

Câmpus
Anápolis de Ciências
Exatas e Tecnológicas
Henrique Santillo



Universidade
Estadual de Goiás



EUDES RIBEIRO DE SOUZA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DA
POLIANILINA E DA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM PANI(ADBS)**

ANÁPOLIS – GO
2018

EUDES RIBEIRO DE SOUZA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DO
PROCESSO DE FORMAÇÃO DA POLIANILINA
E DA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM
PANI(ADBS)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título em Mestre em Ciências Moleculares.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo

Coorientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

ANÁPOLIS – GO
2018

Dedico este trabalho à minha filha, esposa, mãe e irmãos por acreditarem no meu potencial e compreenderem-me nos momentos em que estive ausente físico e/ou mentalmente durante o desenvolvimento deste. Meu amor por estas pessoas me dá força para seguir em frente!

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Olacir Alves Araújo, pela dedicação e paciência. Vi neste um referencial de honestidade, responsabilidade e competência. Seus ensinamentos me fizeram “crescer”!!

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. José Divino dos Santos, pelas inúmeras horas de discussão que me fizeram enxergar a natureza de forma diferente. É difícil encontrar alguém com tamanha visão do universo. Me sinto privilegiado por ter aprendido tanto com o senhor!

Aos meus colegas de mestrado, em especial Guilherme e Fernando, por me auxiliarem nas técnicas laboratoriais, contribuindo assim diretamente com a qualidade dos dados experimentais obtidos neste trabalho.

À Universidade Estadual de Goiás (UEG), por propiciar-me a oportunidade de aprimorar minhas habilidades profissionais.

Ao Centro de Computação de Alta Performance da UEG.

E finalmente, à FAPEG, por financiar esta ideia, possibilitando que ela pudesse ser concluída.

“Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser conhecida”.

Carl Sagan

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos modelos teóricos com o intuito de contribuir com a proposição dos mecanismos de formação da polianilina (PAni), da sua dopagem com ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) e da adsorção do azul de metileno (AM) neste polímero. Experimentalmente foram realizados a síntese química da PAni(ADBS); a desdopagem da PAni; a adsorção do azul de metileno em solução aquosa pela PAni e pela PAni(ADBS); e a caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica no UV-Vis e a determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas. Os métodos em mecânica quântica aplicados para a modelagem molecular foram o semi-empírico (PM7) e *ab-initio* (DFT-B3LYP com as funções de base 3-21G, 6-311+G*). A modelagem sugeriu que: o ADBS e a anilina são solúveis em água formando o sal *anilinium*(DBS), que foi comprovado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O agente oxidante persulfato de amônio (PSA) é solúvel em água e o produto mais estável da sua redução em meio ácido é o bissulfato. Os resultados indicaram que o cátion *anilinium* é preferencialmente oxidado em relação à anilina. A formação de dímeros, trímeros e tetrâmeros da anilina e do *anilinium* é energeticamente favorável, indicando que a PAni(ADBS) é formada tanto pela polimerização da anilina/*anilinium* quanto pela protonação da base esmeraldina (BE), em concordância com os resultados experimentais. A modelagem mostrou que o AM é solúvel em água e que é melhor adsorvido pela PAni(ADBS) do que pela BE. Este resultado também está de acordo com os dados experimentais e mostram que há uma “regra do ânion” nos processos de adsorção com polianilina.

Palavras-chave: Polímeros condutores; Corantes; Base esmeraldina; Modelagem molecular; Anilina.

ABSTRACT

In this work, theoretical models were developed with the purpose of contributing with the formation mechanism of polyaniline (PAni), its doping with dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) and the adsorption properties using methylene blue (AM) as reference. Experimentally, were performed: the chemical synthesis of PAni(ADBS); the dedoping of PAni; the adsorption of methylene blue in aqueous solution by PAni and PAni (ADBS); and the characterization by vibrational spectroscopy in the infrared region, UV-Vis electronic spectroscopy and determination of electrical conductivity using the four-point method. The quantum mechanical methods applied to the molecular modeling were semi-empirical (PM7) and ab-initio (DFT-B3LYP with base functions 3-21G, 6-311 + G *). The modeling suggested that: the ADBS and the aniline are soluble in water forming the anilinium salt (DBS), which was confirmed by infrared vibrational spectroscopy; the ammonium persulphate (PSA) oxidizing agent is water soluble and the most stable product of its reduction, in acid medium, is bisulfate. The results indicated that the anilinium cation is preferably oxidized than aniline. The formation of aniline and anilinium dimers, trimers and tetramers is energetically favorable, indicating that PAni (ADBS) is formed by both aniline/anilinium polymerization and protonation of emeraldine base (BE), in agreement with the experimental results. The modeling showed that AM is water soluble and is better adsorbed by PAni (ADBS) than by BE. This result is also in agreement with the experimental data and shows that there is an "anion rule" in the processes of adsorption with polyaniline.

Keyword: Conducting polymers; dyers; emeraldine base; Molecular design; Aniline.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADBS: ácido dodecilbenzeno sulfônico;

AM: azul de metileno;

anilinium(DBS): sal *anilinium* dodecilbenzeno sulfonato;

B3LYP: Becke, *three-parameter*, Lee-Yang-Parr

BE: base esmeraldina;

BL: base leucoesmeraldina;

BP: base pernigranilina;

CCET: Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo;

DFT: teoria do funcional de densidade

HOMO: orbital molecular ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*);

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*;

LUMO: orbital molecular virtual de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*);

MNDO: (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*)

ONU: Organização das Nações Unidas;

PAni(ADBS): polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico;

PAni: polianilina;

PICs: polímeros intrinsecamente condutores;

PM7: Parametric Method 7;

PSA: persulfato de amônio;

SE: sal esmeraldina;

UEG: Universidade Estadual de Goiás

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representações das estruturas químicas propostas para o AM	23
Figura 2.2 – Representação da estrutura química do poliacetileno.....	25
Figura 2.3 – Representação das estruturas químicas do politiofeno, polipirrol e polianilina.	26
Figura 2.4 – Representação da estrutura química da anilina.	27
Figura 2.5 – Equação química da reação de polimerização da anilina.	28
Figura 2.6 – Representação das estruturas químicas da Polianilina nas formas da base leucoesmeraldina, base pernigranilina e base esmeraldina.	29
Figura 2.7 – Representação da estrutura química do persulfato de amônio.	32
Figura 2.8 – Representação da estrutura química do ácido dodecilbenzeno sulfônico.	33
Figura 2.9 – Diagrama de interação entre orbitais de fronteira de duas espécies.....	37
Figura 4.1 – Esquema da metodologia utilizada no trabalho.....	40
Figura 4.2 – Esquema das etapas do método experimental.	41
Figura 4.3 – Esquema da organização da modelagem molecular.....	45
Figura 5.1 – Representação das geometrias otimizadas da água e do hidrônio e dos respectivos orbitais de fronteira.....	50
Figura 5.2 – Representação da geometria otimizada e dos orbitais de fronteira do ADBS.	51
Figura 5.3 – Representação das geometrias dos inputs de interação entre a estrutura do ADBS e das moléculas de água.....	52
Figura 5.4 – Representação das geometrias resultantes, orbitais de fronteira (HOMOs, à direita e LUMOs, à esquerda) e “gaps” de energia, obtidos para as estruturas do DBS ⁻ , do ADBS e das interações entre as estruturas do DBS ⁻ , do hidrônio e das moléculas de água.....	53
Figura 5.5 – Gráfico de ΔE das interações entre as estruturas do ADBS e do DBS ⁻ com n moléculas de água.	55
Figura 5.6 – Representação da geometria otimizada e dos orbitais de fronteira da anilina.....	56
Figura 5.7 – Equação química de formação do <i>anilinium</i>	57

Figura 5.8 – Representação das geometrias dos inputs de interação entre a estrutura das moléculas de anilina, do hidrônio e das águas.	57
Figura 5.9 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (HOMOs, à direita e LUMOs, à esquerda): da estrutura da anilina; e das estruturas resultantes no estudo das interações entre as estruturas da anilina, do hidrônio e das moléculas de água.	59
Figura 5.10 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (HOMOs, à direita, e LUMOs, à esquerda) das interações entre as estruturas do <i>anilinium</i> e das moléculas de água.	61
Figura 5.11 – Gráfico da relação entre ΔE das interações: entre as estruturas da anilina, do hidrônio e das águas; e entre as estruturas do <i>anilinium</i> e das águas, e o número de moléculas de água.	62
Figura 5.12 – Representação das geometrias dos inputs de interação entre as estruturas da anilina, do ADBS e das moléculas de água.....	64
Figura 5.13 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (HOMOs, à direita e LUMOs, à esquerda) da interação entre as estruturas do ADBS, da anilina e das moléculas de água.	66
Figura 5.14 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (HOMOs, à direita e LUMOs, à esquerda) da interação entre as estruturas do DBS ⁻ , do <i>anilinium</i> e das moléculas de água.	68
Figura 5.15 – Gráfico da relação entre ΔE das interações anilina-hidrônio-água e <i>anilinium</i> -água e o número de moléculas de água.	69
Figura 5.16 – Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho médio: a) da anilina, b) do ADBS e c) do sal formado na dissolução da anilina e ADBS em meio aquoso.....	71
Figura 5.17 – Equação química de oxidação do <i>anilinium</i>	73
Figura 5.18 – Representação da geometria e orbitais de fronteira da estrutura do PSA.....	74
Figura 5.19 – Representação das geometrias dos inputs de interação entre a estrutura do PSA e das moléculas de água.	75
Figura 5.20 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (em cima, HOMOs e em baixo, LUMOs) da interação entre as estruturas do PSA e das moléculas de água	76

Figura 5.21 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, à direita e LUMOs, à esquerda): da estrutura do PSA ao receber um elétron externo e da interação entre as estruturas do PSA e das moléculas de água ao receber um elétron externo	78
Figura 5.22 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, à direita e LUMOs, à esquerda): da estrutura do PSA ao receber dois elétrons e da interação entre as estruturas do PSA e das moléculas de água ao receber dois elétrons extras.	80
Figura 5.23 – Gráfico de ΔE das interações entre as estruturas do PSA e das moléculas de água, com cargas 0, -1 e -2.	81
Figura 5.24 – Equação química de oxidação do <i>anilinium</i>	82
Figura 5.25 – Representação das geometrias dos inputs de interação entre a estrutura do ânion sulfato, do hidrônio e das moléculas de água.....	83
Figura 5.26 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, à direita e LUMOs, à esquerda): das interações entre as estruturas do ânion sulfato, do hidrônio e das n moléculas de água, $n = 0, 1, 2$ e 3	84
Figura 5.27 – Gráfico de ΔE das interações entre o ânion sulfato, o hidrônio e as moléculas de água e o número de moléculas de água.	85
Figura 5.28 – Representação das geometrias dos inputs de interação entre a estrutura do radical anilina e das moléculas de água.....	87
Figura 5.29 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, à direita e LUMOs, à esquerda): da estrutura do radical anilina e da interação entre as estruturas do radical anilina e das moléculas de água.	88
Figura 5.30 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, à direita e LUMOs, à esquerda): da estrutura do radical <i>anilinium</i> e da interação entre as estruturas do radical <i>anilinium</i> e das moléculas de água.	90
Figura 5.31 – Gráfico de ΔE das interações entre as estruturas do radical anilina e das moléculas de água e entre as estruturas do radical <i>anilinium</i> e das moléculas de água e o número de moléculas de água.	91
Figura 5.32 – Geometria otimizada e distribuição de cargas do radical <i>anilinium</i>	92
Figura 5.33 – Combinação de orbitais dos radicais <i>anilinium</i> na formação do dímero- <i>anilinium</i>	94
Figura 5.34 – Gráfico de ΔE da formação do dímero- <i>anilinium</i> na presença de n moléculas de água.	95

Figura 5.35 – Geometria otimizada e distribuição de cargas do dímero- <i>anilinium</i>	95
Figura 5.36 – Geometria e orbitais de fronteira do radical dímero- <i>anilinium</i>	96
Figura 5.37 – Geometria otimizada e distribuição de cargas do radical dímero- <i>anilinium</i>	97
Figura 5.38 – Combinação de orbitais dos radicais anilinium e dímero- <i>anilinium</i> na formação do trímero- <i>anilinium</i>	99
Figura 5.39 – Gráfico de ΔE da formação do trímero- <i>anilinium</i> na presença de n moléculas de água.	100
Figura 5.40 – Geometria otimizada e distribuição de cargas do trímero- <i>anilinium</i> . .	101
Figura 5.41 – Esquema sugerido para a formação do trímero- <i>anilinium</i>	101
Figura 5.42 – Representação das estruturas ressonantes e da geometria e orbitais de fronteira do radical trímero- <i>anilinium</i>	102
Figura 5.43 – Geometria otimizada e distribuição de cargas do radical trímero- <i>anilinium</i>	103
Figura 5.44 – Equação química de oxidação do trímero do <i>anilinium</i>	103
Figura 5.45 – Combinação de orbitais dos radicais anilinium e trímero- <i>anilinium</i> na formação do TS SE(1).....	105
Figura 5.46 – Gráfico de ΔE da formação do TS SE(1) na presença de n moléculas de água.	106
Figura 5.47 – Geometria, orbitais de fronteira e distribuição de cargas do SE(1). ..	107
Figura 5.48 – Esquema sugerido para a formação do SE(1).	108
Figura 5.49 – Equação química de desdopagem da PANi(ADBS) em meio básico.	109
Figura 5.50 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira: a) do SE(1) e de suas interações com b) uma hidroxila e c) duas hidroxilas.	110
Figura 5.51 – Gráfico de ΔE da desdopagem do SE(1) em meio básico.	111
Figura 5.52 – Representação das geometrias dos inputs de interação entre a estrutura da BE(1), do ADBS e das n moléculas de água, n = 0, 1, 2, 3 e 4.....	112
Figura 5.53 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, à direita e LUMOs, à esquerda): da estrutura da PANi(ADBS) e respectivas interações com moléculas de água.	113
Figura 5.54 – Gráfico de ΔE das interações entre as estruturas do ADBS, da BE e das águas e o número de moléculas de água.....	114
Figura 5.55 – Espectro vibracional na região do infravermelho médio do composto formado na polimerização do sal <i>anilinium</i> (DBS).....	116

Figura 5.56 – Espectro vibracional na região do infravermelho médio do composto formado na desdopagem da PANi(ADBS).....	117
Figura 5.57 – Representações da estrutura química do AM encontradas na literatura	119
Figura 5.58 – Representação da geometria e distribuição de cargas das estruturas do AM na forma neutra e catiônica.....	120
Figura 5.59 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira das estruturas do AM e do cátion AM.....	120
Figura 5.60 – Representação das posições das moléculas de água nos inputs de interação entre as estruturas do AM e das n moléculas de água, n = 1, 2, 3, 4 e 5.	121
Figura 5.61 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (HOMOs, à direita e LUMOs, à esquerda) das estruturas estudadas na interação entre as estruturas do AM e das moléculas de água	122
Figura 5.62 – Gráfico da relação entre ΔE das interações entre as estruturas do AM e das águas e o número de moléculas de água.....	124
Figura 5.63 – Representação da estrutura química proposta para o azul de metileno	125
Figura 5.64 – Representação das geometrias dos inputs de interação entre o AM e a BE.	126
Figura 5.65 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira da interação entre o AM e a BE e entre o AM, a BE e uma molécula de água.....	127
Figura 5.66 – Representação das geometrias dos inputs de interação entre o AM, a BE e o ADBS.....	128
Figura 5.67 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira da interação entre a PANi(ADBS) e da interação entre a PANi(ADBS), o AM e uma molécula de água.	129
Figura 5.68 – Gráfico da relação entre ΔE das interações: entre as estruturas da BE, do AM e da água; e entre as estruturas da PANi(ADBS), do AM e da água e o número de moléculas de água.	130
Figura 5.69 – Espectros eletrônicos na região do UV-Visível dos sobrenadantes das adsorções da BE e da PANi(ADBS) na solução de AM.....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Distribuição de cargas das estruturas nos outputs das interações entre ADBS e água e entre DBS ⁻ , hidrônio e água.....	56
Tabela 5.2 – Distribuição de cargas das estruturas nos outputs das interações entre anilina, hidrônio e água (lado direito) e das interações entre o <i>anilinium</i> e água (lado esquerdo).	63
Tabela 5.3 – Resultado da distribuição de cargas na interação entre a anilina, o ADBS e as n moléculas de água (superior), na interação entre os íons DBS ⁻ e <i>anilinium</i> e as n moléculas de águas (inferior)	70
Tabela 5.4 – Atribuições das absorções dos espectros teórico e experimental do sal <i>anilinium</i> (DBS) e teórico da interação anilina-ADBS.....	72
Tabela 5.5 – Atribuições das absorções do espectro do composto formado na polimerização do sal <i>anilinium</i> (DBS).	116
Tabela 5.6 – Atribuições das absorções do espectro do composto formado na desdopagem da PAni(ADBS).	118
Tabela 5.7 – Resultado da distribuição de cargas: na estrutura do AM; e nas interações entre o AM e as n moléculas de água, n = 1, 2, 3, 4 e 5.....	123

LISTA DE EQUAÇÕES

4.1 – Equação da resistividade elétrica	44
4.2 – Equação da condutividade elétrica	44
4.3 – Equação de Schrödinger	48
4.4 – Equação da variação de energia de um sistema genérico	48
5.1 – Equação química de solubilização do ADBS	51
5.2 – Equação química de ionização do ADBS	51
5.3 – Equação química de deionização do DBS ⁻	52
5.5 – Equação da variação de energia de solubilização do ADBS	54
5.6 – Equação da variação de energia de deionização do DBS ⁻	54
5.7 – Equação química de solubilização da anilina	57
5.8 – Equação química de deionização do <i>anilinium</i>	60
5.9 – Equação da variação de energia da solubilização do <i>anilinium</i>	62
5.10 – Equação da variação de energia da solubilização da anilina em meio ácido	62
5.11 – Equação química da formação do sal <i>anilinium</i> (DBS)	64
5.12 – Equação química de reconstituição do ADBS e da anilina a partir do sal <i>anilinium</i> (DBS)	65
5.13 – Equação da variação de energia de formação do sal <i>anilinium</i> (DBS)	69
5.14 – Equação da variação de energia da solubilização da anilina e do ADBS	69
5.15 – Equação química de solubilização do PSA	74
5.16 – Equação da variação de energia da solubilização do PSA	81
5.17 – Equação da variação de energia da absorção de 1 elétron pelo PSA	81
5.18 – Equação da variação de energia da absorção de 2 elétrons pelo PSA	81
5.19 – Equação química de formação do ânion bissulfato	82
5.20 – Equação da variação de energia de formação do ânion bissulfato	85
5.21 – Equação química de oxidação da anilina	86
5.22 – Equação química de oxidação do <i>anilinium</i>	86
5.23 – Equação da variação da energia da oxidação da anilina	91
5.24 – Equação da variação da energia da oxidação do <i>anilinium</i>	92
5.25 – Equação química de formação do dímero do <i>anilinium</i>	93
5.26 – Equação da variação de energia da formação do dímero- <i>anilinium</i>	95
5.27 – Equação da variação de energia da oxidação do dímero- <i>anilinium</i>	96

5.28 – Equação de oxidação do dímero- <i>anilinium</i>	97
5.29 – Equação de oxidação de uma forma intermediária do dímero- <i>anilinium</i>	98
5.30 – Equação da variação de energia da formação do trímero- <i>anilinium</i>	100
5.31 – Equação da variação de energia da oxidação do trímero- <i>anilinium</i>	103
5.32 – Equação da variação de energia da formação do TS SE(1)	106
5.33 – Equação da variação de energia da formação do SE(1).....	106
5.34 – Equação da variação de energia da formação do SE(1).....	111
5.35 – Equação da variação de energia da dopagem da base esmeraldina pelo ADBS	114
5.36 – Equação química de solubilização do AM	121
5.37 – Equação química de ionização do AM	121
5.38 – Equação da variação de energia da solubilização do AM	124
5.39 – Equação da variação de energia da adsorção do AM na BE	130
5.40 – Equação da variação de energia da adsorção do AM na PANi(ADBS)	130

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REFERENCIAL TEÓRICO	23
2.1 AZUL DE METILENO	23
2.2 ADSORÇÃO	24
2.3 POLIMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES	24
2.3.1 Polianilina	26
2.4 MÉTODOS EM MECÂNICA QUÂNTICA	34
2.4.1 Relação entre a estabilidade das estruturas e os orbitais de fronteira	36
3 OBJETIVOS	39
3.1 OBJETIVO GERAL	39
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4 METODOLOGIA	40
4.1 MÉTODO EXPERIMENTAL	40
4.1.1 Etapa 1: síntese do sal <i>anilinium</i>(DBS)	41
4.1.2 Etapa 2: síntese da PAni(ADBS)	41
4.1.3 Etapa 3: desdopagem da PAni(ADBS)	42
4.1.4 Etapa 4: adsorção do azul de metileno na base esmeraldina e na PAni(ADBS)	43
4.1.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio	43
4.1.6 Determinação da condutividade elétrica da base esmeraldina e da PAni(ADBS) pelo método de quatro pontas	43
4.2 MODELAGEM MOLECULAR	44
4.2.1 Cálculo das variações de energia	48

5.2 ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO NA BASE ESMERALDINA E NA PANI(ADBS).....	118
5.2.1 Dissolução do azul de metileno	118
5.2.2 Adsorção do AM na base esmeraldina e na PANi(ADBS)....	125
5.2.2.1 Resultados experimentais e modelagem molecular	130
6 CONCLUSÃO	132
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
8 ANEXOS	142

1 INTRODUÇÃO

A produção industrial de corantes aumenta em larga escala devido aos crescimentos populacional e industrial observado nas últimas décadas (MURINELLO et al., 2001; RAFIQI; MAJID, 2017).

Na maioria das vezes, corantes são descartados sem o tratamento necessário diretamente nos efluentes, gerando graves problemas para a biodiversidade do meio, inclusive ao ser humano. Esses problemas têm se tornado cada vez mais intensos na sociedade, destacando-se a contaminação da água, recurso essencial para a manutenção e qualidade da vida de qualquer organismo (TAN et al., 2015).

Entre os corantes, o azul de metileno (AM) vem sendo utilizado em grandes quantidades em atividades industriais (LONGHINOTTI et al., 1996; ZHANG et al., 2015). Sua utilização deve-se, principalmente, à sua baixa toxicidade e relativo baixo custo em comparação com outros corantes utilizados para os mesmos fins (LEAL et al., 2012).

Dos métodos de tratamento de efluentes, a adsorção se destaca por ser eficiente, de baixo custo comparado aos outros métodos disponíveis, permite a retirada do contaminante do meio e possibilita a reutilização do agente adsorvente (ZHANG et al., 2015; YAN et al., 2015).

Um grupo de substâncias, denominado polímeros intrinsecamente condutores (PICs), capaz de realizar tais adsorções têm se destacado nos últimos anos pela versatilidade, fácil acesso e relativo baixo custo em comparação com outros agentes adsorventes. Dentre os PICs, há um destaque especial para a polianilina (PAni), especificamente do sal esmeraldina (SE), forma dopada da PAni, por causa de suas propriedades e potenciais aplicações (MATTOSO, 1996; WANG; ZHANG; ZHAO, 2014).

Alguns trabalhos experimentais apresentam resultados positivos na utilização da forma dopada da PAni em adsorção do azul de metileno. Entretanto, os mecanismos de síntese da PAni e adsorção de corantes neles apresentados ainda

não são muito claros, sendo necessário o desenvolvimento de estudos mais aprofundados sobre o tema (WANG; ZHANG; ZHAO, 2014; YAN et al., 2015).

Os estudos teóricos baseados nos métodos da Mecânica Quântica, os quais consistem em encontrar soluções aproximadas da equação de Schrödinger para a síntese da PANi e adsorção do AM neste polímero, têm sido promissores em desenvolver esses mecanismos, possibilitando a compreensão dos processos aos quais ele é aplicado e conseqüentemente reduzindo os custos e o tempo para se alcançar um processo melhorado (GRIFFITHS, 1994; SANT'ANNA, 2009).

Visto os potenciais de utilização da PANi dopada em diversas aplicações, dentre elas a adsorção, neste trabalho se propôs aplicar os métodos em mecânica quântica semi-empírico (PM7) e *ab-initio* (DFT-B3LYP com as funções de base 3-21G, 6-311G, 6-311+G*) à estrutura dos compostos envolvidos na formação da PANi, sua dopagem com ADBS e adsorção do azul de metileno na PANi dopada com ADBS (PANi(ADBS)).

Experimentalmente foi proposto realizar a síntese e caracterização da PANi(ADBS) e investigar a adsorção do azul de metileno em solução aquosa.

gerando graves problemas para a biodiversidade do meio, inclusive ao ser humano (MURINELLO et al., 2001; GUPTA et al., 2014; TAN et al., 2015).

2.2 A ADSORÇÃO

Existem várias técnicas utilizadas para remoção e neutralização de contaminantes em meio aquoso, as quais são escolhidas a partir dos objetivos da remoção a ser realizada, dentre elas pode-se citar a fotodegradação (WANG; MIN, 2007; SUBRAMANIAN; SUBBULAKSHMI; MURUGAN, 2014), precipitação química, osmose, filtração, flotação, troca iônica e a adsorção (LEAL et al., 2012; YAN et al., 2015). Dentre estas, a adsorção se destaca por ser seletiva a nível molecular, por ser eficiente, econômica e de fácil processamento (ZHANG et al., 2015), visto que apenas é necessário expor o adsorvato (meio líquido ou gasoso em que se encontram os compostos a serem removidos) ao adsorvente (material que atuará removendo o que se deseja). Por isso, houve um aumento no desenvolvimento e procura de materiais que atuem como bons adsorventes, ajudando a solucionar o problema da contaminação dos meios fluidos da natureza (LEAL et al., 2012).

