ${mtipo3}
qtipo3=` echo "(1+1)*(1+1)*(1+1)"|bc `
nome3=` head -3 parte3.dat|tail -1 `;# echo ${nome3}
./centro-geom-transf.sh parte3
./conv-dat-mol.sh parte3-CG
#gmolden parte3-CG.mol
#molden parte3-CG.mol

```

```
fi
```

```

if [ ${tipo1} -eq 1 ]; then nat1=` wc -l parte1-CG.mol|awk '{print $1-2}' `; else
nat1=0; qtipo1=0; fi
if [ ${tipo2} -eq 2 ]; then nat2=` wc -l parte2-CG.mol|awk '{print $1-2}' `; else
nat2=0; qtipo2=0; fi
if [ ${tipo3} -eq 3 ]; then nat3=` wc -l parte3-CG.mol|awk '{print $1-2}' `; else
nat3=0; qtipo3=0; fi

```

```

nat123=` echo "${nat1} + ${nat2} + ${nat3}"|bc `

```

```

nome=${mtipo1}esme-${qtipo1}-ac${qtipo2}-${mtipo2}-h2o${qtipo3}-${mtipo3}-
${metodo}-${baseAb}-at${atomint0}

```

```

echo " ${nat123}  "> ${nome}.mol
echo "">> ${nome}.mol

```

```

if [ ${tipo1} -eq 1 ]; then tail -${nat1} parte1-CG.mol >> ${nome}.mol ; fi
if [ ${tipo2} -eq 2 ]; then tail -${nat2} parte2-CG.mol >> ${nome}.mol ; fi
if [ ${tipo3} -eq 3 ]; then tail -${nat3} parte3-CG.mol >> ${nome}.mol ; fi

```

```

cp ${nome}.mol ${nome}Cl.mol
sed 's/Cl/X/g' ${nome}Cl.mol > ${nome}.mol      #Faz os pares de elétrons no
N
rm ${nome}Cl.mol

```

```

#gmolden ${nome}.mol
#molden ${nome}.mol

```

```

echo "  ${metodo} UHF CYCLES=30000 PREC SHIFT1000 DEBUG LET
T=19999999 + "> ${nome}.dat
echo "    DUMP=250000 AUX GNORM=0.01 PL GEO-OK  ${mult}
CHARGE=${carga} ">> ${nome}.dat
echo "  ${nome}          ">> ${nome}.dat
echo "">> ${nome}.dat

```

```
if [ ${tipo1} -eq 1 ]; then tail -${nat1} parte1-CG.mol|awk -v o1="${otipo1}" {print
$1""$2""o1""$3""o1""$4""o1""}'>> ${nome}.dat ; fi
if [ ${tipo2} -eq 2 ]; then tail -${nat2} parte2-CG.mol|awk -v o2="${otipo2}" {print
$1""$2""o2""$3""o2""$4""o2""}'>> ${nome}.dat ; fi
if [ ${tipo3} -eq 3 ]; then tail -${nat3} parte3-CG.mol|awk -v o3="${otipo3}" {print
$1""$2""o3""$3""o3""$4""o3""}'>> ${nome}.dat ; fi
```

```
#cp ${nome}.dat ${nome}Cl.dat
```

```
#sed 's/Cl/X/g' ${nome}Cl.dat > ${nome}.dat ; rm ${nome}Cl.dat
```

```
#!/conv-dat-mol.sh ${nome}
```

```
gmolden ${nome}.mol
```

```
./conv-xyz-dat-gjf-supercomputador.sh ${nome} ${metodoAb} ${baseAb}
${cargaAb} ${multAb} ${procAb} ${memAb}
```

```
#rodar-mopac2016.sh ${nome}.dat
```

```
#!/zz-reaction-path.sh ${nome} > path-${nome} ; rm ReactionPath-${nome}
```