A escolha do adsorvente em um processo deve levar em consideração não somente o rendimento por ele apresentado, mas também outros fatores como a disponibilidade do adsorvente e o custo do processo, podendo até mesmo ser um resíduo de outro processo, fazendo com que deixem de ser um problema e passem a fazer parte do conjunto de soluções possíveis para reduzir impactos no ambiente (LONGHINOTTI et al., 1996; LEAL et al., 2012).

Dentre os exemplos de materiais que podem ser utilizados na adsorção do azul de metileno em meio aquoso pode-se citar: a quitina (LONGHINOTTI et al., 1996); resíduos de babaçu (LEAL et al., 2012); nanotubos de carbono multicamadas (WANG et al., 2012); a pirofilita (ZHANG *et al.*, 2015); a MIL-100(Fe) (TAN et al., 2015); a polianilina (ARAÚJO; DE PAOLI, 2009; GUPTA et al., 2014) entre outros.

2.3 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

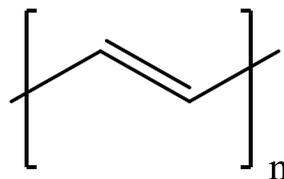
Um grupo de substâncias, denominada polímeros intrinsecamente condutores ou PICs, tem sido amplamente estudado nos últimos 25 anos, por suas propriedades elétricas, próximas a dos metais em alguns casos, e ampla

possibilidade de aplicações (KUMAR; SHARMA, 1998; KWON; MCLEE, 2000; BHADRA et al., 2009; RAHAMAN; CHAKI; KHASTGIR, 2012; DAVID et al., 2014; KHAIRY; GOUDA, 2015), entre elas a capacidade de realizar adsorções (FRANÇA, 2007; ARAÚJO; DE PAOLI, 2009; RAFIQI; MAJID, 2017).

A síntese destes polímeros já era conhecida no passado, em 1862, Letheby já havia relatado a síntese da polianilina por oxidação da anilina em ácido sulfúrico (LETHEBY, 1862). Nessa época, acreditava-se que os polímeros se comportavam apenas como isolantes ou semicondutores (MEDEIROS et al., 2012). No entanto, em 1974, Shirakawa, Ito e Ikeda sintetizaram, pela primeira vez, de forma estável, o poliacetileno, cuja estrutura química está representada na Figura 2.2, e observaram que a condutividade elétrica do composto aumentava em várias ordens de grandeza quando quimicamente dopados (BHADRA et al., 2009). Dois anos após, uma colaboração entre MacDiarmid, Shirakawa e Heeger possibilitou a demonstração da existência dos polímeros condutores, como expresso nas palavras de Heeger (2001).

Em 1976, Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa, e eu, juntamente com um grupo talentoso de estudantes de graduação e pós doutorandos descobrimos os polímeros condutores e a capacidade de dopar estes polímeros. Isto foi particularmente emocionante porque criou um novo campo de pesquisa na fronteira entre química e física da matéria condensada, e porque criou uma série de oportunidades: abertura do caminho para o progresso, a compreensão da química fundamental e física de macromoléculas com ligação-p conjugadas; os polímeros condutores forneceram uma oportunidade para abordar perguntas que tinham sido de fundamental interesse para química quântica há décadas.

Figura 2.2- Representação da estrutura química do poliacetileno.



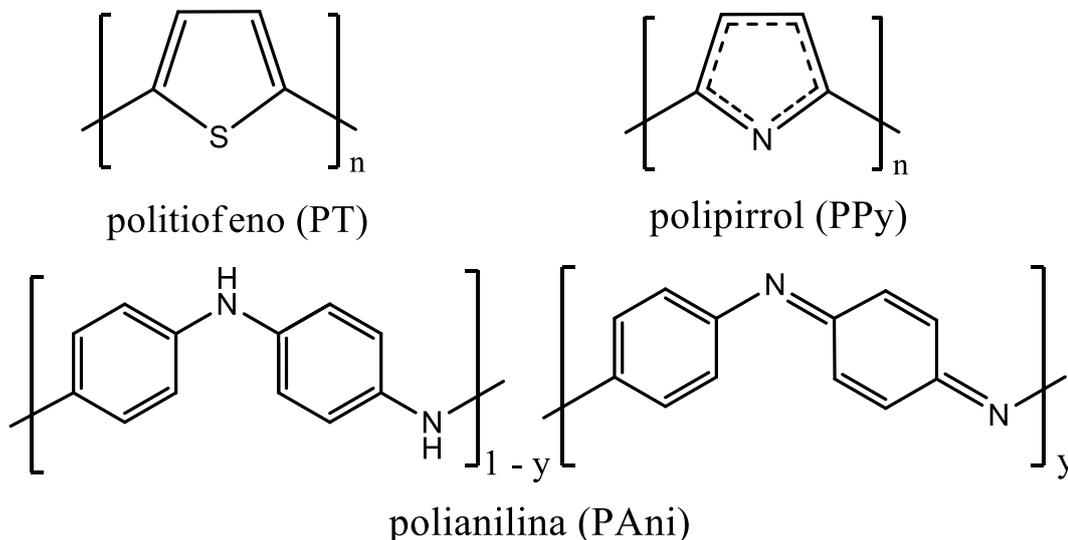
Fonte: Adaptada. (BHADRA et al., 2009).

A condução elétrica no poliacetileno ocorre devido ao fato de que a cadeia desse polímero possui uma alternância entre ligações simples e duplas, as quais facilitam o movimento de elétrons pela sua estrutura. Mas para manter essa

rede de ligações π –conjugadas é necessária a atuação de um agente dopante, geralmente um ácido (FRANÇA, 2007; BHADRA et al., 2009).

A condutividade elétrica do poliacetileno dopado é equivalente à do cobre metálico, porém as características mecânicas e de solubilidade não são boas comparadas com a dos polímeros convencionais, assim, outros polímeros que apresentam condutividade elétrica inferior, mas mantêm as características normalmente associadas aos polímeros, tais como o politiofeno, o polipirrol e a polianilina, cujas estruturas químicas estão representadas na Figura 2.3, ganharam espaço nas pesquisas, devido às novas possibilidades de aplicação geradas (ARMES; MILLER, 1998; BHADRA et al., 2009; KHAIRY; GOUDA, 2015).

Figura 2.3 – Representação das estruturas químicas do politiofeno, polipirrol e polianilina.



Fonte: Adaptada. (BHADRA et al., 2009).

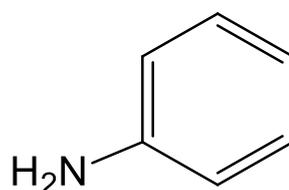
2.3.1 Polianilina

No grupo dos polímeros condutores há um destaque especial para a polianilina (PAni) (BHADRA et al., 2009; LEE; KIM; YANG, 2012), por causa de suas propriedades e potenciais aplicações (SHUMAKOVICH et al., 2012; ANWER; ANSARI; MOHAMMAD, 2013). Isso se deve ao fato de que a PAni é um polímero de fácil síntese, custo relativamente baixo, boa estabilidade química quando exposta ao meio ambiente e abundância do seu monômero, quando comparada aos outros polímeros condutores (FRANÇA, 2007; RAMAPRASAD; RAO, 2010; PAN; ZHANG; CHEN, 2010; STEJSKAL et al., 2012; RAHAMAN; ASHOKAN et al., 2015).

A PANi tem sido utilizada em diversos processos, como exemplos há os trabalhos de desenvolvimento de sensores químicos e de pressão, por Souza Jr. et al. (2011), Medeiros et al. (2012) e Rahaman, Chaki e Khastgir (2012); sensores de umidade, por Ramaprasad e Rao (2010); dispositivos eletromecânicos, por Jaah, Putson e Muensit (2015); revestimento de superfícies condutoras, por Sathiyarayanan et al. (2010) e Lee; Kim e Yang (2012); aditivo anticorrosivo em tintas, por Rajasekharan et al. (2013); fotodegradação, por Wang e Min (2007) e Subramanian, Subbulakshmi e Murugan (2014); cátodo em baterias, por Varela, Torresi e Buttry (2000) e Huguenin (2004); diodos Schottky, por Ashokan et al. (2015); adsorções, por Araújo; De Paoli (2009) e Wang, Zhang e Zhao (2014); entre outras (SOUSA, 2012; YAN et al., 2015).

A polianilina é um polímero sintetizado por meio da polimerização da anilina (STEJSKAL, 2002), cuja estrutura química está representada na Figura 2.4, a qual é um reagente mais barato que os reagentes usados como monômeros na polimerização dos outros polímeros condutores, através dos métodos: eletroquímico (VARELA; TORRESI; BUTTRY, 2000); de irradiação ultrassônica (XIA; WANG, 2002; WANG; ZHANG; ZHAO, 2014); fotoquímico, metátese, por inclusão, em estado sólido, enzimático (SHUMAKOVICH et al., 2012); plasmático, entre outros (BHADRA et al., 2009) ou ainda pela síntese química em meio ácido utilizando um agente oxidante, esta se destaca quando é necessária a produção em larga escala (KUMAR; SHARMA, 1998; ARAÚJO; PAOLI, 2009).

Figura 2.4 – Representação da estrutura química da anilina.

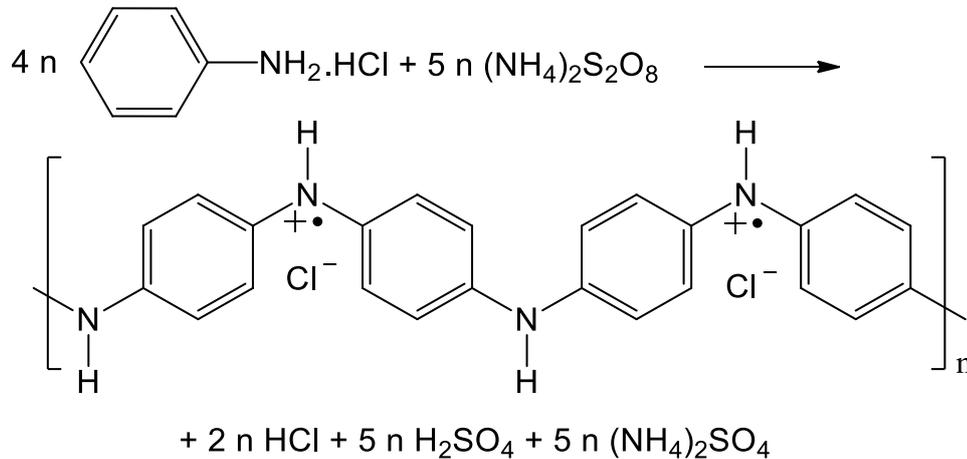


Fonte: Adaptada. (DAVID et al., 2014).

Em 2002 havia ainda algumas dúvidas sobre a validade do processo de síntese da PANi, então um trabalho foi publicado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – do inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*) coordenado por Stejskal com cooperação de cinco instituições em diferentes países provando a reprodutibilidade do processo. Nesse trabalho, a PANi foi sintetizada através da síntese química em meio aquoso, na presença do

persulfato de amônio e do ácido clorídrico, como descrito na equação química apresentada na Figura 2.5 (STEJSKAL, 2002).

Figura 2.5 – Equação química da reação de polimerização da anilina.

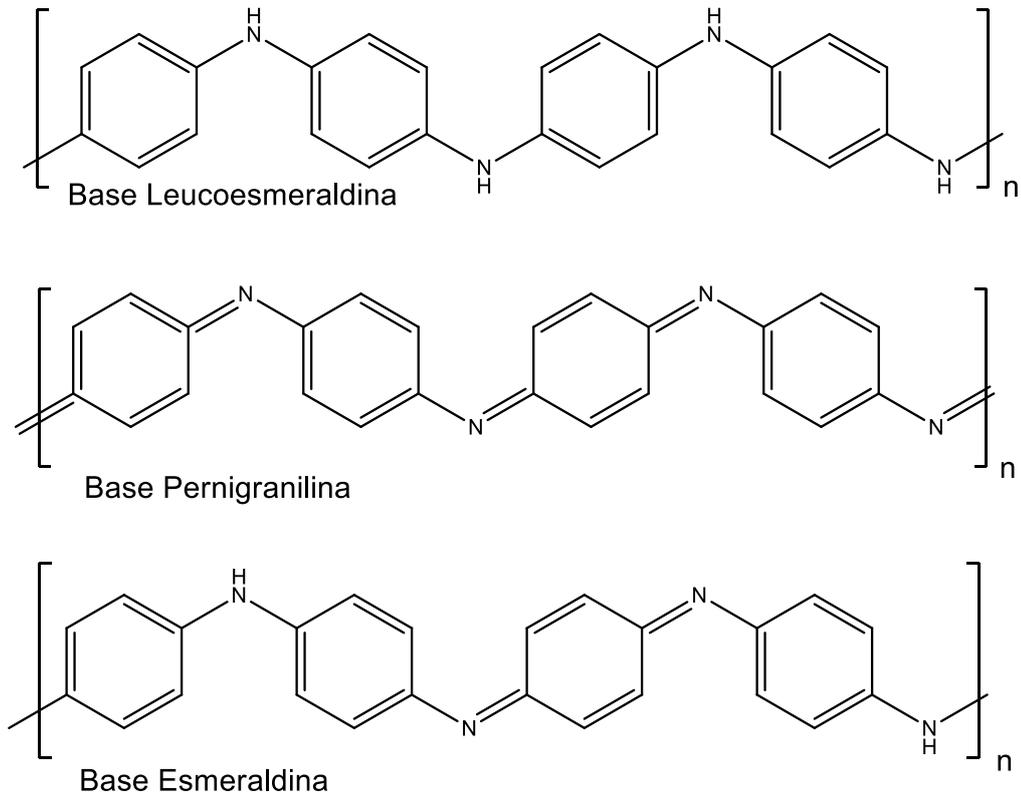


Fonte: Adaptada. (STEJSKAL, 2002).

A síntese química, segundo Bhadra *et al.* (2009), ainda pode ser subdividida em alguns métodos: heterofase, solução, interfacial, metátese, automontagem, sonoquímica. Estes métodos podem ser novamente divididos caso se deseje uma propriedade específica no produto gerado.

A polianilina pode ser obtida em três principais formas: base leucoesmeraldina (BL – a forma totalmente reduzida), base esmeraldina (BE – forma parcialmente oxidada) e base pernigranilina (BP – forma totalmente oxidada) (PING *et al.*, 1997; HINO *et al.*, 2006; KWON; MCLEE, 2000; BHADRA *et al.*, 2009; SHUMAKOVICH *et al.*, 2012; KHAIRY; GOUDA, 2015) cujas estruturas químicas estão representadas na Figura 2.6. Nenhuma destas possuem significativas propriedades condutoras de eletricidade, porém, a partir da protonação da BE, processo também conhecido como dopagem (SHUMAKOVICH *et al.*, 2012; FRANÇA, 2007), pode-se obter uma forma com características eletricamente condutoras expressivas, na ordem de 10 S cm^{-1} (STEJSKAL, 2002), conhecida como sal esmeraldina (SE) (STEJSKAL *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2014; KHAIRY; GOUDA, 2015). A protonação ou dopagem da PANi pode ser obtida durante a síntese, se essa for realizada em meio ácido, ou posteriormente, expondo a base esmeraldina à presença de um ácido (GOMES; OLIVEIRA, 2012).

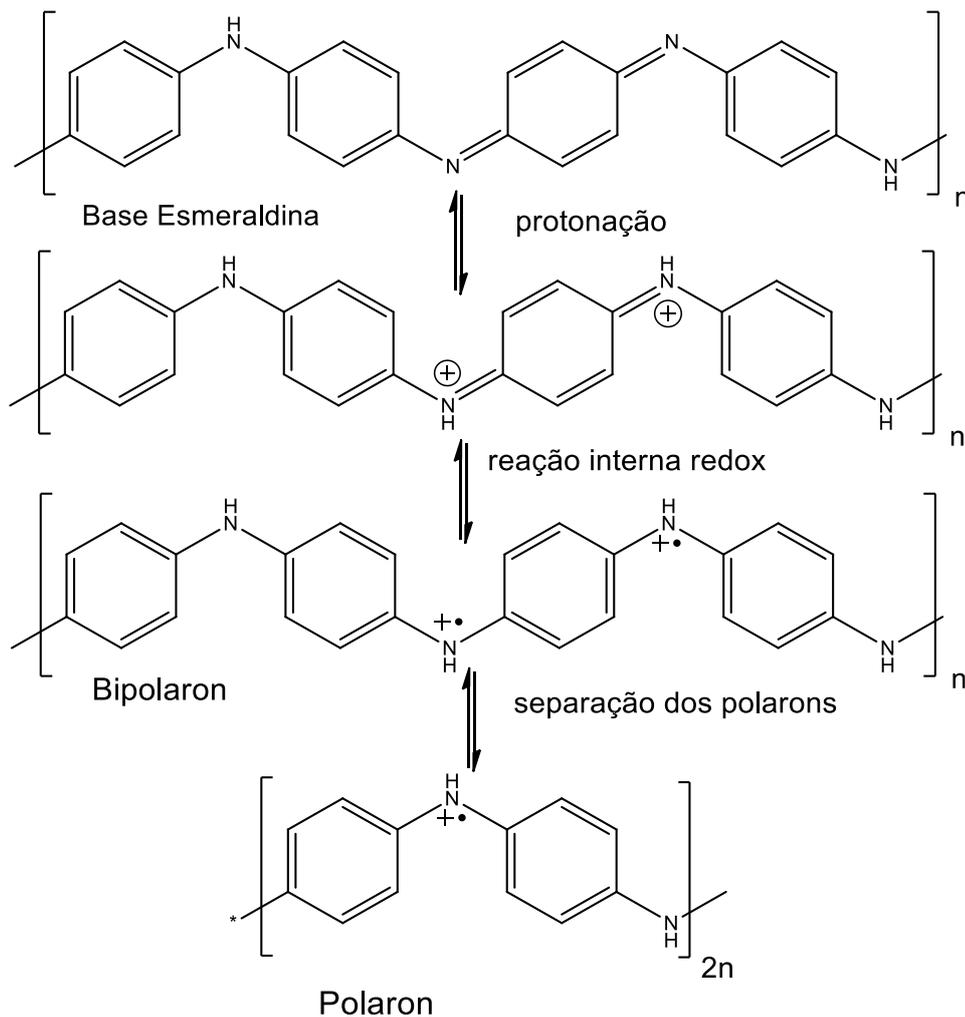
Figura 2.6 - Representação das estruturas químicas da Polianilina nas formas da base leucoesmeraldina, base pernigranilina e base esmeraldina.



Fonte: Adaptada. (HINO et al., 2006).

Segundo Bhadra et al. (2009), Dhand et al. (2011) e Ćirić-Marjanović (2013), no processo de dopagem da PAni, forma-se inicialmente uma carga positiva nos nitrogênios dos grupos imínicos da base esmeraldina devido à transferência de um próton do meio à estrutura, seguida por uma reação interna redox em que se forma um *bipolaron*, esses *bipolarons* se separam e formam dois *polareons*, conforme é mostrado na Figura 2.7.

Figura 2.7 - Esquema de dopagem da Base Esmeraldina.



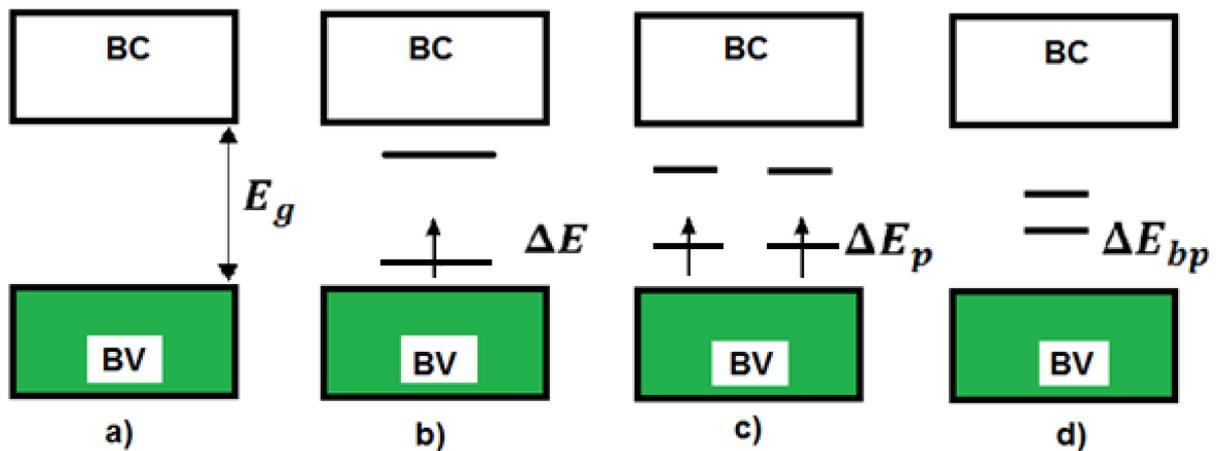
Fonte: Adaptada. (DHAND et al., 2011).

Os *polarons* e *bipolarons* são portadores de carga propostos para explicar a condutividade elétrica dos polímeros. Eles estão associados ao “modelo de bandas”, como mostra a Figura 2.8. Esses portadores atuam como vacâncias para onde os elétrons adjacentes saltam, possibilitando assim o transporte de cargas (SOUSA, 2012).

Os *polarons* são cátions radicais de spin $\frac{1}{2}$, associados a uma distorção de rede, nestes há a presença de dois estados eletrônicos que se formam entre a banda de condução (conjunto dos orbitais moleculares ocupados) e a banda de valência (conjunto dos orbitais moleculares virtuais). Quando se retira o segundo elétron da estrutura polarônica, pode-se formar dois *polarons* ou um *bipolaron*, dicátion radical de spin 0 com energia de distorção maior do que a dos *polarons*, acentuando a distorção de rede. Ambos podem ser entendidos como defeitos

carregados distribuídos ao longo da cadeia polimérica, possibilitando o transporte de cargas (ARAÚJO, 2005; BHADRA et al., 2009; SOUSA, 2012).

Figura 2.8 – Ilustração das estruturas de banda de uma cadeia polimérica: a) estado não dopado, b) polaron, c) dois polarons e d) bipolaron



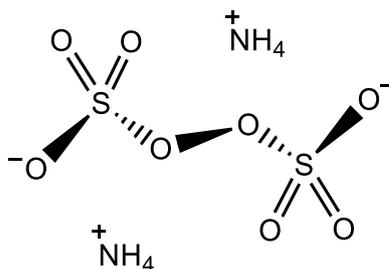
Fonte: Adaptada (BRÉDAS; STREET, 1985; ARAÚJO, 2005)

A condutividade elétrica da PANi, bem como outras propriedades físico-químicas importantes para sua aplicabilidade, depende do tamanho da cadeia e do nível de dopagem, os quais podem ser influenciados pela temperatura (BLÁHA et al., 2013) e pela escolha do ácido e do agente oxidante utilizado na síntese (GOMES; OLIVEIRA, 2012), quanto mais dopada e maior forem as suas cadeias, maior será a característica condutora (BHADRA et al., 2009).

O persulfato de amônio (PSA), de fórmula química $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e estrutura química representada na Figura 2.9, é reportado na literatura como um agente oxidante que atua em diversos processos (PINO et al., 1996), dentre eles, como principal oxidante na síntese da polianilina por oxidação química (STEJSKAL et al., 2002; ARAÚJO; PAOLI, 2009; KHAYRI; GOUDA, 2015).

A utilização do PSA é maior nesse processo devido a determinadas características, tais como boa solubilidade em água, conduz a rendimentos altos e gera produtos de baixa toxicidade e fácil tratamento, e seu principal concorrente, o dicromato de potássio (ADAMS et al., 1997), pode gerar resíduos com a presença de íons Cr(VI), que possui propriedades mutagênicas e carcinogênicas (FERREIRA, 2002; SOUSA et al., 2003).

Figura 2.7 - Representação da estrutura química do persulfato de amônio.



Fonte: Adaptada. (SANTOS, 2013).

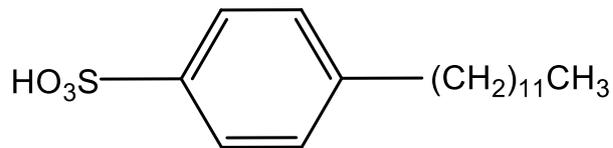
Além dos trabalhos de Khayri e Gouda (2015), Araújo e De Paoli (2009) e Stejskal et al. (2012), alguns outros exemplos de trabalhos em que o PSA é usado em processos de polimerização da anilina, podem ser citados: a síntese da PAni por Armes e Miller (1998); a síntese da PAni dopada com os ácidos maléico, esquárico e propinóico, por Hino et al. (2006); na síntese de nanopartículas de nanotubos de carbono revestidos com PAni(ADBS) por Yao et al. (2009); na síntese de blendas polianilina/poliacrilonitrila por Pan, Zhang e Chen (2010); na síntese da PAni(ADBS) sobre fibras de coco por Souza Jr et al. (2011); na síntese da PAni e posterior dopagem com ácidos sulfônicos por Bhadra et al. (2014); no recobrimento de nanotubos de carbono com PAni para construção de dispositivos de blindagem eletromagnética por David et al. (2014); na síntese da PAni dopada com os ácidos clorídrico e dodecilbenzeno sulfônico para a construção de diodos Schottky por Ashokan et al. (2015); na síntese da PAni dopada com ácido fítico para adsorção de azul de metileno por Yan et al. (2015) e na síntese do polipirrol a partir de um núcleo de APS por Zuo et al. (2014).

Como ácidos dopantes da PAni, os ácidos orgânicos vem se destacando em relação aos inorgânicos, pois possibilitam uma melhoria nas propriedades mecânicas e condutoras desse polímero. Como exemplo de alguns desses trabalhos pode-se citar a síntese da PAni, dopada com os ácidos maléico, esquárico e 2-propinóico, por Hino et al. (2006), dopada com o ácido dibenzoil tartárico, por Naar et al. (2009), dopada com os ácidos oxálico, tartárico e cítrico, por Rajasekharan et al. (2013), dopada pelo ácido cítrico e pela taurina, por Wang, Zhang e Zhao (2014), dopada com ácido cítrico, por Tao et al. (2015).

O ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), cuja estrutura química é representada na Figura 2.10, assim como outros ácidos sulfônicos com longa cadeia do tipo alquila, tais como os ácidos canforosulfônico, β -naftaleno sulfônico, p-tolueno

sulfônico (BHADRA et al., 2014), tem se destacado entre os ácidos orgânicos pelos resultados apresentados, tanto pela boa solubilidade da PANi resultante em solventes comuns (PAN; ZHANG; CHEN, 2010), boa processabilidade e condutividade elétrica (BHADRA et al., 2009), quanto pela estabilidade e eficiência na utilização nos processos de adsorção (RIBEIRO, 2016), inclusive do azul de metileno, e atua no processo de síntese, ao mesmo tempo, como um dopante e como um tensoativo (ANWER; ANSARI; MOHAMMAD, 2013).

Figura 2.8 - Representação da estrutura química do ácido dodecilbenzeno sulfônico.



Fonte: Adaptada. (BHADRA et al., 2014).

Trabalhos de desenvolvimento de blendas poliméricas com propriedades elétricas, mantendo as características mecânicas dos polímeros convencionais (LEYVA et al., 2002), entre outros já citados, ilustram a ampla utilização do ADBS em processos de desenvolvimento e aplicação da forma condutora da polianilina.

Devido a insuficiência de estudos teóricos sobre o processo de polimerização, dopagem e atuação em processos de adsorção, vê-se uma necessidade de desenvolvimentos de trabalhos que preencham essas lacunas (YAN et al., 2015). Trabalhos como o de Cochet et al. (2000), em que estudam teórico e experimentalmente o espectro vibracional Raman das formas básicas não condutoras da PANi, apresentam uma abordagem sobre as estruturas das diferentes formas da PANi, porém, propostas dos mecanismos que explicam a formação e interação desses compostos com outros ainda é um campo aberto.

Segundo Morgon (2001), os métodos em mecânica quântica podem auxiliar no desenvolvimento de estudos teóricos de propriedades, interações, formação e quebra de ligações, entre outras características de um sistema microscópico, auxiliando no entendimento dos mecanismos e, conseqüentemente, diminuindo o tempo gasto pela busca dessas informações em laboratório.

2.4 MÉTODOS EM MECÂNICA QUÂNTICA

A equação de Schrödinger é a equação principal da mecânica quântica e surgiu como produto direto do conhecimento produzido pelos cientistas do início do século XX. Ela atua de forma análoga à equação da energia clássica total de um sistema, e, a partir dela seria possível descrever todas as características de um sistema no decorrer do tempo, possibilitando descrever a realidade física com precisão relativamente alta (GRIFFITHS, 1994). No entanto, a solução analítica e exata para a equação de Schrödinger ainda não é conhecida para sistemas multieletrônicos. Por se tratar de uma equação de elevado grau de dificuldade, atualmente existem apenas soluções aproximadas em determinadas situações, tais como a aproximação de Born-Oppenheimer, Hartree-Fock (HF), Teoria do Funcional de Densidade (DFT), entre outras. Estas aproximações possuem graus diferentes de concordância com os dados experimentais (SANT'ANNA, 2009).

O conjunto de técnicas utilizadas para solucionar a equação de Schrödinger para determinados sistemas são conhecidos como métodos em mecânica quântica. A escolha do método a ser utilizado deve levar em consideração a concordância com os dados experimentais e o tempo necessário para concluir essa tarefa, visto que a carga de dados a serem processados é relativamente alta se comparada com a nossa capacidade tecnológica atual (KWON; MCLEE, 2000; MORGON, 2001). Dentre esses métodos, os semi-empíricos se destacam pelo menor tempo para realização dos cálculos, sendo parametrizados, ou seja, são utilizados dados experimentais como contorno de diversas situações nas quais a obtenção desses dados por vias teóricas com suporte matemático seria demasiado caro computacionalmente (KWON; MCLEE, 2000; MORGON, 2001; CHRISTENSEN et al., 2016). Estes métodos podem ser úteis quando a estrutura química possui número elevado de elétrons, na ordem de 10^2 ou superior, ou quando os cálculos dos métodos não parametrizados por dados experimentais, chamados de métodos *ab initio*, não são possíveis, devido ao tempo e capacidade de processamento computacional. Este é o caso descrito no trabalho de Sjögren e Stafström (1987) com tetrâmeros da polianilina. Os resultados do método semi-empírico normalmente têm menor concordância com os dados experimentais, se a análise envolver energia

de orbitais, quebra e formação de ligação química em reações (BOUDREAUX et al., 1986; MORGON, 2001; SANT'ANNA, 2009).

Em 1986, Boudreaux et al. já utilizavam o método semi-empírico MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) para calcular algumas propriedades da PANi e de dímeros e trímeros da anilina, como geometrias, potenciais de oxirredução e “*band gaps*” e, também, relatava outros trabalhos teóricos sobre a PANi com resultados que reproduziam alguns dados experimentais da época.

Os métodos *ab-initio*, tais como o Hartree-Fock (HF), o método baseado na teoria do funcional de densidade (DFT) (SANT'ANNA, 2009; ZHANG et al., 2014), e pós-Hartree-Fock, como os baseados na teoria da perturbação de Møller-Plesset (CASTRO et al., 2016) são uma tentativa de aproximação de desenvolvimento totalmente teórico de modelos que expliquem a realidade. No entanto, quanto mais preciso for o método, maior é o tempo necessário para a realização dos cálculos e por isso, em alguns casos são inviáveis (KWON; MCLEE, 2000). Estes métodos resultam em dados teóricos que se aproximam mais precisamente da realidade, mas, devido à demanda de um grande trabalho computacional, principalmente para sistemas formados por muitos átomos, como o da polianilina, podem inviabilizar o estudo (ZHANG et al., 2014).

Uma alternativa relativamente mais segura e rápida é a utilização combinada do método *ab initio*-HF com as funções de correlação eletrônica do método DFT, de forma a obter funcionais (funções matemáticas que dependem de outras funções) híbridos (ORIO; PANTAZIS; NEESE, 2009). Apesar do desenvolvimento de uma grande quantidade de métodos desde a década de 1990, o funcional B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) foi utilizado em 81% dos trabalhos publicados até 2006 (SOUSA et al., 2007), e continuou sendo o mais utilizado nos anos seguintes (KATSUDA; MITANI; YOSHIOKA, 2012).

A PANi e seu processo de formação e condução de eletricidade vem sendo estudados teoricamente utilizando-se os funcionais híbridos. Como exemplos desses estudos tem-se o trabalho de Zhang, Duan e Liu (2017), no qual eles investigam as características das ligações de hidrogênio formadas entre a PANi e a água.

Os resultados obtidos com o funcional B3LYP, especialmente ao se utilizar o conjunto de funções de bases 6-311+G* (uma função de base que

descreve o *core* atômico composto por seis funções primitivas e três funções descrevendo os elétrons de valência: a primeira composta por três primitivas e as outras duas compostas por uma primitiva, com a adição de funções polarizadas (descrevem o efeito de distorção dos orbitais atômicos) e difusas (descrevem com maior precisão a interação de longo alcance entre os orbitais e o núcleo), possuem uma acurácia relativamente alta em comparação com os outros métodos disponíveis (SOUSA; FERNANDES; SANTOS, 2007).

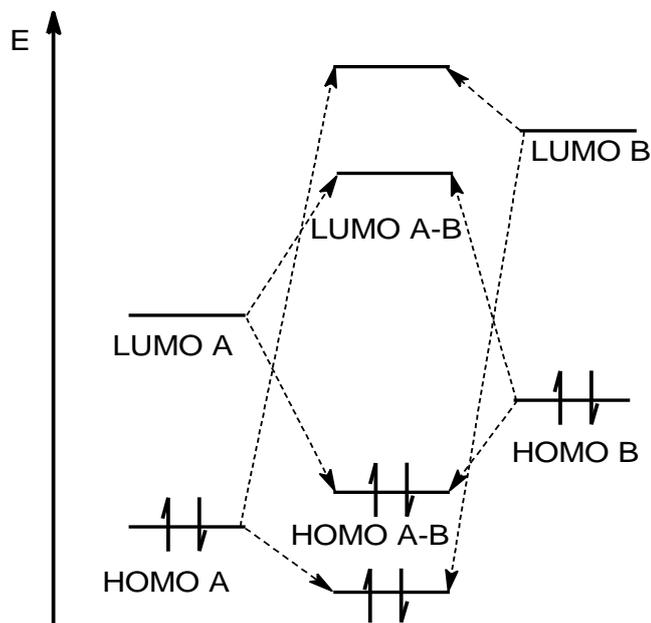
Na aplicação de métodos, tais como o B3LYP/6-311+G* (método B3LYP utilizando as funções de base 6-311+G*) pode-se obter dados como: *i*) geometria ótima (de menor energia ou mais estável para o método), para uma determinada disposição de um conjunto de átomos; *ii*) a energia associada a qualquer geometria formada por esse conjunto de átomos, inclusive a da mais estável; *iii*) distribuição de cargas; *iv*) frequências teóricas do espectro vibracional na região do infravermelho; *v*) e os orbitais de fronteira.

2.4.1 Relação entre a estabilidade das estruturas e os orbitais de fronteira

A estabilidade reativa das substâncias pode ser avaliada através da teoria dos orbitais moleculares (TOM), a partir da variação de energia e mudança na localização dos orbitais de fronteira obtidos na análise da situação inicial e final de um *cluster*. Os orbitais de fronteira, ou seja, o conjunto formado pelo orbital ocupado de maior energia (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) e pelo orbital vazio de menor energia (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), são assim chamados por estarem na fronteira energética, respectivamente, da banda de valência e condução, sendo a eles atribuídas as características de interação da estrutura analisada com as demais (RAUK, 2001).

A Figura 2.9 mostra o diagrama de energia dos orbitais HOMO e LUMO de duas espécies hipotéticas A e B, e a energia dos orbitais resultantes das interações entre as espécies.

Figura 2.9 – Diagrama de interação entre orbitais de fronteira de duas espécies



Fonte: O autor

Na Figura 2.9, cada uma das espécies, A e B, possuem isoladamente seus orbitais HOMO e LUMO. A formação dos orbitais da interação entre essas duas espécies ocorre pela combinação de seus respectivos orbitais. No caso dos orbitais de fronteira, este é originado pela combinação do orbital HOMO de uma estrutura, aquele que apresenta maior energia entre os HOMOs das duas estruturas isoladas, com o orbital LUMO, aquele que apresenta menor energia entre os LUMOs das duas estruturas isoladas. No caso, a espécie B apresenta o HOMO de maior energia entre as duas espécies, este se combinará com o orbital LUMO da espécie A, que possui menor energia entre os orbitais LUMO das espécies isoladas, para formar os orbitais de fronteira da interação A-B. Os demais orbitais interagem e formam orbitais ocupados de menor energia e orbitais vazios de maior energia (FLEMING, 2009).

O orbital HOMO que foi combinado para a formação dos novos orbitais de fronteira contribui com os elétrons da interação. No caso da interação entre as espécies A e B, o orbital HOMO da espécie B contribui com os elétrons, e conseqüentemente, faz com que a espécie B atue como nucleófilo. O orbital LUMO que foi combinado para a formação dos novos orbitais de fronteira fornece o orbital vazio que possibilita a transferência de elétrons. Neste caso, o orbital LUMO da espécie A contribui com o orbital vazio, e conseqüentemente, faz com que a espécie A atue como eletrófilo (FLEMING, 2009).

A variação de energia entre os orbitais de fronteira, mais conhecida como “*gap*” de energia, indica a energia necessária para que haja a passagem de um elétron do orbital HOMO para o orbital LUMO, ou seja, a energia necessária para que o sistema mude sua configuração: geométrica e energética. Portanto, nos casos em que o “*gap*” de energia da interação resulte em um valor menor que o das estruturas isoladas, pode-se concluir que a interação resulta em um *cluster* menos estável que o das estruturas isoladas (FLEMING, 2009).

Essas teorias foram aplicadas na interpretação dos dados, a qual pode ser correlacionada com os dados experimentais obtidos neste trabalho e na literatura.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudo teórico e experimental do processo de formação da polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (PAni(ADBS)) e da base esmeraldina (BE), e da adsorção, em meio aquoso, do corante azul de metileno utilizando como adsorventes a PAni(ADBS) e a BE.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

3.2.1 Objetivos Específicos Experimentais

- Sintetizar o sal *anilinium*(DBS);
- Sintetizar a polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (PAni(ADBS));
- Desdopar a PAni(ADBS), obtendo a base esmeraldina (BE);
- Adsorver o azul de metileno (AM) na base esmeraldina e na PAni(ADBS);
- Caracterizar as amostras por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível, e por condutividade elétrica pelo método de quatro pontas;

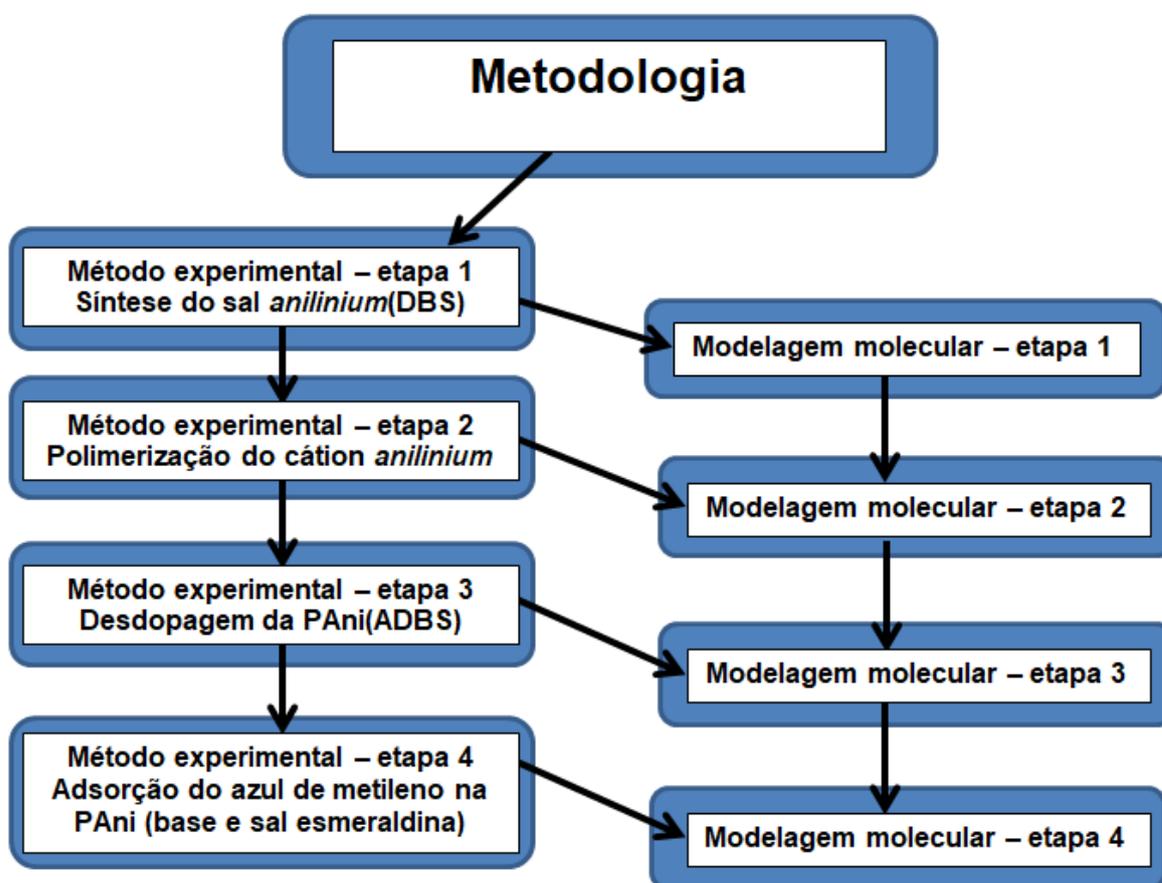
3.2.2 Objetivos Específicos Teóricos

- Desenvolver programas computacionais em linguagem *shell-bash*, *awk* e *python* capazes de auxiliar na construção dos *inputs* e coleta de dados nos *outputs*, visando a economia de tempo;
- Modelar teoricamente (calcular as variações de energia, geometrias otimizadas, “*gaps*” e distribuição de cargas nas estruturas e suas interações) a dissolução do ADBS e da anilina em água e a formação do sal *anilinium*(DBS);
- Modelar teoricamente a polimerização da anilina e do cátion *anilinium*;
- Modelar teoricamente a dissolução do azul de metileno (AM) em água e a sua adsorção na BE e na PAni(ADBS);

4 METODOLOGIA

A metodologia foi dividida em duas partes: métodos experimentais e modelagem molecular. Cada parte foi dividida em etapas, as quais estão representadas na Figura 4.1. A organização das etapas foi elaborada de forma que os resultados obtidos nos métodos experimentais conduzissem a modelagem molecular.

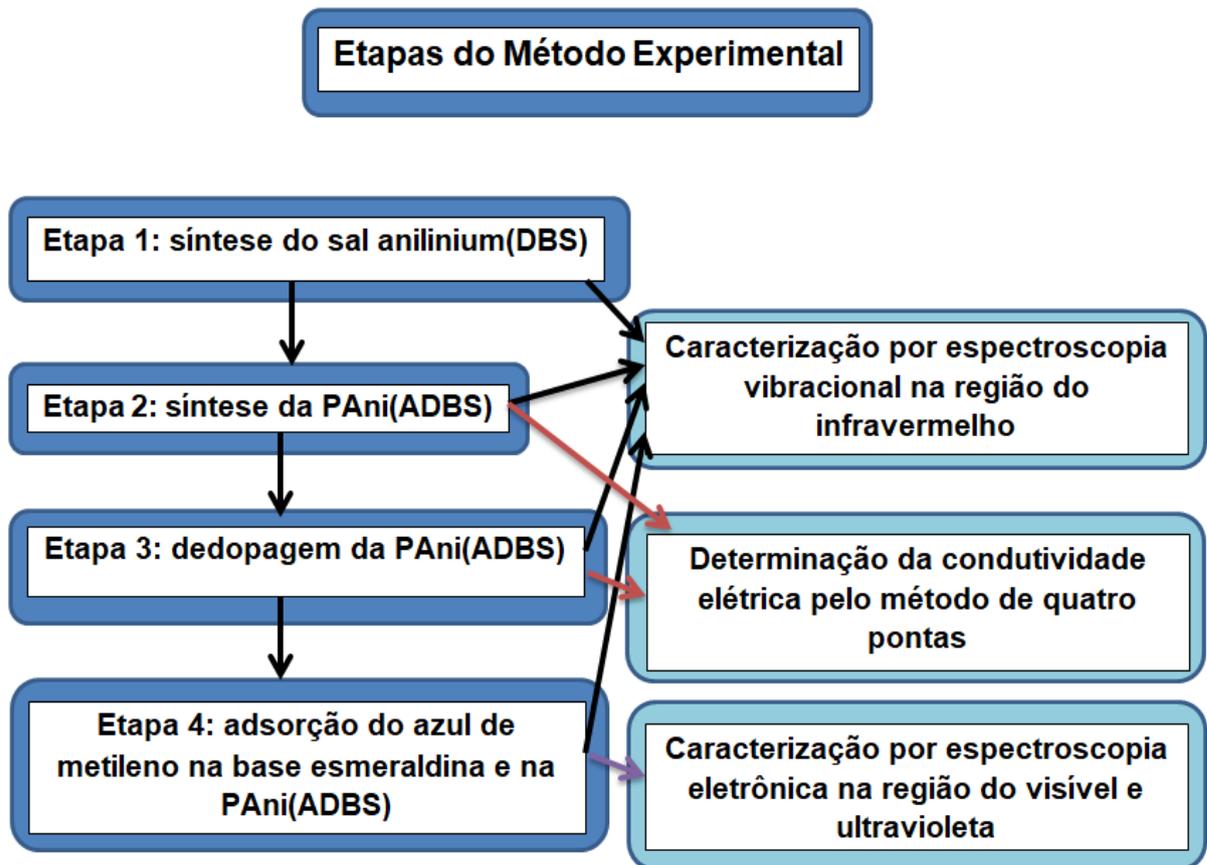
Figura 4.1 - Esquema da metodologia utilizada no trabalho.



4.1 MÉTODO EXPERIMENTAL

O método experimental foi dividido em quatro etapas, conforme representadas na Figura 4.2, em seguida estão descritos os materiais e técnicas utilizadas em cada uma das etapas e das caracterizações. Todos os procedimentos foram realizados nos laboratórios de Pesquisa I e II, do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas (CCET), da UEG.

Figura 4 2 - Esquema das etapas do método experimental.



4.1.1 Etapa 1: síntese do sal *anilinium*(DBS)

Em um béquer, dissolveu-se 9,33 g (0,0286 mol) de ADBS em 50 mL de água, em seguida, adicionou-se 2,6 mL (0,0285 mol) de anilina, formando um precipitado branco gelatinoso. Este sal foi filtrado e lavado com 1 L de solução etanol/água (2:3 v/v) e seco em estufa por 6 h à temperatura de 90 °C.

4.1.2 Etapa 2: síntese da PANi(ADBS)

O sistema utilizado para a síntese foi similar ao descrito nos trabalhos de Araújo (2009) e Zuo (2014), o qual foi constituído por um balão de fundo redondo com três bocas, ao qual foi conectado um agitador mecânico com uma haste de vidro e hélice de teflon. O balão foi fixado em um suporte universal com o auxílio de garras metálicas sobre um recipiente com banho de gelo e sal grosso. Nas outras bocas foram conectados um termômetro e um funil de adição cilíndrico com a solução de PSA.

A PANi(ADBS) foi obtida através da polimerização química do sal *anilinium* dodecilbenzeno sulfonato (*anilinium*(DBS)), usando o PSA como agente oxidante, em solução 2/3 etanol/água (v/v). Baseando-se no trabalho de Araújo e De Paoli (2009), a concentração de anilina escolhida foi de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

A síntese obedeceu ao seguinte procedimento:

- Preparação de uma solução de ADBS, $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ em 600 mL de etanol e 800 mL de água;
- Adição da anilina na solução de ADBS para a formação do sal *anilinium*(DBS);
- Preparação de 100 mL de solução aquosa $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ do agente oxidante;
- Resfriamento do sistema *anilinium*(DBS) em banho de gelo sob constante agitação até atingir temperatura no intervalo de $0 - 5 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Adição da solução do agente oxidante ao sistema *anilinium*(DBS). A adição foi feita gota-a-gota para minimizar o efeito de aquecimento;
- Condução da reação por um período de 5 horas, sob agitação, à temperatura de $0 - 5 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Filtração sob pressão reduzida usando bomba de vácuo, papel de filtro, funil de Büchner e kitassato, e lavagem com solução etanol/água (40% em volume);
- Secagem em estufa a vácuo à temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ até massa constante.

4.1.3 Etapa 3: desdopagem da PANi(ADBS)

A PANi(ADBS) foi triturada e adicionada a um balão de três bocas juntamente com 500 mL de água destilada, em seguida foi adicionada uma solução de hidróxido de amônio na proporção molar de 1:1 em relação à quantidade de ADBS utilizada na síntese da PANi dopada. Ao balão foi acoplado um agitador mecânico, o qual manteve a agitação do sistema por 3 h. Foi obtida uma suspensão azul escuro que ao ser filtrado à pressão reduzida e seca em estufa à vácuo resultou em um pó marrom-avermelhado.

4.1.4 Etapa 4: adsorção do azul de metileno na base esmeraldina e na PAni(ADBS)

Os experimentos de adsorção do azul de metileno (AM) foram realizados à temperatura ambiente (25 °C), usando 4 béqueres, numerados de 1 a 4, contendo 20 mL de solução aquosa de AM 10 mg.L⁻¹ cada. Em cada béquer foram adicionados 50 mg da base esmeraldina, os quais permaneceram em agitação magnética, com tempos respectivos de 10, 20, 40 e 60 minutos. Após o contato entre adsorvente e adsorvato as misturas foram centrifugadas, e realizou-se leituras da solução sobrenadante em espectrofotômetro UV-visível de varredura no intervalo de 200 a 800 nm. O mesmo procedimento foi repetido para a PAni(ADBS). As soluções que ficaram expostas ao adsorvente pelo período de 60 min foram filtradas e o material retido foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

4.1.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho médio

Foram obtidos espectros na região do infravermelho (FTIR) da anilina, do ADBS, do sal *anilinium*(DBS), da BE, da PAni(ADBS), do PSA, do AM, do produto da adsorção do AM em BE e em PAni(ADBS). As amostras foram dispersas em KBr, previamente seco em uma estufa a vácuo sob temperatura de 100 °C, com o auxílio de um almofariz e pistilo, e prensadas na forma de pastilhas, usando pastilhador e prensa hidráulica. Os espectros foram registrados no intervalo de 4000 – 400 cm⁻¹, correspondendo à região do infravermelho médio em um espectrômetro FTIR, marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400.

4.1.6 Determinação da condutividade elétrica da base esmeraldina e da PAni(ADBS) pelo método de quatro pontas.

Para a realização dos ensaios foram preparadas 3 pastilhas, utilizando-se 1,000 grama de amostra cada, com o auxílio de um pastilhador e uma prensa hidráulica. As medidas foram realizadas em cada pastilha, em um sistema

constituído de um sonda de quatro pontas (Cascade–Microtech), acoplada a um nanovoltímetro (Nano Volt/Micro Ohm Meter Agilent 34420A) e um eletrômetro programável com fonte de tensão (6517B Keithley) (ARAÚJO et al., 2003). A condutividade elétrica foi calculada utilizando-se os valores lidos de corrente e tensão elétrica, a partir do valor de tensão elétrica aplicada nas amostras. A resistividade elétrica pode ser expressa de acordo com a Equação 4.1.

$$\rho = C \frac{V}{I} W \quad (4.1)$$

Sendo ρ é a resistividade elétrica; C é um fator geométrico que depende das dimensões da amostra; V é a tensão gerada entre os eletrodos internos; I é a corrente gerada entre os eletrodos internos; W é a espessura da amostra. A condutividade elétrica σ pode ser expressa como o inverso da resistividade (Equação 4.2) (ARAÚJO et al., 2003).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.2)$$

Aplicou-se potencial elétrico nas pontas externas no intervalo de 0,05 a 0,25 V, com variação de 0,05 V, para a PAni(ADBS) e no intervalo de 50,0 a 90,0 V, com variação de 10,0 V, para a BE. Foram realizadas as leituras da corrente elétrica nas pontas externas e do potencial elétrico gerado nos eletrodos internos em intervalos regulares de 60 segundos. Com estes valores a condutividade elétrica foi calculada, sendo expressa em termos de valores médios.

4.2 MODELAGEM MOLECULAR

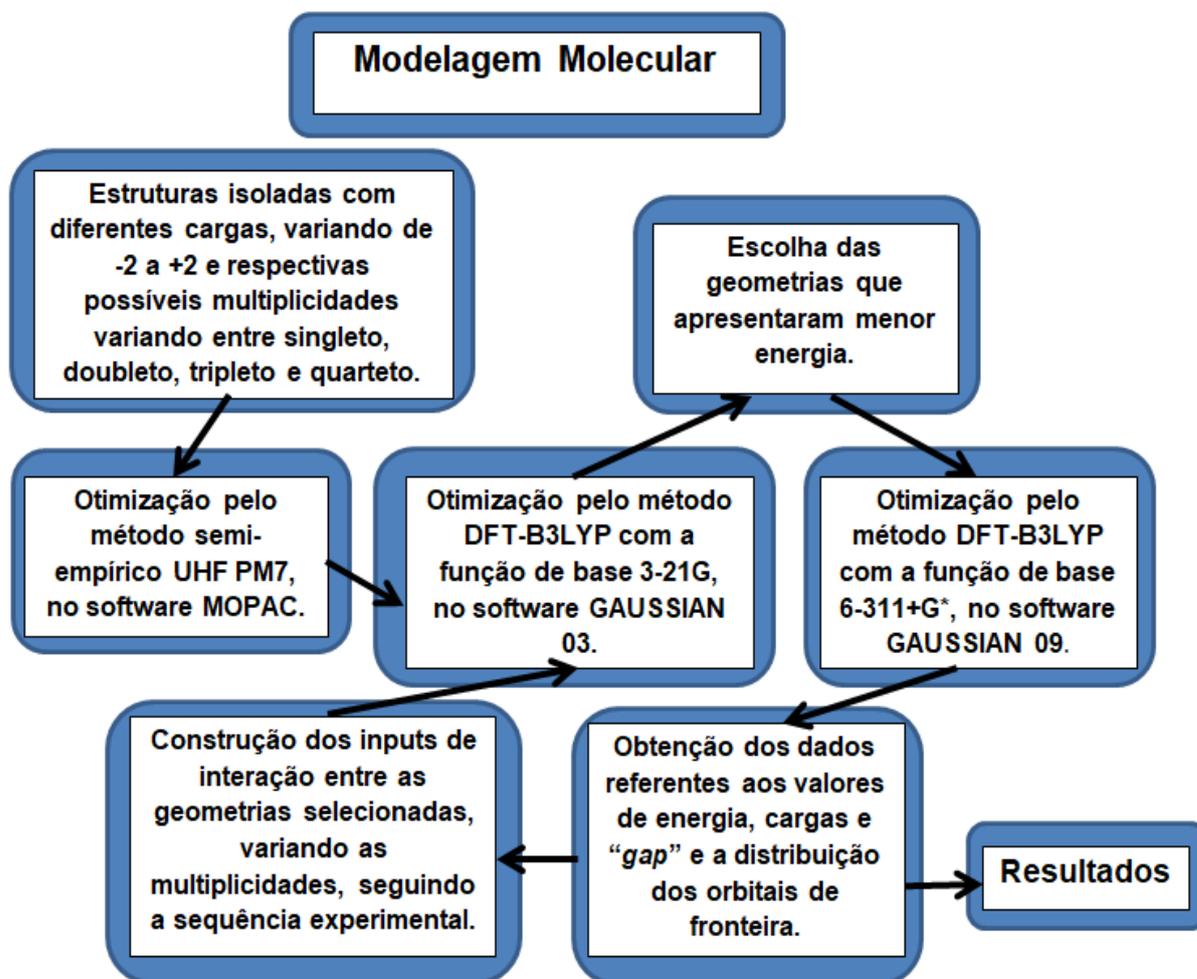
Para a simulação das estruturas e interações foram utilizados dois “*clusters computacionais*” de propriedade da Universidade Estadual de Goiás (UEG), o primeiro constituído por 3 CPUs com configurações de 16GB de memória RAM, HD de 1TB, processador i5-1.66GHz e sistema operacional Linux Ubuntu Version 15.10, o segundo constituído por duas CPUs com as seguintes configurações: CPU1 = Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2697 v4 @ 2.30GHz (36 Cores) e CPU2 = Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2697 v4 @ 2.30GHz (36 Cores) com memória RAM = 393,216 GB, HD = 279,37 GB, Storage = 3 TB, sistema operacional = Red Hat Enterprise Linux Version 7.3, e um computador pessoal com configurações de 32GB de

memória RAM, HD de 1TB e processador i7-1.72GHz acoplado com uma placa de vídeo de 4GB e sistema operacional Linux Ubuntu Version 16.04.

Utilizou-se o VI como editor de textos e os programas de visualização de estruturas o MOLDEN, o Gabedit e o GaussView. Como linguagem de programação foram empregadas a Bourne Again Shell (Shell Bash) (NEWHAM; ROSENBLATT, 2009), a AWK (AHO; KERNIGHAN; WEINBERGER, 1998; ROBBINS, 2015) e a Python (LANGTANGEN, 2009) com o intuito de construir os *inputs* da modelagem e coletar os dados teóricos.

Com o objetivo de reduzir o tempo de cálculo, a modelagem molecular obedeceu uma série de passos, como representado na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Esquema da organização da modelagem molecular



Os cálculos utilizando os métodos semi-empíricos para a primeira otimização da geometria das estruturas foram realizados no *software* MOPAC. Os cálculos utilizando os métodos *ab-initio* para otimização das geometrias das

estruturas dos compostos isolados, das interações e para os cálculos de propriedades dessas estruturas foram realizados no software GAUSSIAN, versões 03 e 09. Os parâmetros para a escolha dos *softwares* foram: a possibilidade da utilização com eficiência; redução dos custos (*softwares* gratuitos); e no caso do GAUSSIAN pela disponibilidade, qualidade dos resultados e popularização de sua utilização (MORGAN, 2001).

As geometrias isoladas foram otimizadas utilizando o método UHF/PM7 (Unrestrict Hartree-Fock/Parametric Method 7), sendo elas: o ADBS, a anilina, o cátion *anilinium*, o radical anilina, o radical *anilinium*, o AM, o ânion DBS⁻, a água, o hidrônio, os dímeros e trímeros da anilina e do *anilinium*, os radicais dos dímeros e trímeros da anilina e do *anilinium*, o PSA, os ânions SO_4^- , HSO_4^- e SO_4^{2-} e a unidade de repetição da PANi (na forma da base e do sal esmeraldina). Estas geometrias foram otimizadas com diferentes cargas (variando de -2 a +2) e multiplicidades, variando entre singleto, dubleto, tripleto e quarteto, de acordo com as possibilidades de cada estrutura. Os *inputs*, arquivos com os dados necessários para que o *software* realizasse os cálculos foram construídos em coordenadas internas (r , θ , φ).

Após a otimização no MOPAC, os *outputs* (arquivos com os dados calculados pelo *software*) foram analisados e as geometrias das estruturas contidas foram convertidas para coordenadas cartesianas (x, y, z) e re-otimizadas no *software* GAUSSIAN 03, com o método DFT-B3LYP utilizando as funções de base 3-21G, e em seguida as geometrias que apresentaram menor energia para as mesmas estruturas foram novamente re-otimizadas com o método DFT-B3LYP, utilizando as funções de base 6-311+G*, no *software* GAUSSIAN 09.

As geometrias otimizadas também foram utilizadas para a construção dos *inputs* das interações entre as estruturas, as quais foram otimizadas no *software* GAUSSIAN 03, com o método DFT-B3LYP utilizando as funções de base 3-21G, e em seguida, re-otimizadas com o método DFT-B3LYP utilizando as funções de base 6-311+G*, no *software* GAUSSIAN 09. A construção dos *inputs* de interação seguiu uma linha de raciocínio baseada no procedimento de síntese na bancada.

Dos *outputs* obtidos nos cálculos com o método DFT-B3LYP utilizando as funções de base 6-311+G*, no *software* GAUSSIAN 09, foram obtidas e

analisadas: as geometrias e suas energias; os orbitais de fronteira e suas energias; e a distribuição de cargas nas estruturas.

O estudo da formação da PAni(ADBS) e adsorção do azul de metileno nesse polímero foi dividido em etapas, representadas na Tabela 4.1, correspondentes às reações intermediárias relatadas em outros trabalhos, cujas referências serão apresentadas juntamente com os resultados, e nas observações em laboratório. Cada etapa foi dividida em situações, as quais são formadas pelas estruturas, isoladas e/ou interagindo entre si e com diferentes quantidades de moléculas de água, possibilitando assim, o estudo do efeito do solvente sobre a reação. No estudo teórico não foram simuladas as interações com o etanol, dado que a polimerização é realizada em meio aquoso. Sendo o etanol utilizado para reduzir o tempo de filtragem e purificação da PAni(ADBS) e volume de resíduos gerados (ARAÚJO; DE PAOLI, 2009).

Tabela 4.1 – Relação das etapas utilizadas na modelagem.

Etapas consideradas na formação da polianilina e na adsorção do azul de metileno na PAni e na PAni(ADBS)
Solubilização do ADBS em água
Solubilização da anilina em água
Formação do sal <i>anilinium</i> (DBS)
Solubilização do PSA em água
Redução do PSA
Formação do radical anilina
Formação do radical <i>anilinium</i>
Formação de dímeros do <i>anilinium</i>
Formação de trímeros do <i>anilinium</i>
Formação da unidade de repetição do sal esmeraldina
Dopagem da base esmeraldina pelo ADBS
Desdopagem da PAni(ADBS) em meio básico
Solubilização do AM
Adsorção do AM na base esmeraldina
Adsorção do AM na PAni(ADBS)

As posições das moléculas de água foram pré-fixadas em todas as situações do estudo teórico baseadas na distribuição de cargas e orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) dos compostos envolvidos. Em cada situação, o sistema formado pela interação entre as estruturas envolvidas foi chamado de *cluster*.

4.2.1 Cálculo das variações de energia

As energias dos *clusters* (das estruturas isoladas e das interações) foram calculadas pela solução da equação de Schrödinger, apresentada na equação 4.3, com as aproximações utilizadas no método DFT-B3LYP com as funções de base 6-311+G*.

$$H\psi = E\psi \quad (4.3)$$

A variação de energia, a qual chamou-se ΔE , foi calculada pela diferença de energia entre os *clusters*: (i) contendo todas as estruturas ($E(\text{interação})$) e (ii) das estruturas isoladas ($\sum E_i (\text{espécie } i)$), como apresentado genericamente na equação 4.4.

$$\Delta E = E(\text{interação}) - \sum E_i (\text{espécie } i) \quad (4.4)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

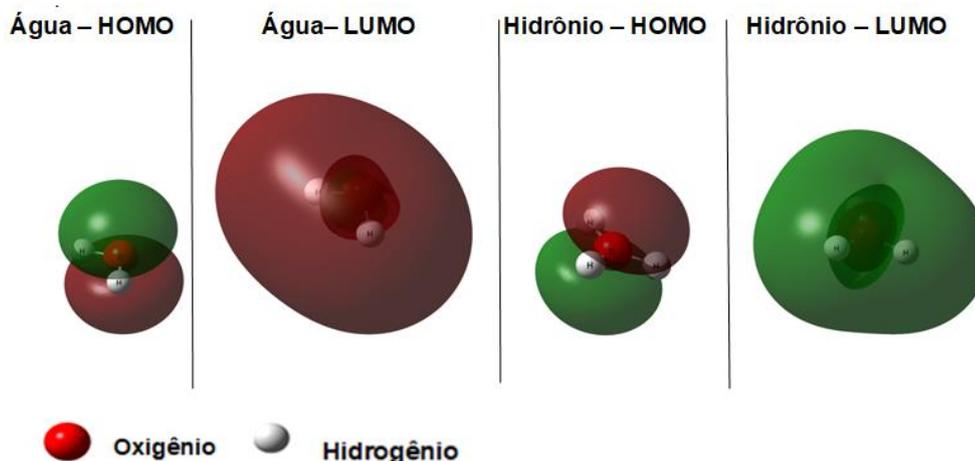
A análise das estruturas dos reagentes, bem como as estruturas que podem ser encontradas no equilíbrio ao se dissolver os reagentes em água foi realizada objetivando-se, a partir dessas informações, construir os *inputs* necessários às próximas etapas e gerar dados referentes a geometria e energia das estruturas para o acompanhamento da evolução dos processos de formação da PANi(ADBS) e da BE e adsorção do AM nesses polímeros. As diferentes cores dos orbitais HOMO e LUMO nas figuras que representam orbitais no decorrer das discussões, representam os diferentes sinais da função de onda associada a probabilidade de se encontrar o elétron na região e o número de moléculas de água simuladas variaram de 0 a 5 devido à relação custo computacional/tempo disponível para a execução do trabalho.

5.1 ETAPAS DA SÍNTESE DA PANI(ADBS)

5.1.1 Interação com as moléculas de água

A síntese da polianilina e a adsorção do AM em PANi(ADBS) e em BE foram realizadas em meio aquoso. Para avaliar o efeito do solvente na modelagem foi estudada a interação da água com as demais estruturas. Para isso, otimizou-se a geometria das estruturas da água (H_2O) e do hidrônio (H_3O^+) com diferentes cargas, variando de -2 a +2, e multiplicidades, de singleto a quarteto. Os resultados estão apresentados na Figura 5.1. As estruturas que apresentaram menor energia foram: a água com carga 0 (zero); e do hidrônio com carga +1 (um positiva), ambas com multiplicidade singleto. Os orbitais HOMO nas duas estruturas se localizam perpendicularmente ao plano dos hidrogênios, apontando que a atuação nucleofílica da água ocorre por meio do oxigênio. Os orbitais LUMO localizam-se na região em torno das estruturas, exceto na região dos oxigênios, indicando que os hidrogênios atuam preferencialmente como agentes eletrofílicos.

Figura 5.1 – Representação das geometrias otimizadas da água e do hidrônio e dos respectivos orbitais de fronteira.

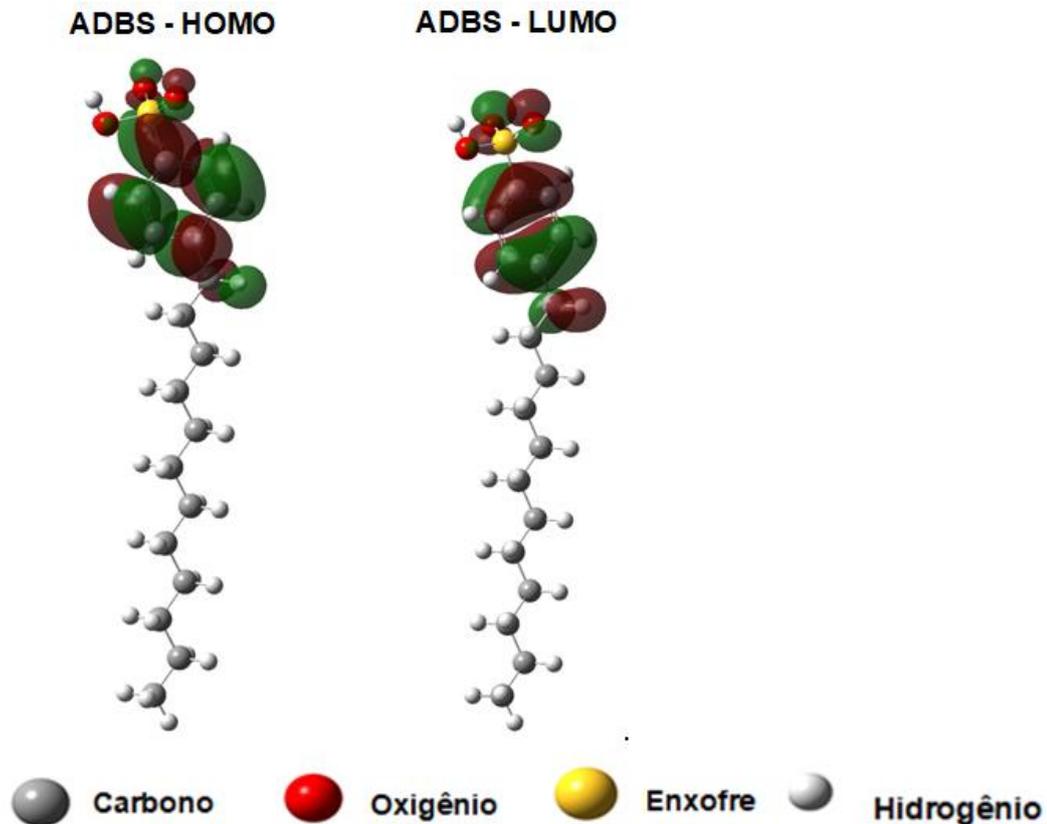


Fonte: O autor

5.1.2 Dissolução e ionização do ADBS

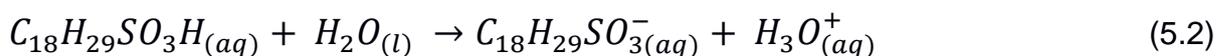
A geometria otimizada do ADBS com seus respectivos orbitais HOMO e LUMO está representada na Figura 5.2. A estrutura do ADBS que apresentou a menor energia foi otimizada com multiplicidade singleto e carga 0. Esta serviu como ponto de partida para o cálculo dos orbitais de fronteira. Ambos os orbitais, HOMO e LUMO, da estrutura do ADBS se localizam distribuídos principalmente sobre o anel aromático e sobre os oxigênios do grupo sulfônico (-SO₃H). Baseando-se nestes dados, sugere-se que uma possível interação do ADBS com outra espécie, como a molécula de água, ocorrerá na região do grupo sulfônico.

Figura 5.2 – Representação da geometria otimizada e dos orbitais de fronteira do ADBS.



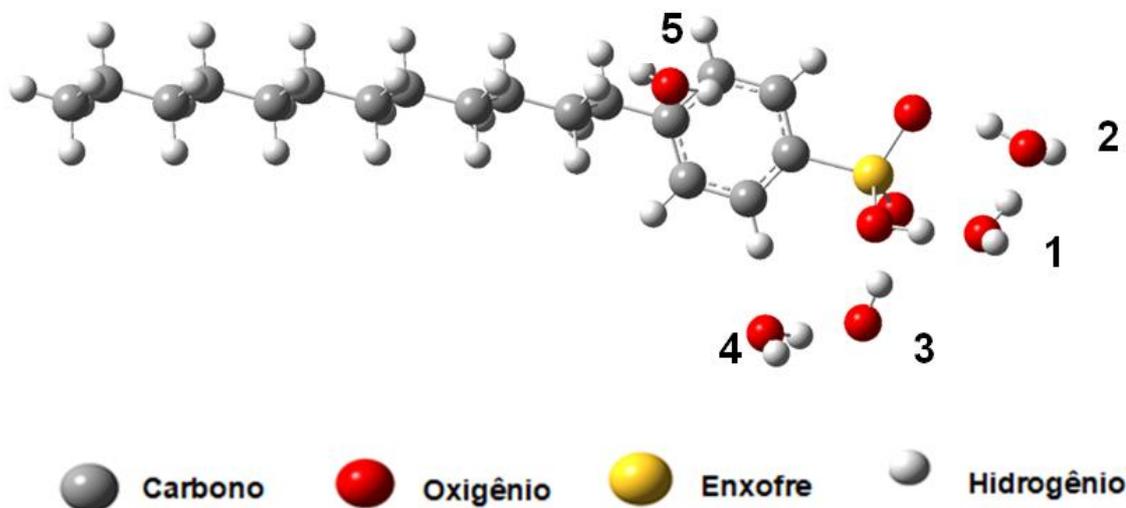
Fonte: O autor

A dissolução do ADBS em água e sua ionização foi avaliada, seguindo o procedimento experimental, representado nas equações químicas 5.1 e 5.2:



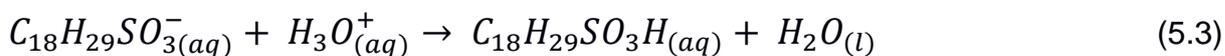
Baseado nos resultados de geometrias e orbitais de fronteira das estruturas do ADBS, do hidrônio e da água, foram construídos os *inputs* com as interações entre a estrutura do ADBS e das n moléculas de água, sendo $n = 1, 2, 3, 4$ e 5 , como apresentadas na Figura 5.3. As moléculas de água foram posicionadas de forma que houvesse interação HOMO-LUMO entre as estruturas. A carga da interação foi equivalente à soma das cargas das estruturas mais estáveis, nesse caso 0 (zero), e as geometrias foram otimizadas com as multiplicidades singleto e tripleto.

Figura 5.3 – Representação das geometrias dos *inputs* de interação entre a estrutura do ADBS e das moléculas de água.



Fonte: O autor

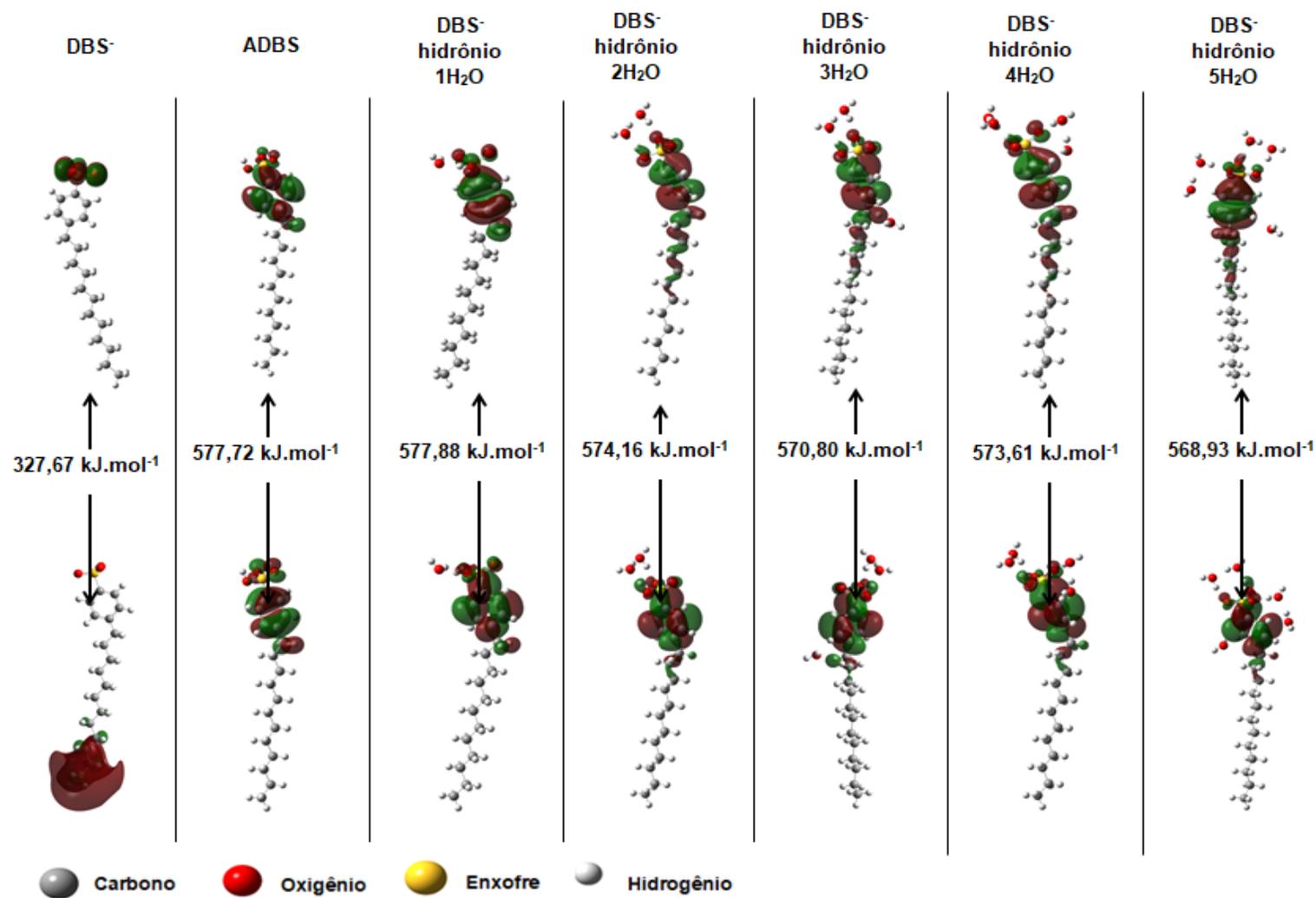
Ainda com objetivo de avaliar a possível ionização do ADBS, foi simulada a reação no sentido inverso, uma vez que a modelagem não garante que os *clusters* otimizados com as estruturas dos reagentes formem os produtos devido a possível barreira de potencial existente. Esta reação está representada na equação 5.3.



Foram utilizadas as geometrias iniciais das interações entre a estrutura do ADBS e das águas, nas quais transferiu-se manualmente o hidrogênio do ADBS para a molécula de água na posição 1, obtendo-se assim a interação entre as estruturas do ânion DBS⁻ e do hidrônio.

As geometrias e orbitais de fronteira: da estrutura do DBS⁻; do ADBS; e dos *clusters* contendo o DBS⁻, o hidrônio e as moléculas de água após a otimização, estão representadas na Figura 5.4, assim como os valores dos “*gaps*” de energia. As geometrias apresentadas referem-se aos *clusters* que apresentaram menor energia em relação à multiplicidade, neste caso a singlete. As geometrias das interações entre o DBS⁻, o hidrônio e as águas convergiram para a formação do ADBS em meio aquoso. As distâncias entre as estruturas *clusters* foram comparadas com as geometrias obtidas nos *clusters* otimizados contendo o ADBS e as moléculas de água e as diferenças não foram significantes.

Figura 5.4 – Representação das geometrias resultantes, orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo) e “gaps” de energia, obtidos para as estruturas do DBS⁻, do ADBS e das interações entre as estruturas do DBS⁻, do hidrônio e das moléculas de água



Fonte: O autor

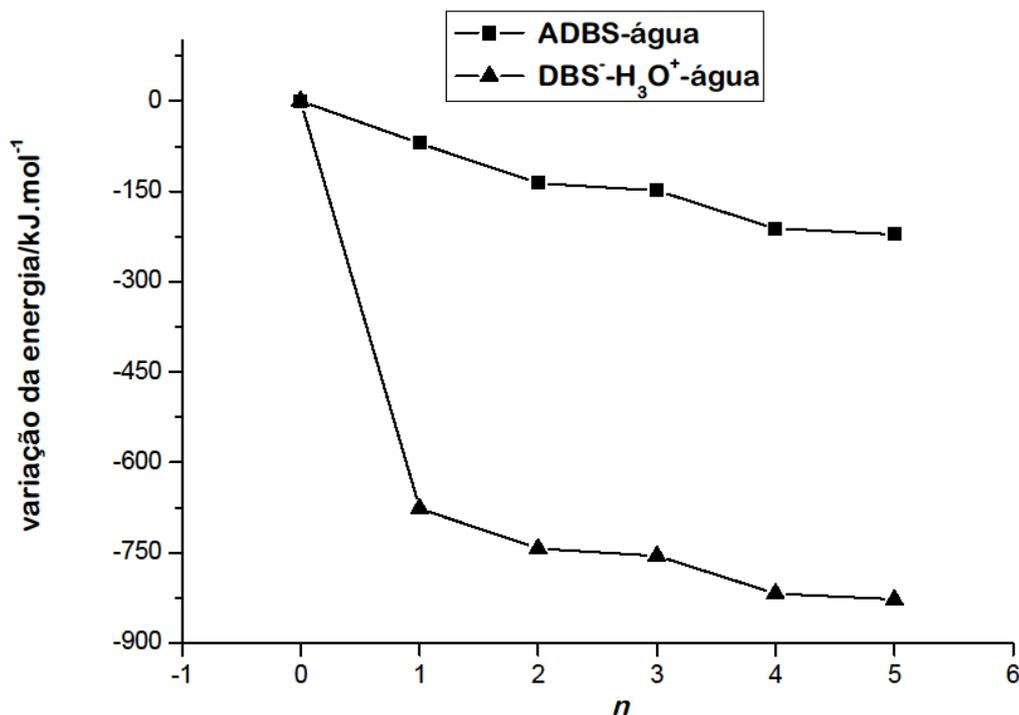
O orbital HOMO, na estrutura do DBS⁻, localiza-se sobre o grupo sulfônico. No ADBS, este orbital se desloca parcialmente para o anel aromático e, nas interações que convergiram para a formação do ADBS e da água, se estende para o grupo alquila à medida que se adiciona moléculas de água. O orbital LUMO se localiza sobre a metila presente numa das extremidades do grupo alquila na estrutura do DBS⁻. No ADBS e nas interações que convergiram para a formação do ADBS e da água, o LUMO se desloca para o anel e para o grupo sulfônico. O “*gap*” de energia na estrutura do ânion DBS⁻ é inferior ao da estrutura do ADBS, respectivamente 327,67 e 577,72 kJ mol⁻¹, indicando que a estrutura do ADBS é mais estável. Os “*gaps*” entre as interações com diferentes quantidades de água apresentam valores na faixa de 568,93 a 577,88 kJ mol⁻¹, sugerindo que o processo de solvatação mantém a estabilidade do ADBS em relação à forma ionizada, DBS⁻.

Os resultados das variações de energia das interações ADBS-H₂O e DBS⁻-H₂O/H₃O⁺ estão apresentados na Figura 5.5, os quais referem-se às interações apresentadas na Figura 5.4 e foram calculadas segundo as equações 5.5 e 5.6, em que *n* representa o número de moléculas de água. Nas interações nas quais está presente o hidrônio, este substitui uma molécula de água. Os valores de variação de energia obtidos foram -70,12, -136,00, -148,94, -211,53 e -221,43 kJ mol⁻¹, para o sistema ADBS-H₂O, e -678,45, -743,00, -755,27, -817,86 e -827,76 kJ mol⁻¹, para DBS⁻-H₂O/H₃O⁺. Ou seja, todos negativos em relação à estrutura do ADBS isolada. Observa-se que as variações negativas foram maiores nas interações DBS⁻-H₂O/H₃O⁺. Isto ocorre devido a maior variação na posição dos átomos na interação DBS⁻-H₂O/H₃O⁺ em relação à interação ADBS-H₂O. Os dados indicam que a solubilização do ADBS em meio aquoso é favorável energeticamente, e são compatíveis com a observação experimental.

$$\Delta E(\text{ADBS}/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{ADBS}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{ADBS})) \quad (5.5)$$

$$\Delta E(\text{DBS}^-/\text{H}_3\text{O}^+/(n-1)\text{H}_2\text{O}) = E(\text{ADBS}/n\text{H}_2\text{O}) - ((n-1) \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{H}_3\text{O}^+) + E(\text{DBS}^-)) \quad (5.6)$$

Figura 5.5 – Gráfico de ΔE das interações entre as estruturas do ADBS e do DBS^- com n moléculas de água.



Fonte: O autor

Foi avaliada também a distribuição de cargas nas estruturas resultantes da interação $\text{DBS}^- \text{-H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$, cujos resultados são mostrados na Tabela 5.1. A primeira coluna indica as estruturas contidas no *cluster*, antes da otimização, e as colunas denominadas δ_{DBS^-}/e , $\delta_{n\text{H}_2\text{O}}/e$, e δ_{ADBS}/e representam, respectivamente, as cargas do DBS^- , das n moléculas de água e do ADBS reconstituídos nos *outputs*, em unidades de carga elementar. Os valores apresentam a soma das cargas dos átomos de cada estrutura presente nos *outputs*. Os campos nos quais os valores não aparecem indicam que a estrutura não estava presente no *output*. As cargas nas estruturas das moléculas de água e do ADBS, dispostas respectivamente nas colunas 2 e 4, apresentaram valores que convergem para a neutralidade do *cluster*. A convergência das estruturas dos íons DBS^- e hidrônio para a formação do ADBS com carga neutra indica que este é um ácido fraco, não ionizando-se com facilidade. Estes dados confirmam as avaliações anteriores e concordam com a afirmação de que o ADBS é um ácido relativamente fraco, $\text{pK}_a = +2,55$ e solúvel em água (MASSOUMI; AGHILIA; ENTEZAMIB, 2009).

Tabela 5.1 – Distribuição de cargas das estruturas nos *outputs* das interações entre ADBS e água e entre DBS⁻, hidrônio e água

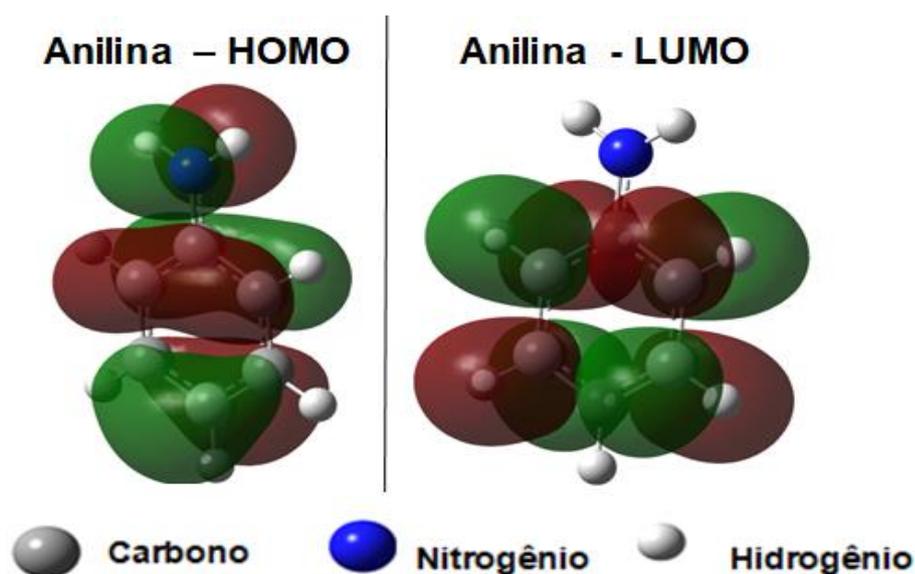
<i>Estruturas</i>	δ_{nH_2O}/e	δ_{DBS^-}/e	δ_{ADBS}/e
DBS ⁻	-----	-1,000	-----
DBS ⁻ + H ₃ O ⁺	0,008	-----	-0,008
DBS ⁻ + 1H ₂ O + H ₃ O ⁺	0,015	-----	-0,015
DBS ⁻ + 2H ₂ O + H ₃ O ⁺	-0,013	-----	0,013
DBS ⁻ + 3H ₂ O + H ₃ O ⁺	0,004	-----	-0,004
DBS ⁻ + 4H ₂ O + H ₃ O ⁺	-0,012	-----	0,012

Fonte: O autor

5.1.3 Dissolução e ionização da anilina

A geometria da molécula da anilina, otimizada com multiplicidade singleto e carga zero, e seus orbitais HOMO e LUMO estão representados na Figura 5.6. O LUMO se localiza sobre o anel aromático, conseqüentemente, esta é a região que atuará como eletrófilo. Observa-se que o orbital HOMO está localizado por toda a estrutura molecular. Entretanto, como há sobreposição dos orbitais HOMO-LUMO na região do anel o grupo amina atuará preferencialmente como nucleófilo.

Figura 5.6 – Representação da geometria otimizada e dos orbitais de fronteira da anilina.



Fonte: O autor

O mecanismo de síntese da PANi, independente do agente oxidante e do ácido utilizado, aponta para a ionização da anilina na presença de ácido em meio aquoso (ARMES; MILLER, 1998). Baseado nestes dados, nesta etapa, avaliou-se a dissolução da anilina, representada na equação química 5.7, e sua ionização em meio ácido, formando o *anilinium*, representada na Figura 5.7.

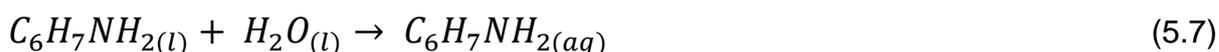
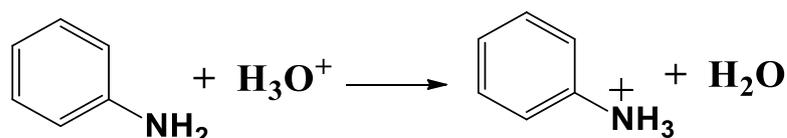


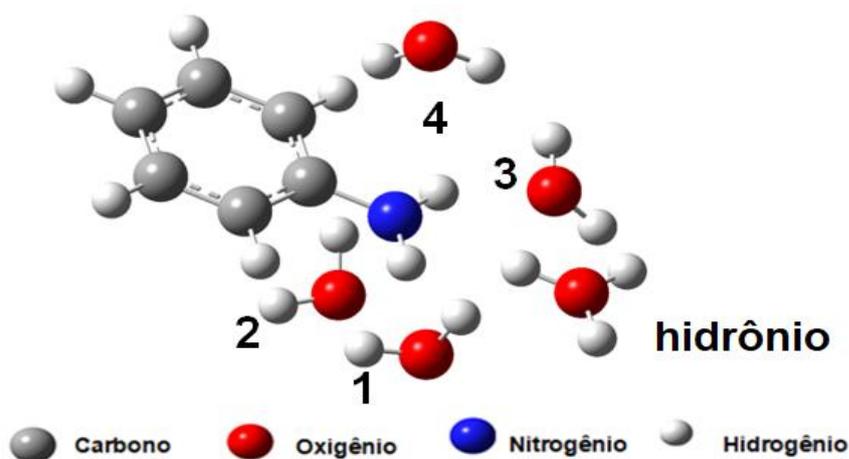
Figura 5.7 – Equação química de formação do *anilinium*.



Fonte: Adaptada. (STEJSKAL; SAPURINA; TRCHOVÁ, 2010).

Os *inputs* da interação entre as estruturas do hidrônio e das moléculas de anilina e das águas, representados na Figura 5.8, foram construídos de modo que o HOMO da anilina ficasse voltado para a região de LUMO do hidrônio e das moléculas de água. Os *inputs* foram construídos simulando a interação entre a anilina, o hidrônio e n moléculas de água, com n variando de 0 a 4, anilina- H_2O/H_3O^+ . A carga da interação foi equivalente à soma das cargas das estruturas mais estáveis, nesse caso, +1 (um positivo), e os *clusters* foram otimizados com as multiplicidades singleto e tripleto.

Figura 5.8 – Representação das geometrias dos inputs de interação entre a estrutura das moléculas de anilina, do hidrônio e das águas.

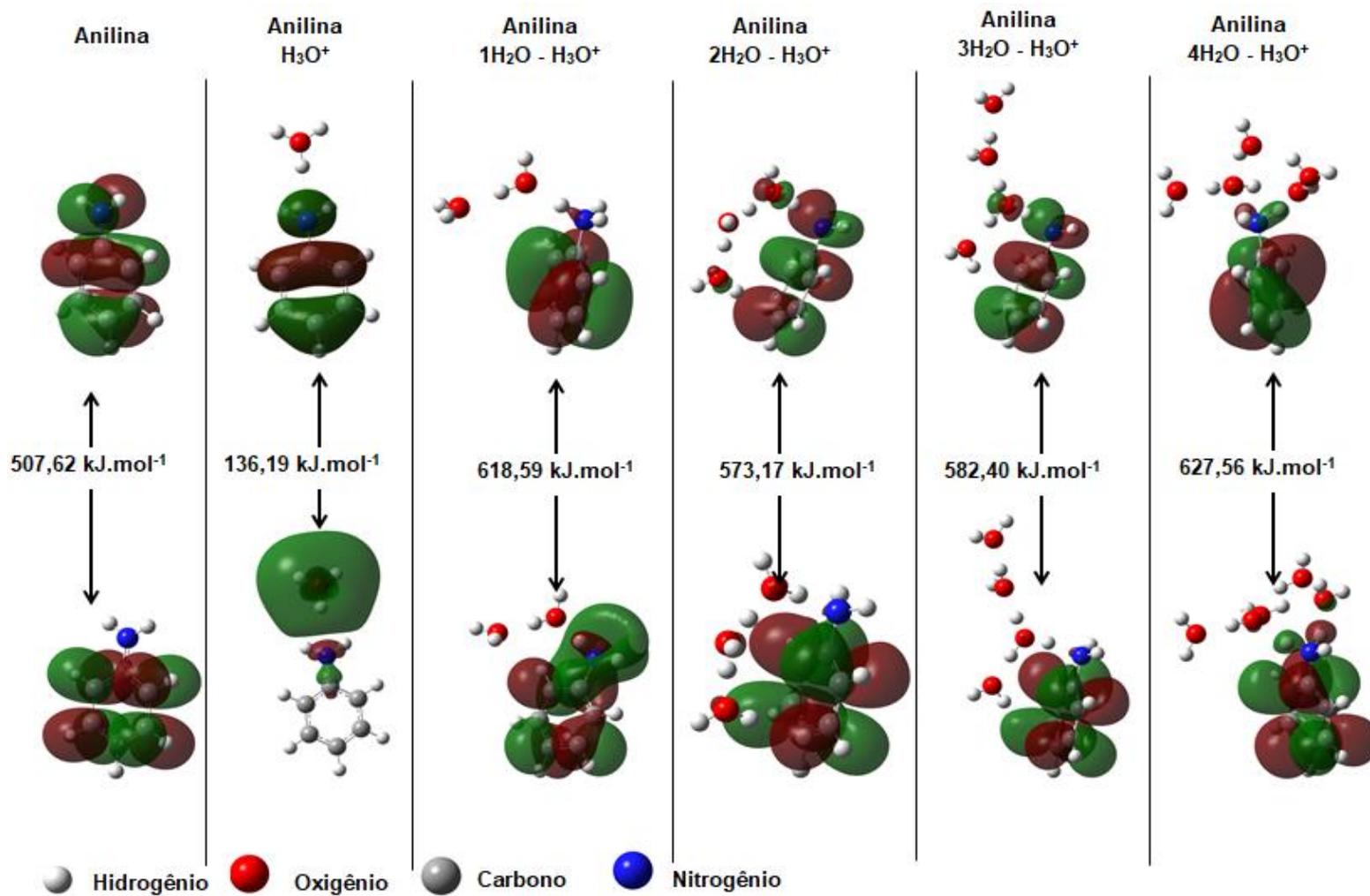


Fonte: O autor

Estão representadas, na Figura 5.9, as geometrias otimizadas e orbitais de fronteira do sistema anilina- H_2O/H_3O^+ . São mostradas as geometrias com menor

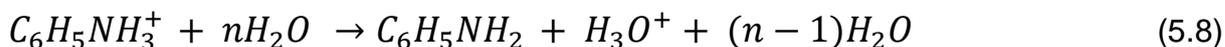
energia e multiplicidade singleto. Observa-se que o “*gap*” de energia da interação entre as estruturas da anilina e do hidrônio é menor que o “*gap*” da anilina isolada, respectivamente, 136,19 e 507,62 kJ mol⁻¹. Esta apresentou valor de “*gap*” inferior aos das interações entre as estruturas da anilina, do hidrônio e das moléculas de água. O orbital HOMO se localiza na estrutura da anilina, enquanto o LUMO se localiza na estrutura do hidrônio. Nas geometrias das interações anilina-H₂O/H₃O⁺, as que continham nos *inputs* 1 e 4 moléculas de água, houve a transferência de um hidrogênio do hidrônio para a anilina formando o *anilinium* e mais uma molécula de água. Essas interações apresentaram maior “*gap*” de energia, respectivamente 618,59 e 627,56 kJ mol⁻¹, em comparação com os “*gaps*” de 573,17, 582,40 e kJ mol⁻¹ das interações que continham 2 e 3 moléculas de água. Ao se avaliar a distância de interação entre o hidrogênio do hidrônio mais próximo da estrutura da anilina em cada *cluster* (d_{HA}), obteve-se que o maior valor, 1,70 Å, corresponde à interação anilina-H₂O/H₃O⁺ com $n = 2$, e o menor valor, 1,07 Å, à interação com $n = 4$. Isto indica que a formação do *anilinium* está associada ao aumento no “*gap*” de energia e consequente estabilização do sistema. Os orbitais HOMO nas interações com $n = 2$ e 3, se formaram entre a estrutura da anilina e do hidrogênio proveniente do hidrônio e entre este e o restante da estrutura do hidrônio, enquanto o LUMO se formou no anel aromático da anilina. Nos *clusters* com $n = 1$ e 4, nos quais houve transferência do hidrogênio do hidrônio para a anilina, os orbitais HOMO e LUMO se localizam na estrutura do *anilinium* formado.

Figura 5.9 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo): da estrutura da anilina; e das estruturas resultantes no estudo das interações entre as estruturas da anilina, do hidrônio e das moléculas de água.



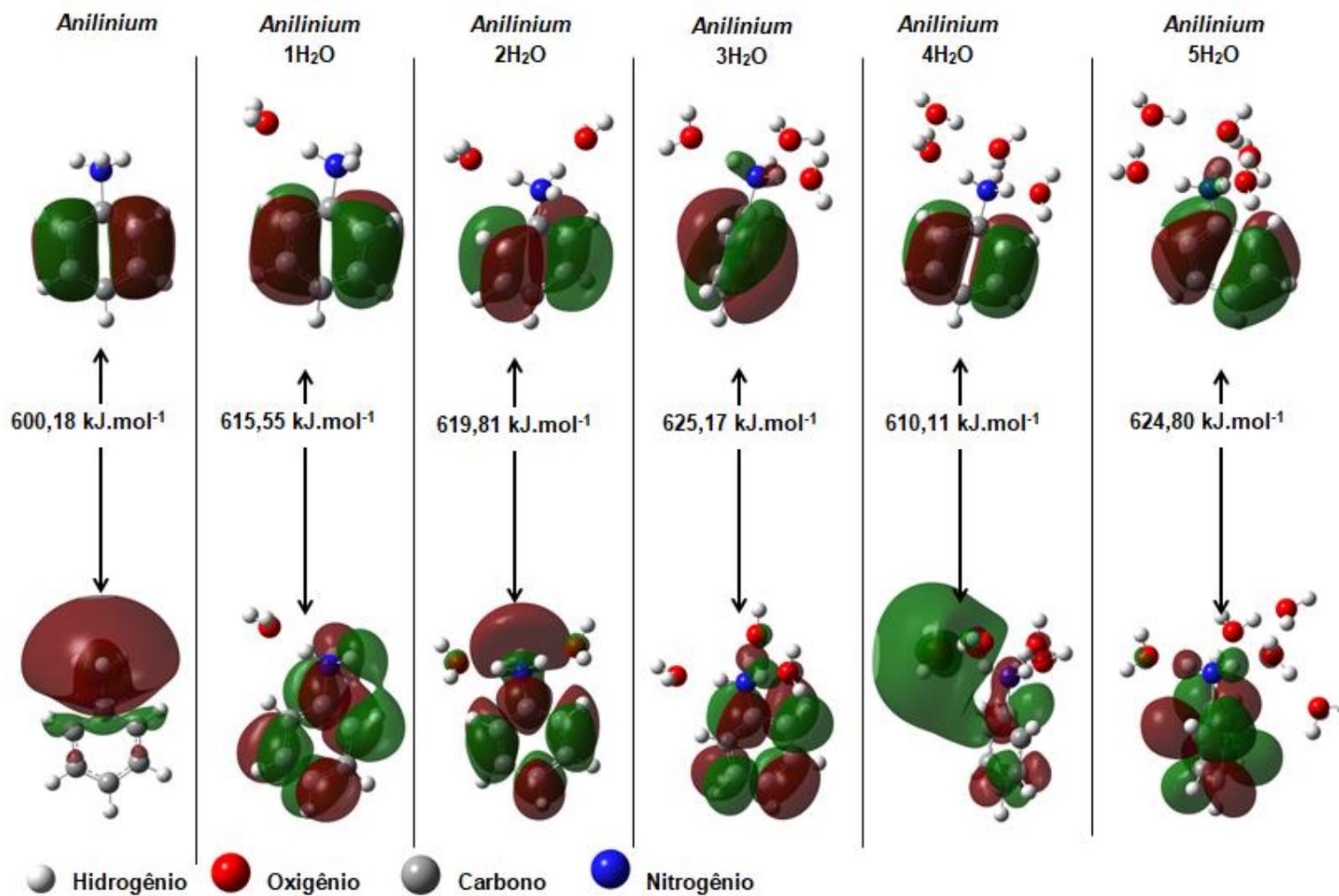
Fonte: O autor

Dada a situação que nem todos os *clusters* convergiram para a formação do *anilinium*, foi feita a análise das geometrias e orbitais de fronteira da reação no sentido inverso, representada na equação 5.8. As geometrias foram obtidas transferindo-se manualmente um hidrogênio do hidrônio para a anilina nos *inputs* das interações, os quais foram otimizados e os resultados de menor energia e multiplicidade singleto estão apresentados na Figura 5.10. Nas interações entre as estruturas do *anilinium* e das águas observou-se que não houve mudança na configuração das estruturas. Os “*gaps*” de energia apresentaram valores na faixa de 610,11 a 625,17 kJ mol⁻¹, mais próximos dos valores observados nas interações anilina-H₂O/H₃O⁺ que convergiram para a formação do *anilinium*, Figura 5.9, e maiores que o da estrutura isolada, que apresentou “*gap*” igual a 600,18 kJ mol⁻¹.



Comparando as geometrias resultantes nas Figuras 5.9 e 5.10, percebe-se que existe a tendência de formação do *anilinium* ao se solubilizar anilina em meio ácido. Os dados obtidos pela análise da localização dos orbitais de fronteira e os “*gaps*” de energia indicam que os *clusters* constituídos pelo *anilinium* e pelas moléculas de água possuem maior estabilidade que os seus precursores.

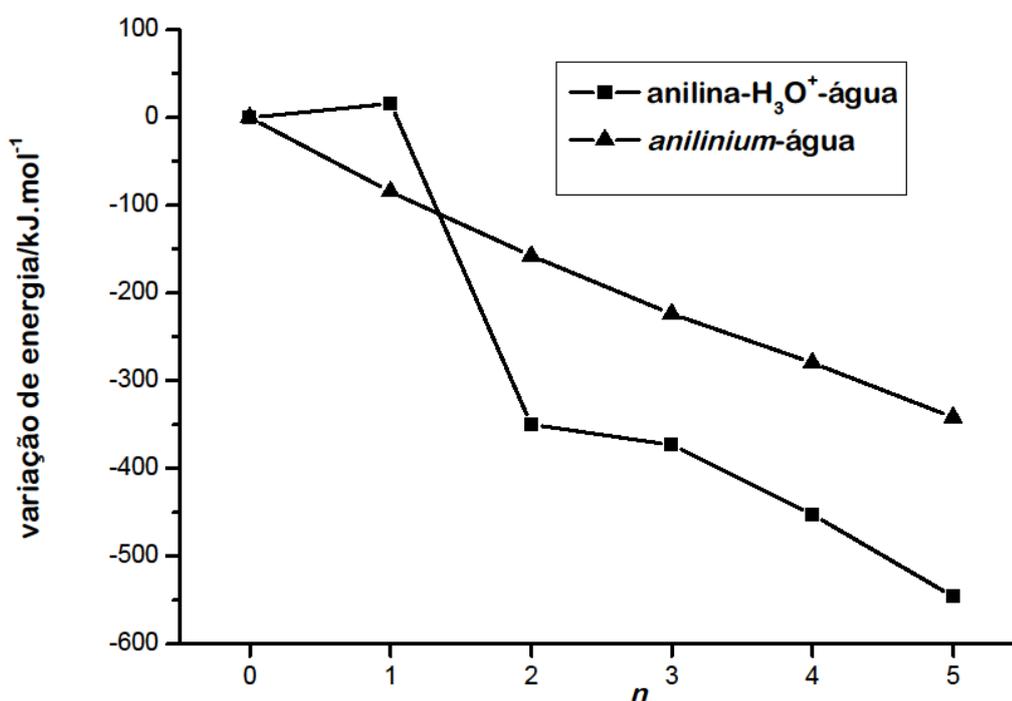
Figura 5.10 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo) das interações entre as estruturas do *anilinium* e das moléculas de água.



Fonte: O autor

Os resultados das variações de energia nas interações entre as estruturas da anilina, do hidrônio e das águas e nas interações entre as estruturas do *anilinium* e das águas estão apresentadas na Figura 5.11, os quais referem-se às interações apresentadas nas Figuras 5.9 e 5.10 e foram calculadas segundo as equações 5.9 e 5.10. Nas equações, n representa o número de moléculas de água nas interações, devendo-se substituir uma molécula de água por um hidrônio, quando este estiver presente.

Figura 5.11 – Gráfico da relação entre ΔE das interações: entre as estruturas da anilina, do hidrônio e das águas; e entre as estruturas do *anilinium* e das águas, e o número de moléculas de água.



Fonte: O autor

$$\Delta E_A(\text{anilinium}/n\text{H}_2\text{O}) = \Delta E^f(\text{anilinium}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times \Delta E^f(\text{H}_2\text{O}) + \Delta E^f(\text{anilinium})) \quad (5.9)$$

$$\Delta E(\text{anilina}/\text{H}_3\text{O}^+/(n-1)\text{H}_2\text{O}) = E(\text{anilina}/\text{H}_3\text{O}^+/(n-1)\text{H}_2\text{O}) - ((n-1) \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{H}_3\text{O}^+) + E(\text{anilina})) \quad (5.10)$$

As variações de energia nas interações entre as estruturas do *anilinium* e das águas foram de -84,60, -157,63, -223,58, -279,65 e -342,17 kJ mol⁻¹, em relação à estrutura isolada, observando-se diminuição da ΔE . A variação de energia na interação entre as estruturas da anilina e do hidrônio em relação à anilina isolada foi de +15,82, indicando uma situação instável. Observa-se variação de energia negativa na interação entre as estruturas da anilina, do hidrônio e uma molécula de

água, $-349,94 \text{ kJ mol}^{-1}$, em relação à estrutura da anilina isolada, na qual houve a transferência de um hidrogênio do hidrônio para a anilina. Obteve-se uma atenuação da variação de energia nas interações anilina- $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ com $n = 2$, o que deve estar associado ao fato de que não houve transferência do hidrogênio do hidrônio para a anilina. Estes dados indicam que o processo de formação do *anilinium* em meio ácido é energeticamente favorável.

Também foram analisadas as cargas nas estruturas formadas nos sistemas anilina- $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ e *anilinium*- H_2O com o intuito de avaliar se houve a ionização, os resultados estão dispostos na Tabela 5.2. As colunas representadas por $\delta_{\text{anilina}}/e$, $\delta_{n\text{H}_2\text{O}}/e$, $\delta_{\text{H}_3\text{O}^+}/e$ e $\delta_{\text{anilinium}}/e$ apresentam os valores das cargas, nas respectivas estruturas obtidas nas interações. As colunas 6 e 7, representadas por $\delta_{n\text{H}_2\text{O}}/e$ e $\delta_{\text{anilinium}}/e$ apresentam, respectivamente, os valores das cargas nas estruturas do *anilinium* e das $n + 1$ águas (sendo n o número de moléculas de água nos outputs da interação anilina- $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{O}^+$), em unidades de carga elementar e ($1e = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$). Os campos vazios indicam que a estrutura relacionada à coluna não está presente no *output* analisado.

Tabela 5.2 – Distribuição de cargas das estruturas nos *outputs* das interações entre anilina, hidrônio e água (lado direito) e das interações entre o *anilinium* e água (lado esquerdo).

$n + 1$	$\delta_{\text{anilina}}/e$	$\delta_{n\text{H}_2\text{O}}/e$	$\delta_{\text{H}_3\text{O}^+}/e$	$\delta_{\text{anilinium}}/e$	$\delta_{\text{anilinium}}/e$	$\delta_{n\text{H}_2\text{O}}/e$
0	0,000	-----	-----	-----	1,000	-----
1	0,021	-----	0,979	-----	0,991	0,009
2	-----	0,022	-----	0,978	1,001	-0,001
3	-0,064	0,174	0,890	-----	1,022	-0,022
4	-0,058	0,060	0,998	-----	1,002	-0,002
5	-----	0,049	-----	0,951	1,005	-0,005

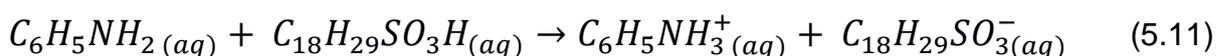
Fonte: O autor

Nas interações entre a anilina- $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{O}^+$ com $n = 1$ e 4, nas quais houve a formação do *anilinium*, a carga deste converge para +1e. Nas demais interações, a carga da anilina apresentou valores que convergem para a neutralidade da estrutura e a carga do hidrônio, para +1e. Nas interações entre o *anilinium*- H_2O , as cargas na estrutura do *anilinium* apresentaram valores que convergem para +1e. Os dados indicam que, uma vez formado o *anilinium* no *cluster*, sua carga será +1e, sugerindo

que a anilina ioniza-se em meio aquoso na presença de ácido, como é descrito no trabalho de Stejskal, Sapurina e Trchová (2010).

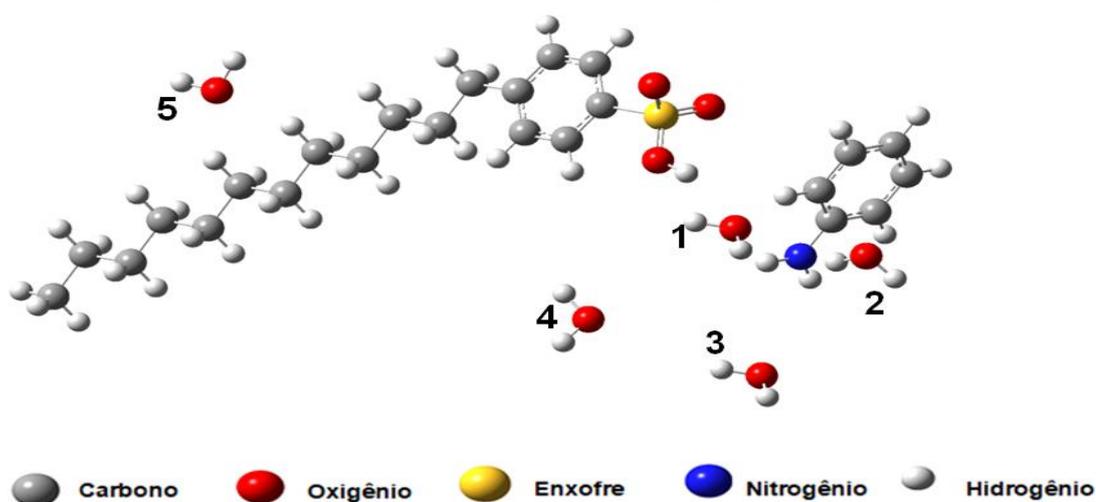
5.1.3 Formação do sal *anilinium*(DBS)

Nessa etapa foi avaliada a formação do sal *anilinium*(DBS), como mostrado na equação 5.11.



Os *inputs* da interação entre as estruturas do ADBS, da anilina e das n moléculas de água, sendo $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, foram construídos utilizando as geometrias do ADBS e da anilina otimizadas nas etapas anteriores, de forma que houvesse a interação entre as regiões do HOMO da estrutura do ADBS, com as regiões do LUMO das estruturas das águas e da anilina, e as posições das estruturas estão apresentadas na Figura 5.12. As moléculas de água foram posicionadas de forma a possibilitar a avaliação da influencia da interação do solvente em algumas regiões entre as estruturas. A carga da interação foi equivalente à soma das cargas das estruturas mais estáveis, nesse caso 0 (zero), e as otimizações foram realizadas com as multiplicidades singleto e tripleto.

Figura 5.12 – Representação das geometrias dos *inputs* de interação entre as estruturas da anilina, do ADBS e das moléculas de água



Fonte: O autor

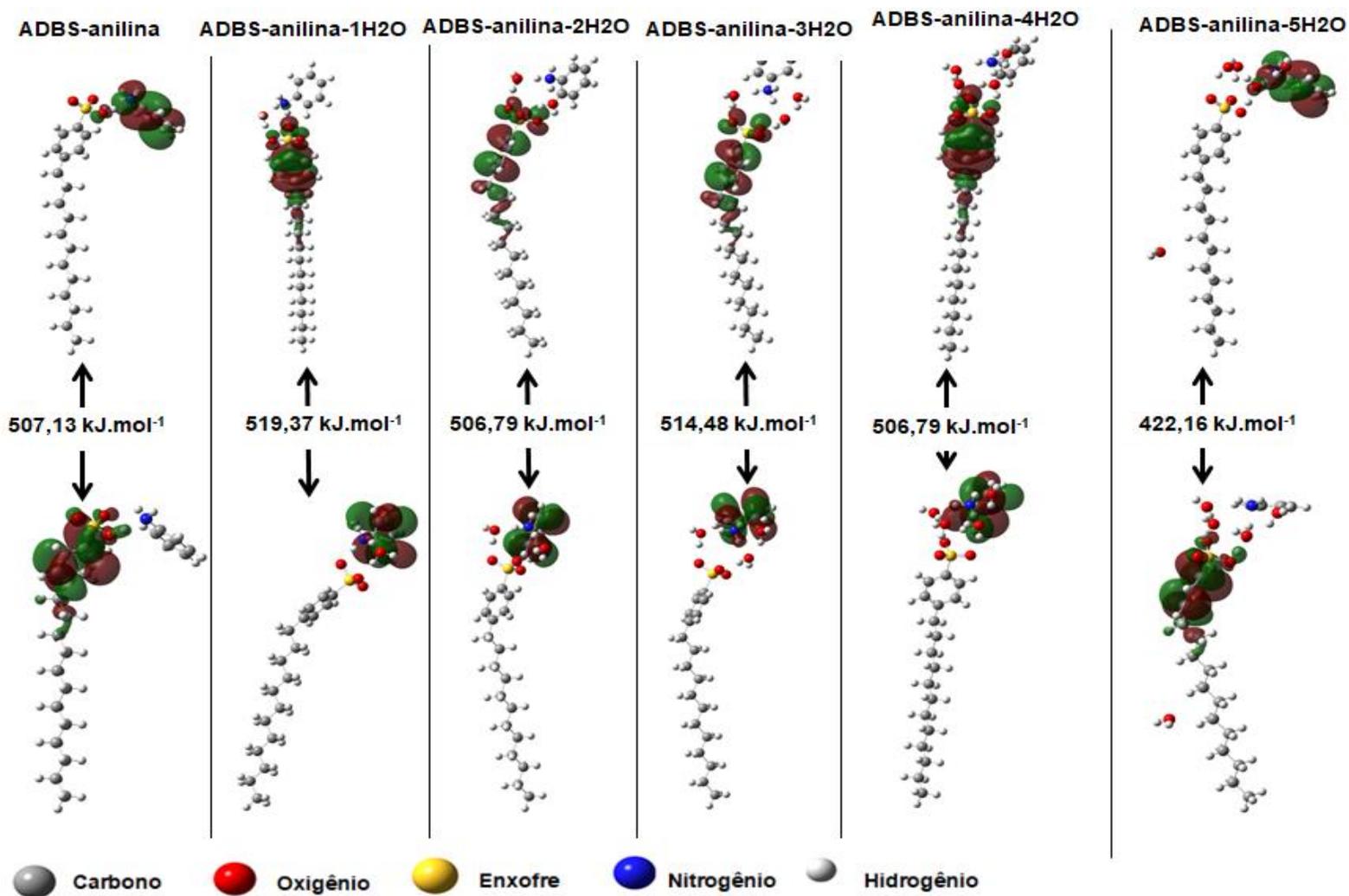
Na Figura 5.13 estão representadas as geometrias otimizadas e orbitais de fronteira das interações entre a anilina, o ADBS e as águas. As geometrias referem-se às interações que apresentaram menor energia em relação à

multiplicidade singleto. Observou-se que não houve mudança na configuração das estruturas apenas nas interações com 5 moléculas de água e anidro. Nas demais, houve a transferência de um hidrogênio do grupo sulfônico do ADBS para o grupo amino da anilina. As interações apresentaram “*gaps*” no intervalo de 506,79 a 519,37 kJ mol⁻¹, exceto a interação com 5 moléculas de água, que apresentou “*gap*” de energia de 422,16 kJ mol⁻¹. Este resultado pode estar associado à presença de uma molécula de água interagindo com o grupo alquila do ADBS, indicando que esta região é hidrofóbica. Os orbitais HOMO nas interações entre a anilina e o ADBS e as moléculas de água, $n = 0$ e 5, localizam-se principalmente na estrutura da anilina. Nas demais, os orbitais HOMO se localizam no grupo sulfônico e no anel aromático do DBS⁻, indicando que esta região concentra cargas negativas. Nas interações entre a anilina e o ADBS e as moléculas de água, $n = 0$ e 5, observou-se o padrão oposto para os orbitais LUMO. Estes localizam-se principalmente no grupo sulfônico e no anel aromático do ADBS. Nas demais, os orbitais LUMO se localizam na estrutura do *anilinium*, indicando que há uma concentração de cargas positivas, compatível com a formação do sal *anilinium*(DBS). A inversão da localização dos orbitais de fronteira indica mudanças nas características de reatividade, alternando a atuação das estruturas enquanto nucleófilo e eletrófilo.

Uma vez que não houve mudança na configuração em todas as interações, simulou-se a reação no sentido inverso, representada na equação 5.12. Para isto, foram construídos os *inputs* de interação entre o *anilinium*, o DBS⁻ e as águas. Essas geometrias foram obtidas transferindo-se manualmente um próton do ADBS para a estrutura do *anilinium* nos *inputs* da interação entre a anilina, o ADBS e as águas. Os *inputs* foram otimizados e os orbitais de fronteira foram calculados.



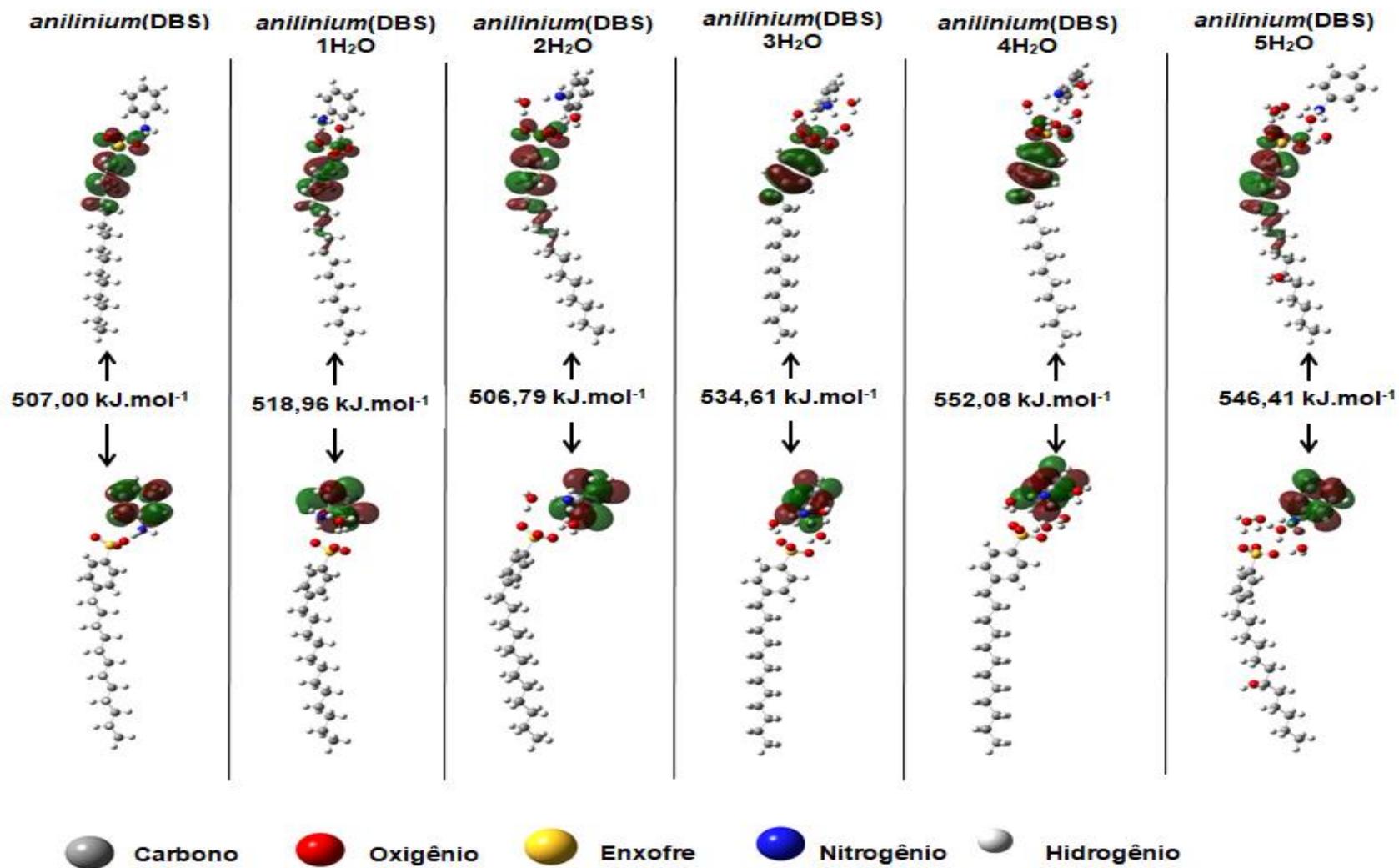
Figura 5.13 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo) da interação entre as estruturas do ADBS, da anilina e das moléculas de água.



Fonte: O autor

Os resultados das interações *anilinium*-DBS⁻H₂O estão apresentados na Figura 5.14. As geometrias referem-se às interações que apresentaram menor energia e multiplicidade singleto. As geometrias otimizadas e a localização dos orbitais de fronteira se assemelham a das interações entre a anilina e o ADBS nas quais houve a formação do *anilinium*(DBS), Figura 5.13. As interações entre o *anilinium*-DBS⁻-H₂O com $n = 3, 4$ e 5 , apresentaram “*gaps*” de energia maior em comparação as interações entre a anilina e o ADBS com as mesmas quantidades de água. Isto indica que a estrutura do sal é mais estável que a do ADBS e anilina não ionizados. No sistema *anilinium*-DBS⁻H₂O, foram obtidos valores de “*gap*” de energia que variam em função da região onde a molécula de água interage, apresentando decréscimo no valor do “*gap*” em um dos oxigênios do grupo sulfônico e no grupo alquila. Este decréscimo está relacionado com a estabilidade da conformação do *cluster*. Nas demais regiões de interação percebeu-se uma contribuição positiva no valor do “*gap*”. O decréscimo no “*gap*” de energia com a presença de uma molécula de água na região do grupo sulfônico sugere que a atuação nucleofílica do grupo é deslocada para a região do oxigênio que interage diretamente com o *anilinium*, fazendo com que a interação na região dos outros oxigênios seja reduzida. O decréscimo no “*gap*” na região do grupo alquila sugere que essa região é hidrofóbica. Estes resultados apontam para a formação das estruturas do *anilinium* e do DBS⁻, pois são as formas mais estáveis em meio aquoso.

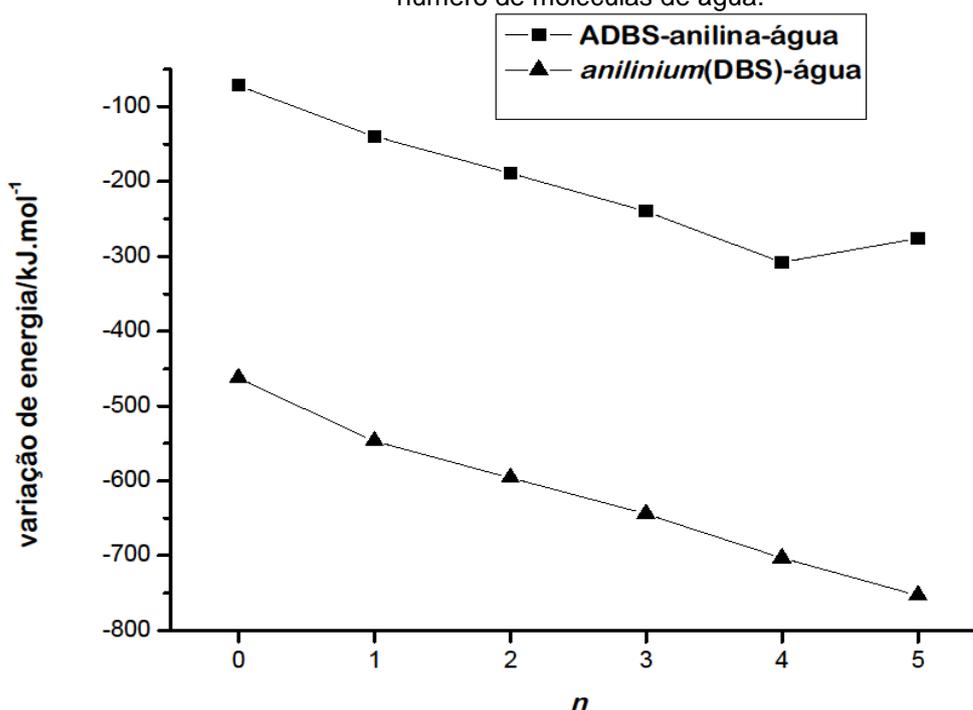
Figura 5.14 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo) da interação entre as estruturas do DBS⁻, do *anilinium* e das moléculas de água.



Fonte: O autor

Os resultados das variações de energia das interações entre as estruturas nos sistemas anilina-ADBS-H₂O e *anilinium*-DBS⁻-H₂O mostrados na Figura 5.15, os quais referem-se às interações apresentadas nas Figuras 5.13 e 5.14 e foram calculadas segundo as equações 5.13 e 5.14. Nas equações, *n* representa o número de moléculas de água, devendo-se substituir uma molécula de água por um hidrônio, quando este estiver presente.

Figura 5.15 – Gráfico da relação entre ΔE das interações anilina-hidrônio-água e *anilinium*-água e o número de moléculas de água.



Fonte: O autor

$$\Delta E(\text{anilinium}/\text{DBS}^-/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{anilinium}/\text{DBS}^-/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{anilinium}) + E(\text{DBS}^-)) \quad (5.13)$$

$$\Delta E_A(\text{anilina}/\text{ADBS}/n\text{H}_2\text{O}) = \Delta E^f(\text{anilina}/\text{ADBS}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times \Delta E^f(\text{H}_2\text{O}) + \Delta E^f(\text{ADBS}) + \Delta E^f(\text{anilina})) \quad (5.14)$$

As variações de energia das interações anilina-ADBS-H₂O foram de -139,37, -188,67, -239,79, -307,83 e -276,26 kJ mol⁻¹, em comparação às suas respectivas estruturas isoladas. Estas variações também foram maiores que a da interação anidra, de -71,70 kJ mol⁻¹. Verificou-se que estes valores se intensificam com a adição de moléculas de água no *cluster*, exceto para a interação com cinco moléculas de água. A variação de energia positiva entre os *clusters* das interações anilina-ADBS-H₂O, com 4 e 5 moléculas de água, está associada à não transferência do hidrogênio do ADBS para a anilina. Nas demais interações a variação de energia foi negativa, indicando que a anilina e o ADBS interagem

espontaneamente formando o sal *anilinium*(DBS). As variações de energia para o sistema *anilinium*-DBS⁻-H₂O foram de -546,70, -595,93, -643,78, -702,80 e -752,60 kJ mol⁻¹, em relação às respectivas estruturas isoladas, e em relação à interação anidra, de -462,71 kJ mol⁻¹. Estas variações são mais negativas que aquelas nas interações anilina-ADBS-H₂O. Estes dados indicam que a formação do *anilinium*(DBS) é favorecida em meio aquoso.

Foi avaliada também a distribuição de cargas nas estruturas resultantes nas interações anilina-ADBS-H₂O e *anilinium*-DBS⁻-H₂O. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.3 e os dados apresentados nas colunas 2, 3, 4, 5 e 6 e identificadas pelos símbolos $\delta_{\text{anilina}}/e$, $\delta_{n\text{H}_2\text{O}}/e$, δ_{ADBS}/e , $\delta_{\text{anilinium}}/e$ e δ_{DBS^-}/e representam as cargas nas respectivas estruturas em unidades de carga elementar e ($1e = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$). Os valores da parte superior da tabela referem-se ao sistema anilina-ADBS-H₂O, e da parte inferior, ao *anilinium*-DBS⁻-H₂O. Os campos nos quais não aparecem valores indicam que a estrutura não estava presente no *output* analisado. Nas estruturas em que houve a transferência de próton formando o *anilinium* e o DBS⁻ ($n = 1, 2, 3$ e 4 ; $n = 1, 2, 3, 4$ e 5) observou-se distribuição de carga positiva no *anilinium* e negativa no DBS⁻. A convergência da distribuição de cargas para $|1e|$ mostrou dependência em relação a presença de moléculas de água.

Tabela 5.3– Resultado da distribuição de cargas na interação entre a anilina, o ADBS e as n moléculas de água (superior), na interação entre os íons DBS⁻ e *anilinium* e as n moléculas de águas (inferior)

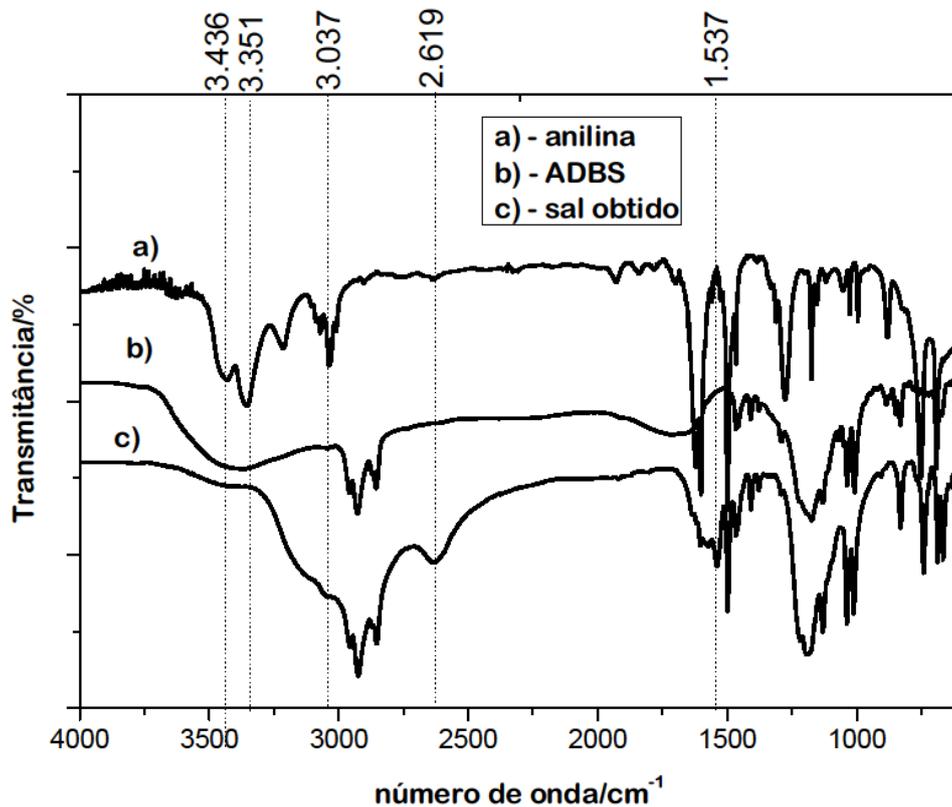
n	$\delta_{\text{anilina}}/e$	$\delta_{n\text{H}_2\text{O}}/e$	δ_{ADBS}/e	$\delta_{\text{anilinium}}/e$	δ_{DBS^-}/e
0	-0,029	----	0,029	----	----
1	----	0,010	----	0,878	-0,888
2	----	0,052	----	0,907	-0,959
3	----	-0,069	----	1,015	-0,946
4	----	-0,059	----	0,630	-0,571
5	-0,004	0,018	0,014	----	----
n	$\delta_{\text{anilina}}/e$	$\delta_{n\text{H}_2\text{O}}/e$	δ_{ADBS}/e	$\delta_{\text{anilinium}}/e$	δ_{DBS^-}/e
0	----	----	----	0,340	-0,340
1	----	0,012	----	0,884	-0,896
2	----	0,038	----	0,907	-0,945
3	----	0,056	----	0,914	-0,970
4	----	0,104	----	0,904	-1,008
5	----	0,105	----	0,857	-0,962

Os dados apresentados nesta etapa sugerem que as estruturas da anilina e do ADBS se ionizam quando solubilizadas em meio aquoso. Esta ionização conduz à formação do sal *anilinium*(DBS). Experimentalmente, observou-se que um sal branco gelatinoso se forma no meio reacional.

5.3.1.1 Resultados experimentais e modelagem molecular

Para a avaliação dos resultados da modelagem molecular, os espectros vibracionais na região do infravermelho médio do ADBS, da anilina, do sal branco gelatinoso foram obtidos experimentalmente. As absorções foram analisadas e comparadas com o objetivo de avaliar se o sal formado é o *anilinium*(DBS), como previsto pela modelagem molecular. Os resultados estão apresentados na Figura 5.16. As atribuições das absorções nos espectros estão apresentadas na Tabela 5.4.

Figura 5.16 – Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho médio: a) da anilina, b) do ADBS e c) do sal formado na dissolução da anilina e ADBS em meio aquoso.



Fonte: O autor

A banda em 3.375 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação O-H, aparece apenas no espectro do ADBS. Os picos em 3.428 e 3.351 cm^{-1} , atribuídos aos

estiramentos simétricos e assimétricos da ligação N-H no grupo -NH_2 , aparece apenas no espectro da anilina. A banda larga em torno de 3.116 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos do grupo -NH_3^+ , combinada com o pico em 1.537 cm^{-1} , associado à deformação angular deste grupo, são observados apenas no espectro do sal. Observa-se também que os picos referentes aos demais grupos na anilina e no ADBS também são observados no sal, indicando que houve mudança nas atribuições às ligações nestes espectros apenas nos grupos amino e sulfônico. Estes dados sugerem a formação do sal *anilinium*(DBS), como previsto pela modelagem molecular e em acordo com os trabalhos de Armes e Miller (1998), Araújo e De Paoli (2009) e Stejskal, Sapurina e Trchová (2010).

Tabela 5.4 – Atribuições das absorções dos espectros teórico e experimental do sal anilinium(DBS) e teórico da interação anilina-ADBS

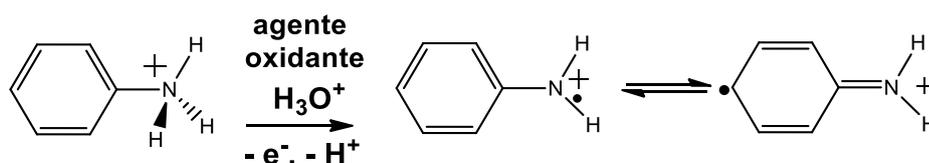
Espectro Experimental ADBS $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Espectro Experimental anilina $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Espectro Experimental Sal formado $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Atribuições
~3.375	-----	-----	Estiramento O-H
-----	~3.436, 3.351 e 3.211	-----	Estiramento simétrico da ligação N-H do grupo -NH_2
-----	-----	~3.116	Estiramento simétrico da ligação N-H do grupo -NH_3^+
-----	~3.030	~3.060	Estiramento simétrico C-H de anéis aromáticos
~2.958, 2.926 e 2.855	-----	~2.957, 2.925 e 2.852	Estiramento simétrico C-H dos grupos -CH_3 e $\text{-CH}_2\text{-}$
-----	~1.620, 1.601, 1.498 e 1.467	~1.498, 1.465	Deformação angular da ligação C=C em anéis aromáticos
-----	-----	~1.537	Deformação angular do grupo -NH_3^+
-----	~1.277	-----	Estiramentos C-N em aromáticos
~1.037 e 1.008	-----	~1.190, 1.039 e 1.012	Estiramento simétrico do SO_3 , estiramento S-Fenil e estiramento Fenil-alquila
-----	~753	~741	Deformação angular N-H de amina primária
-----	~692	~688	Deformação angular da ligação C-H de anel benzênico monossustituído
~849 e 832	-----	~830	Deformação angular da ligação C-H de anel benzênico 1,4-dissustituído

Fonte: (BARBOSA, 2007; ARAÚJO, 2005; ARAÚJO; DE PAOLI, 2009; ANWER; ANSARI; MOHAMMAD, 2013; BHADRA *et al*, 2014; DAVID *et al*, 2014).

5.1.5 Formação dos radicais anilina e *anilinium*

Uma vez formado o sal *anilinium*(DBS), a próxima etapa na formação da PANi é a oxidação do *anilinium* pelo persulfato de amônio (PSA). Nessa etapa, o agente oxidante atua retirando um próton e um elétron do *anilinium*, dando origem a um cátion-radical (KUMAR; SHARMA, 1998), representado na Figura 5.17.

Figura 5.17 – Equação química de oxidação do *anilinium*



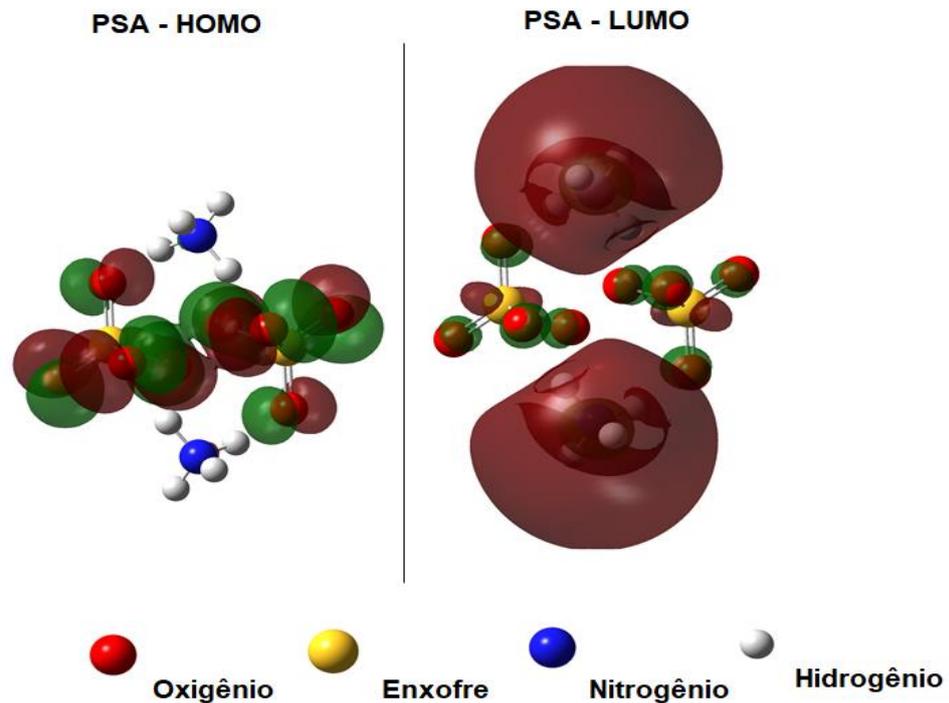
Fonte: Adaptada. (YAO et al., 2009).

5.1.5.1 Dissolução e redução do PSA

Dado que o agente oxidante utilizado na síntese da PANi foi o PSA, foi feito um estudo sobre suas propriedades oxidativas, avaliando-se: a variação de energia; mudanças na localização dos orbitais de fronteira; e variação dos “gaps” de energia. Utilizou-se as PSA isolado e ao interagir com moléculas de água, nas formas neutra e ao receber elétrons extras.

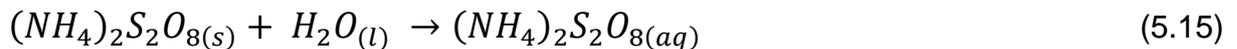
O primeiro passo foi a otimização da estrutura do PSA, assim como é descrito na literatura. A representação da geometria da estrutura, juntamente com os seus orbitais de fronteira, está apresentada na Figura 5.18. A ligação O-O (peróxido), cuja distância foi de 1,44 Å, não foi representada devido aos parâmetros de distancia de ligação do *software* no qual a estrutura foi gerada, uma vez que esta ligação é mais fraca e possui uma distância maior. O orbital HOMO se localiza nos oxigênios do persulfato, indicando que, preferencialmente, esta região atua como nucleófilo, enquanto o orbital LUMO se localiza principalmente na estrutura do amônio, indicando a atuação como eletrófilo.

Figura 5.18 – Representação da geometria e orbitais de fronteira da estrutura do PSA.



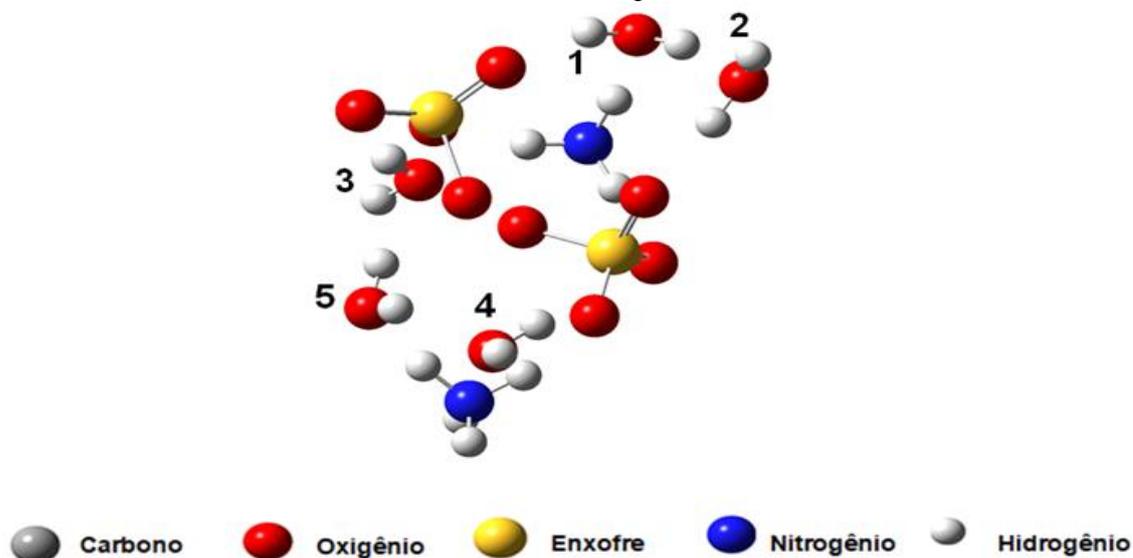
Fonte: O autor

Dado que, experimentalmente, o PSA é introduzido ao sistema após ser solubilizado em meio aquoso, processo representado na equação 5.15, foi feita a análise da interação do PSA com as moléculas de água.



Os *inputs* da interação entre as estruturas do PSA e das n moléculas de água, $n = 1, 2, 3, 4, 5$, foram construídos utilizando as geometrias das estruturas isoladas otimizadas, de forma que houvesse a interação entre as regiões do HOMO da estrutura do PSA com as regiões do LUMO das estruturas das águas, as posições das estruturas estão apresentadas na Figura 5.19. As cargas das interações foram equivalentes à soma das cargas das estruturas mais estáveis, nesse caso, 0 (zero). Os mesmos *inputs* foram otimizados com as cargas -1 (um negativo) e -2 (dois negativo) com o objetivo de avaliar a variação de energia, mudanças na localização dos orbitais de fronteira e variação nos valores dos “*gaps*” de energia nas interações à medida que ocorre a redução do PSA. As geometrias foram otimizadas variando o parâmetro multiplicidade em singleto, doubleto, tripleto e quarteto, ajustando-se as possibilidades de cada sistema.

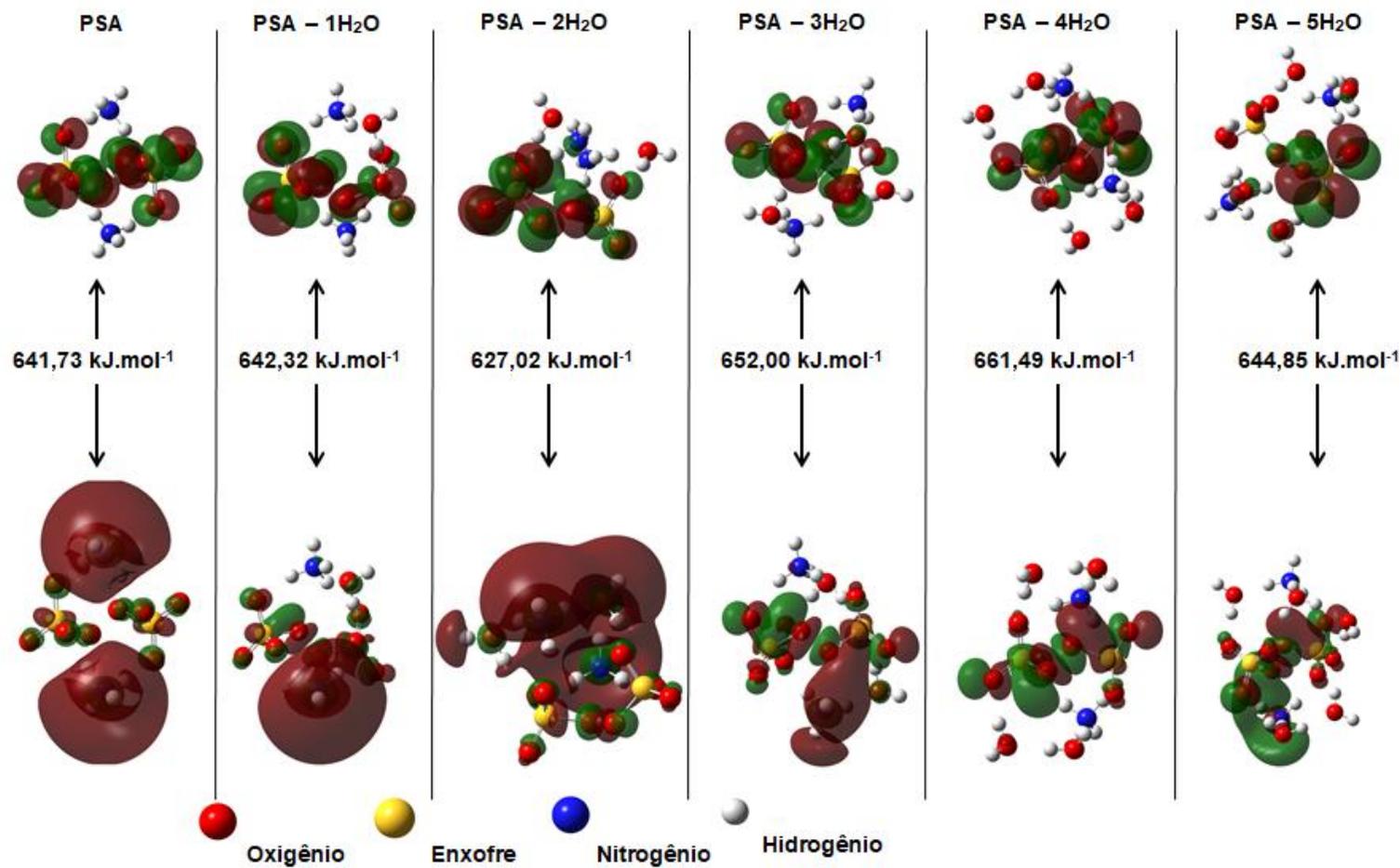
Figura 5.19 – Representação das geometrias dos *inputs* de interação entre a estrutura do PSA e das moléculas de água.



Fonte: O autor

As geometrias otimizadas e orbitais de fronteira das interações entre o PSA e as águas calculadas com carga 0 (zero) estão apresentadas na Figura 5.20 e referem-se às interações que apresentaram menor energia em relação à multiplicidade singleto. Observa-se que as estruturas do persulfato não mudam sua configuração após a otimização e a distância da ligação O-O (peróxido) apresentou valores no intervalo de 1,44039 Å a 1,44629 Å, com exceção do cluster com cinco moléculas de água, o qual apresentou a distância de 2,96401 Å. Os valores dos “*gaps*” de energia aumentam com a adição de moléculas de água, exceto nas interações com 2 e 5 moléculas de água. Os orbitais HOMO se localizam, principalmente, na região do persulfato. Os orbitais LUMO se localizam nos íons amônio no PSA isolado e, a medida que se adiciona água ao *cluster*, se desloca para o persulfato, exceto para a interação contendo cinco moléculas de água, no qual o LUMO foi deslocado para a região entre amônio e o persulfato. Os dados indicam que, dependendo da região na qual a molécula de água interage, altera-se a reatividade do *cluster*. Nos clusters em que foram observados maiores valores nos “*gaps*” de energia, os orbitais LUMO se localizaram principalmente na estrutura do persulfato, indicando que o PSA pode atuar como eletrófilo.

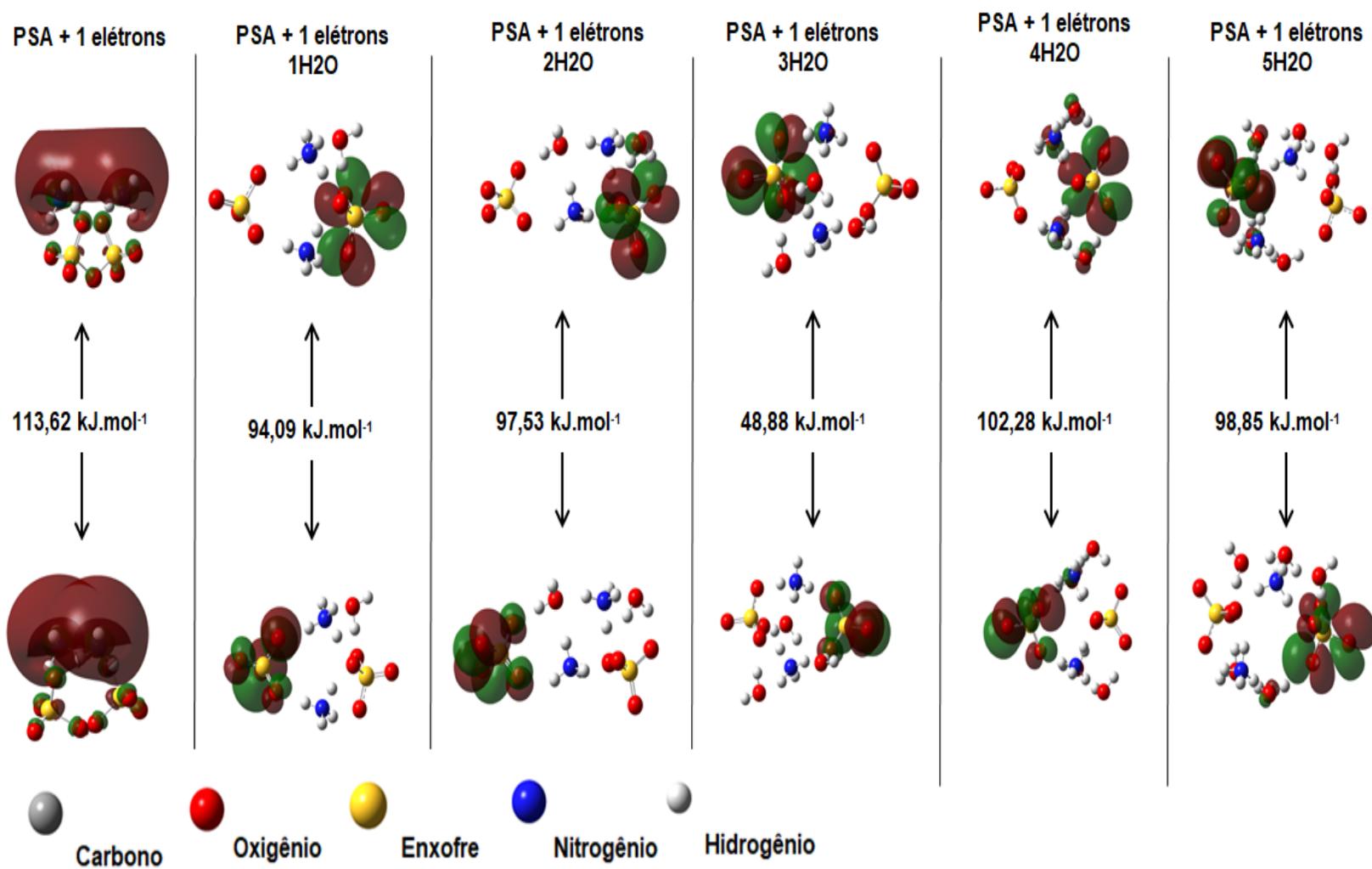
Figura 5.20 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo) da interação entre as estruturas do PSA e das moléculas de água



Fonte: O autor

Na Figura 5.21 são mostradas as geometrias otimizadas e orbitais de fronteira das interações entre o PSA e as águas ao receber 1 elétron, as quais referem-se às interações que apresentaram menor energia em relação à multiplicidade dubleto. Nestas interações, o *cluster* contendo apenas o PSA apresentou mudança na localização do orbital HOMO em relação à mesma estrutura otimizada com carga 0, Figura 5.20, passando a ocupar a região do amônio. Nas interações entre o PSA e as moléculas de água, ocorrem o rompimento da ligação O-O, no persulfato, e as novas estruturas se distanciaram. Foram analisadas as cargas nas estruturas obtidas na cisão do persulfato nos *clusters*. As cargas apresentaram valores de -0,98e e -1,80e, que convergem para -1e e -2e, indicando que uma delas incorporou o elétron e foi liberada como íon sulfato $SO_{4(aq)}^{2-}$, enquanto a outra foi liberada com carga -1, ou seja, na forma do radical sulfato. Os orbitais HOMO se localizam no íon sulfato, enquanto o orbital LUMO no radical sulfato. Os “gaps” de energia mostraram valores dependentes da região onde as moléculas de água interagem, variando entre 48 e 103 kJ mol⁻¹. Estes valores foram menores do que aqueles obtidos nas interações com carga zero, 627 e 662 kJ.mol⁻¹. Percebe-se também que os valores dos “gaps” das interações do PSA com as moléculas de água foram inferiores ao do PSA isolado. Estes dados são compatíveis com os experimentais, que indicam a presença de íons sulfato na meio onde ocorre a polimerização da anilina.

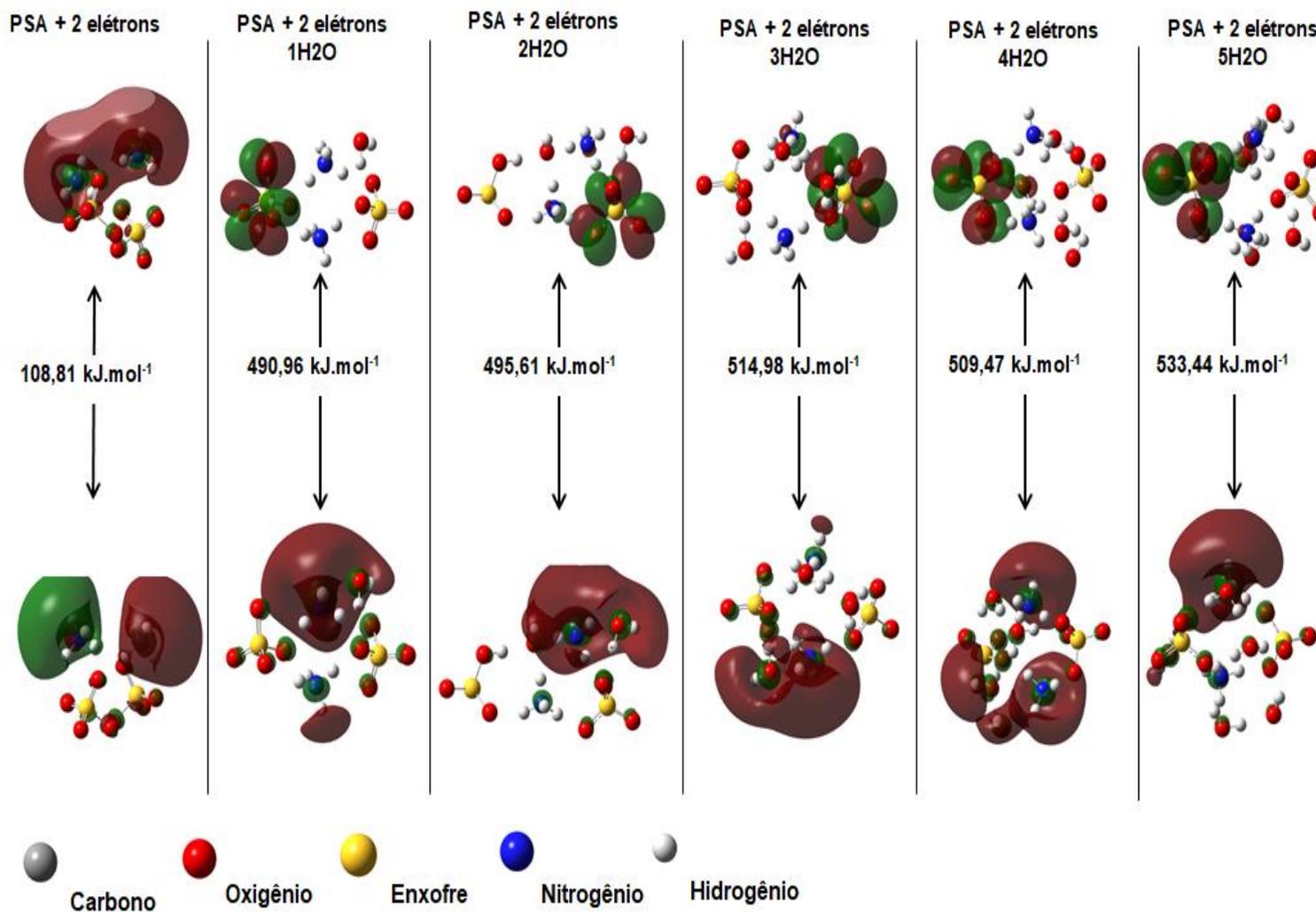
Figura 5.21 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo): da estrutura do PSA ao receber um elétron externo e da interação entre as estruturas do PSA e das moléculas de água ao receber um elétron externo



Fonte: O autor

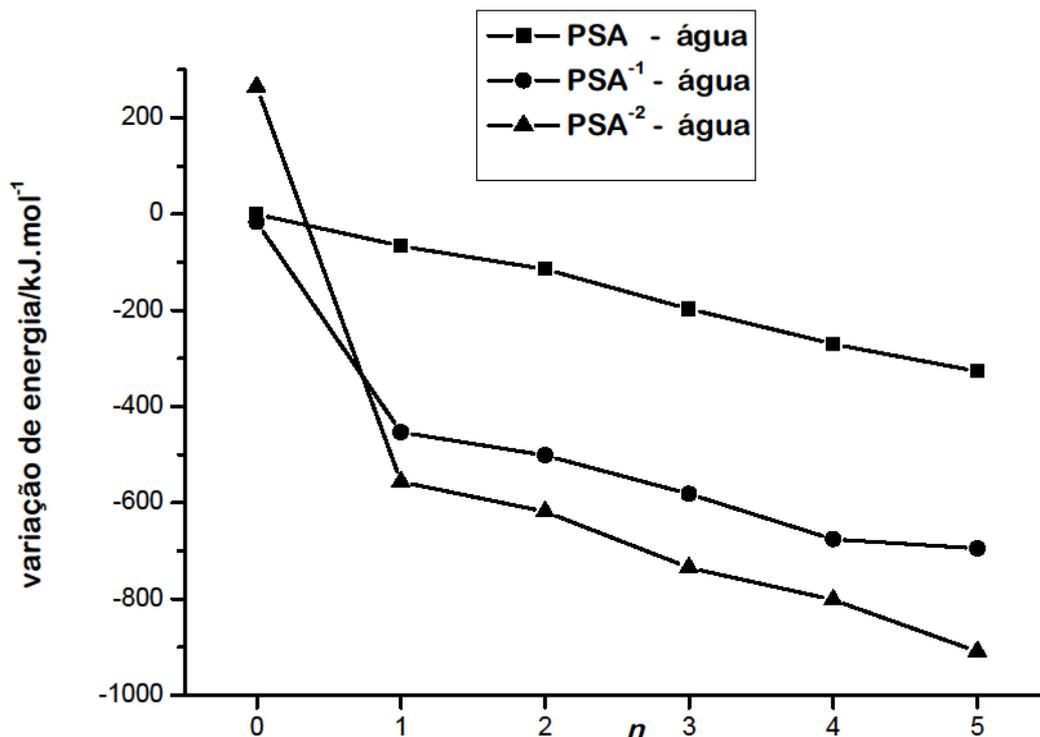
Na Figura 5.22 são mostradas as geometrias otimizadas e orbitais de fronteira da estrutura do PSA e das interações entre o PSA e as águas ao receber 2 elétrons, as quais referem-se às interações que apresentaram menor energia em relação à multiplicidade singleto. Percebeu-se que a ligação O-O foi rompida, gerando duas novas estruturas. Observou-se também uma nova distribuição dos orbitais LUMO em relação às interações otimizadas com a adição de 1 elétron, os quais se localizaram nos íons amônio. O “*gap*” de energia do PSA isolado apresentou valor menor em relação à mesma estrutura com carga 0. O “*gap*” das interações entre o PSA e as moléculas de água aumenta em relação às interações das mesmas estruturas com a adição de 1 elétron. No entanto, estes valores são inferiores se comparados aos das estruturas otimizadas com carga 0. Os dados indicam que, ao receber o segundo elétron, os *clusters* de interação entre o PSA e as águas tornam-se mais estáveis e as regiões nos produtos da cisão do persulfato passam a não atuar como eletrófilo. Também foram analisadas a distribuição das cargas nas estruturas resultantes, as quais apresentaram cargas nos valores de -1,89e e -1,80e, indicando convergência para -2, sugerindo que o persulfato ($S_2O_8^{2-}$) sofreu redução para íons sulfato ($2 SO_4^{2-}$).

Figura 5.22 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo): da estrutura do PSA ao receber dois elétrons e da interação entre as estruturas do PSA e das moléculas de água ao receber dois elétrons extras.



Os resultados das variações de energia nas interações entre a estrutura do PSA e das moléculas de água com cargas 0, -1 e -2, estão apresentados na Figura 5.23, os quais referem-se às interações apresentadas nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 e foram calculadas segundo as equações 5.16, 5.17 e 5.18, nas quais n representa o número de água nas interações.

Figura 5.23 – Gráfico de ΔE das interações entre as estruturas do PSA e das moléculas de água, com cargas 0, -1 e -2.



Fonte: O autor

$$\Delta E(\text{PSA}/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{PSA}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{PSA})) \quad (5.16)$$

$$\Delta E(\text{PSA}^{-1}/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{PSA}^{-1}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{PSA})) \quad (5.17)$$

$$\Delta E(\text{PSA}^{-2}/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{PSA}^{-2}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{PSA})) \quad (5.18)$$

As variações de energia das interações entre a estrutura do PSA e das águas, com carga 0, apresentam os valores -66,31, -114,71, -197,30, -269,60 e -326,70 kJ mol⁻¹. Percebe-se que a variação aumenta com a adição de água. Estes dados indicam que a dissolução do PSA em água é energeticamente favorável. As variações de energia das estruturas do PSA, com cargas -1 e -2, em relação ao PSA com carga 0 apresentaram valores, respectivamente, de -16,26 e 264,47 kJ mol⁻¹. Estes dados indicam que o PSA pode receber um elétron quando anidro. No

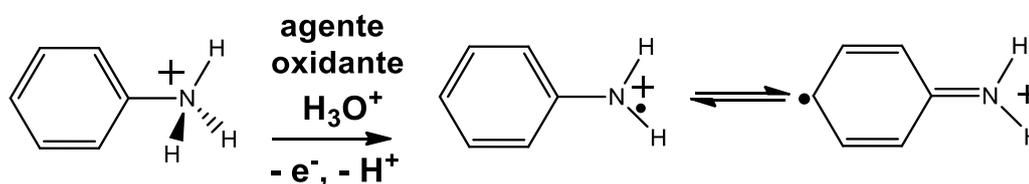
entanto, a variação de energia indica que a adição de um segundo elétron é energeticamente desfavorável. Nas interações com cargas -1 e -2, as variações de energia, (-452,92, -501,08, -582,05, -675,94 e -694,92 kJ mol⁻¹) e (-556,70, -618,46, -734,90, -801,79 e -909,15 kJ mol⁻¹), respectivamente, aumentam com a quantidade de água. Nos *clusters* com carga -2, as variações de energia são maiores do que aqueles com carga -1. Estes resultados mostraram que, em meio aquoso, ambas as situações são energeticamente favoráveis.

Os resultados mostram que, em um processo redox e em meio aquoso, o PSA atua como agente oxidante. O mecanismo envolve a abstração de um primeiro elétron pelo PSA, originando o ânion sulfato e o radical sulfato, mais reativo. Este radical abstrairá um segundo elétron, gerando outro ânion sulfato, mais estável. Os resultados teóricos estão de acordo com as observações experimentais.

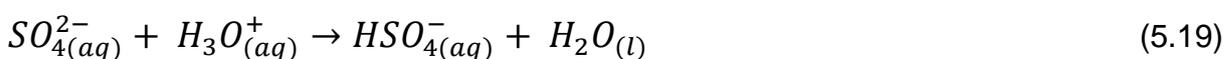
5.1.5.1.1 Formação do ânion bissulfato a partir da interação entre o ânion sulfato e o hidrônio em meio aquoso

No processo de polimerização, um próton é retirado do *anilinium*, conforme está representado na Figura 5.24. Uma vez que o processo ocorre na presença da água e do ânion sulfato, avaliou-se qual das estruturas se mostra mais favorável a receber esses prótons. Esta avaliação foi realizada a partir da análise da reação entre o ânion sulfato e o hidrônio em meio aquoso, representada pela equação 5.19, objetivando-se prever a estrutura mais provável a receber o próton.

Figura 5.24 – Equação química de oxidação do *anilinium*



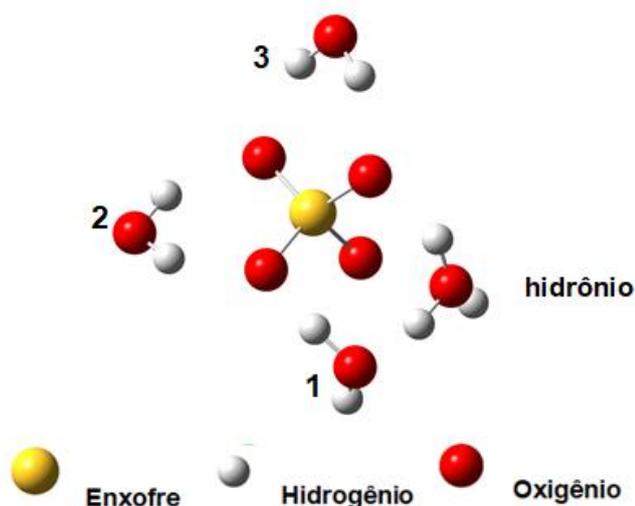
Fonte: Adaptada. (YAO et al., 2009).



Os *inputs* da interação entre as estruturas do íon sulfato, do hidrônio e das *n* moléculas de água, *n* = 0, 1, 2 e 3, foram construídos utilizando as geometrias

otimizadas das estruturas isoladas. As moléculas de água foram posicionadas próximas aos oxigênios do íon sulfato, de maneira que se pudesse avaliar a influência da interação íon sulfato-água na formação do produto, e as posições estão apresentadas na Figura 5.25. A carga da interação foi equivalente à soma das cargas das estruturas mais estáveis, nesse caso, -1 (um negativo), e as multiplicidades variaram entre singlete e tripleto.

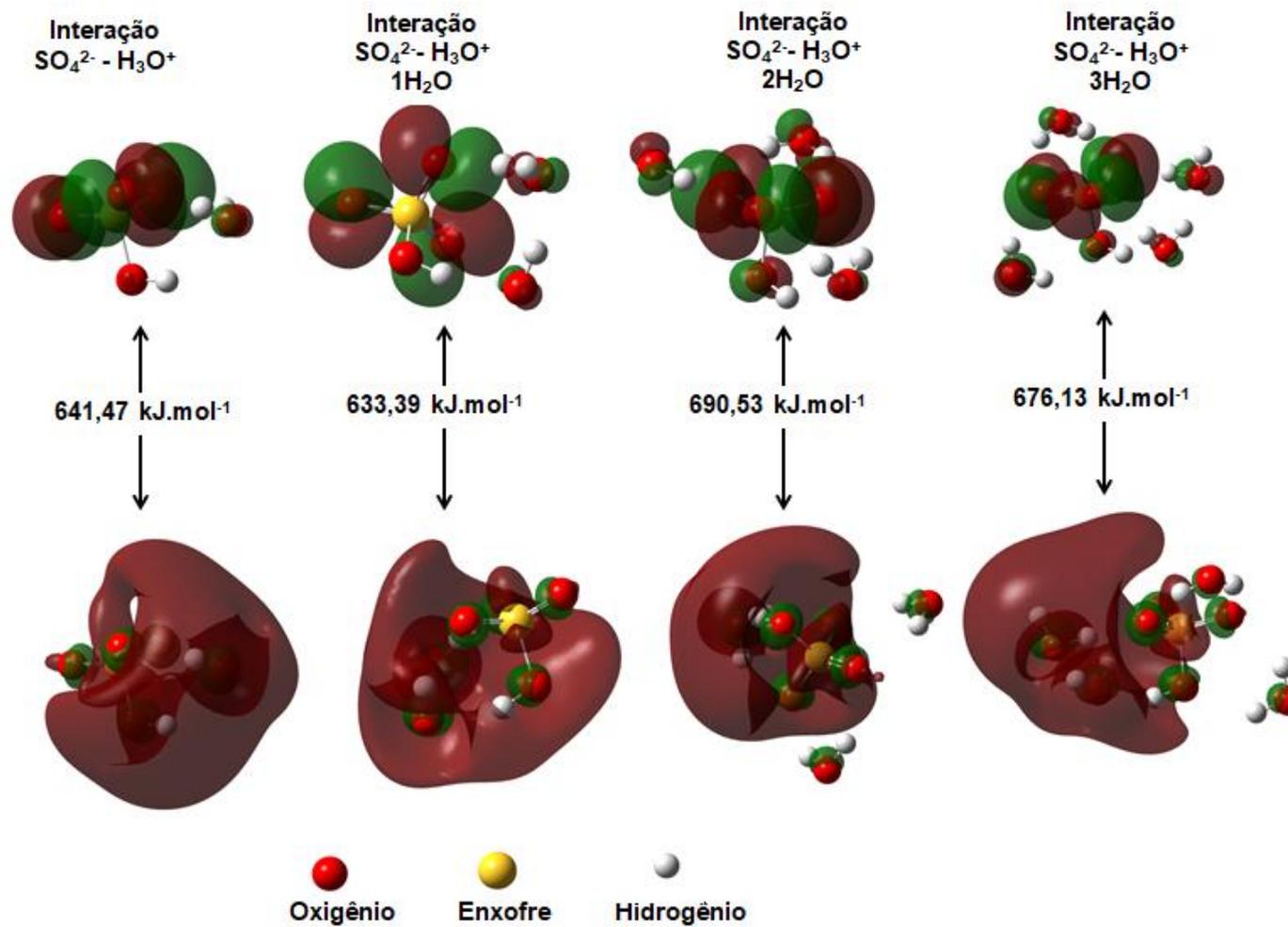
Figura 5.25 – Representação das geometrias dos *inputs* de interação entre a estrutura do ânion sulfato, do hidrônio e das moléculas de água.



Fonte: O autor

As geometrias otimizadas e orbitais de fronteira das interações entre o ânion sulfato, o hidrônio e as águas estão apresentadas na Figura 5.26, e referem-se às interações de menor energia em relação à multiplicidade singlete. Observou-se que houve a transferência de um átomo de hidrogênio do hidrônio para o ânion sulfato em todas as interações, formando o ânion bissulfato e uma molécula de água. A geometria otimizada mostra que a água formada continua interagindo com a região protonada do bissulfato. No *cluster* com uma molécula de água, a geometria otimizada mostra que esta molécula interage com a molécula de água formada. O valor do “*gap*” de energia obtido no *cluster* contendo uma molécula de água foi menor do que o “*gap*” do cluster sem água. Na interação que continha duas moléculas de água, após a transferência do hidrogênio, formaram-se três moléculas de água no *cluster*, sendo que uma delas interage na região do oxigênio protonado e as outras duas com os oxigênios não protonados do bissulfato. O “*gap*” de energia neste *cluster* foi o maior entre os analisados. Na interação com três moléculas de água, após a transferência do hidrogênio, formaram-se quatro moléculas de água,

Figura 5.26 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo): das interações entre as estruturas do ânion sulfato, do hidrônio e das n moléculas de água, $n = 0, 1, 2$ e 3 .

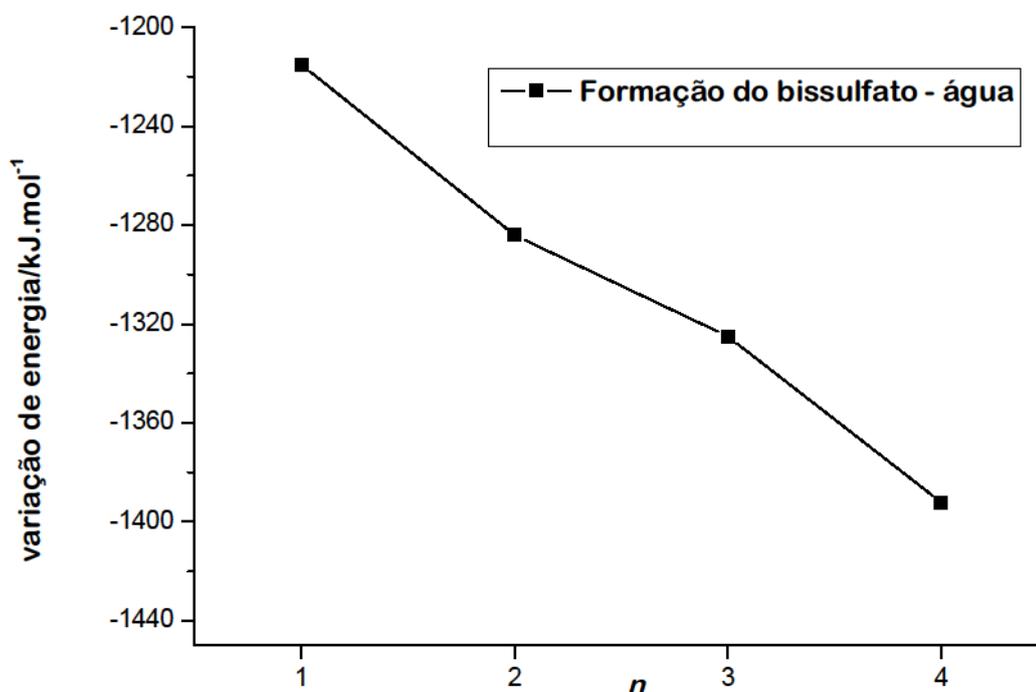


Fonte: O autor

sendo que uma delas, a qual chamou-se de água-1, interage na região do oxigênio protonado, outras duas interagem nos oxigênios não protonados do bissulfato e a quarta interage com a água-1. O “gap” de energia neste *cluster* apresentou valor menor do que a do *cluster* contendo duas moléculas de água. Estes dados sugerem que a interação entre as moléculas de água com os oxigênios não protonados do bissulfato torna o *cluster* mais estável. Isto pode estar relacionado com a redistribuição de cargas na estrutura. Os dados sugerem que o bissulfato formado é mais estável em meio aquoso. Os orbitais HOMO se localizam principalmente na região dos oxigênios não hydrogenados do ânion bissulfato formado, enquanto os orbitais LUMO se localizam, principalmente, nas moléculas de água que interagem com o hidrogênio do ânion bissulfato.

Os resultados das variações de energia nas interações entre a estrutura do ânion sulfato, do hidrônio e das moléculas de água estão apresentados na Figura 5.27, os quais referem-se às interações apresentadas na Figura 5.26 e foram calculadas segundo a equação 5.20, em que n representa o número de água nas interações.

Figura 5.27 – Gráfico de ΔE das interações entre o ânion sulfato, o hidrônio e as moléculas de água e o número de moléculas de água.



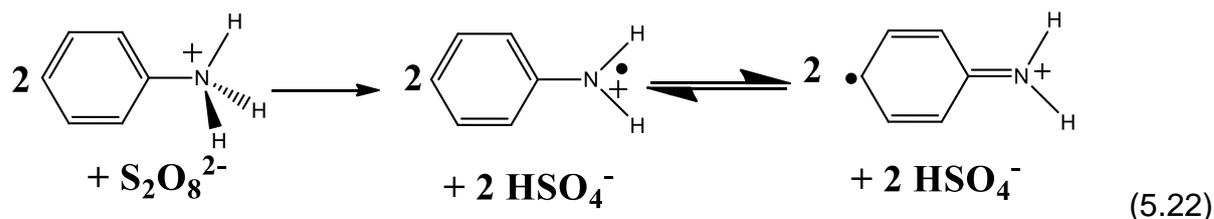
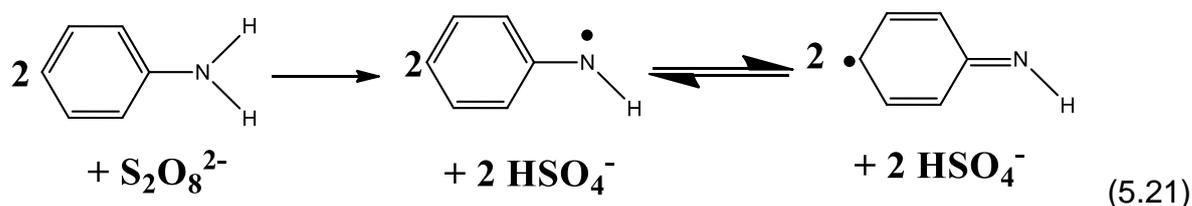
Fonte: O autor

$$\Delta E(\text{HSO}_4^-/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{HSO}_4^-/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{SO}_4^{2-}) + E(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad (5.20)$$

As variações de energia de formação do bissulfato apresentaram valores de -1.214,95, -1.284,05, -1.324,99 e -1.392,14 kJ mol⁻¹. Percebe-se que os valores ficam mais negativos a medida que se adiciona água ao *cluster*. Os dados indicam que a formação do ânion bissulfato a partir da interação entre o ânion sulfato e o hidrônio, principalmente em meio aquoso, é favorecida energeticamente.

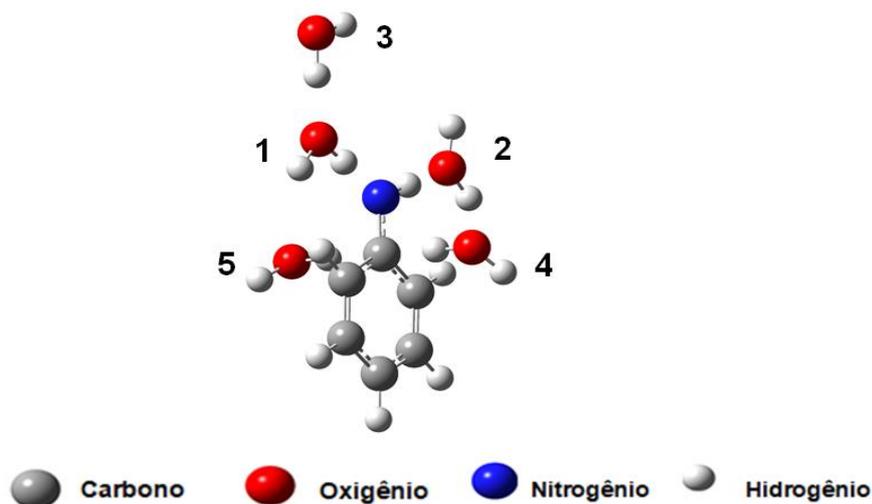
5.1.5.2 Oxidação do *anilinium* e da anilina pelo PSA em meio aquoso

A próxima etapa avaliada foi a formação dos radicais anilina e *anilinium*, cujas reações estão representadas, respectivamente, nas equações 5.21 e 5.22.



Os *inputs* da interação entre as estruturas do radical anilina e das n moléculas de água, $n = 1, 2, 3, 4, 5$, foram construídos utilizando a geometria otimizada do radical anilina com as águas nas posições apresentadas na Figura 5.28. As moléculas de água de números 1 e 2 foram posicionadas de forma a interagir com o nitrogênio, a 3 foi posicionada para interagir com a molécula 1 e as moléculas 4 e 5 foram posicionadas para interagir com o anel aromático. A carga da interação foi equivalente à soma das cargas das estruturas mais estáveis, nesse caso, 0 (zero). As interações foram otimizadas com as multiplicidades dubleto e quarteto.

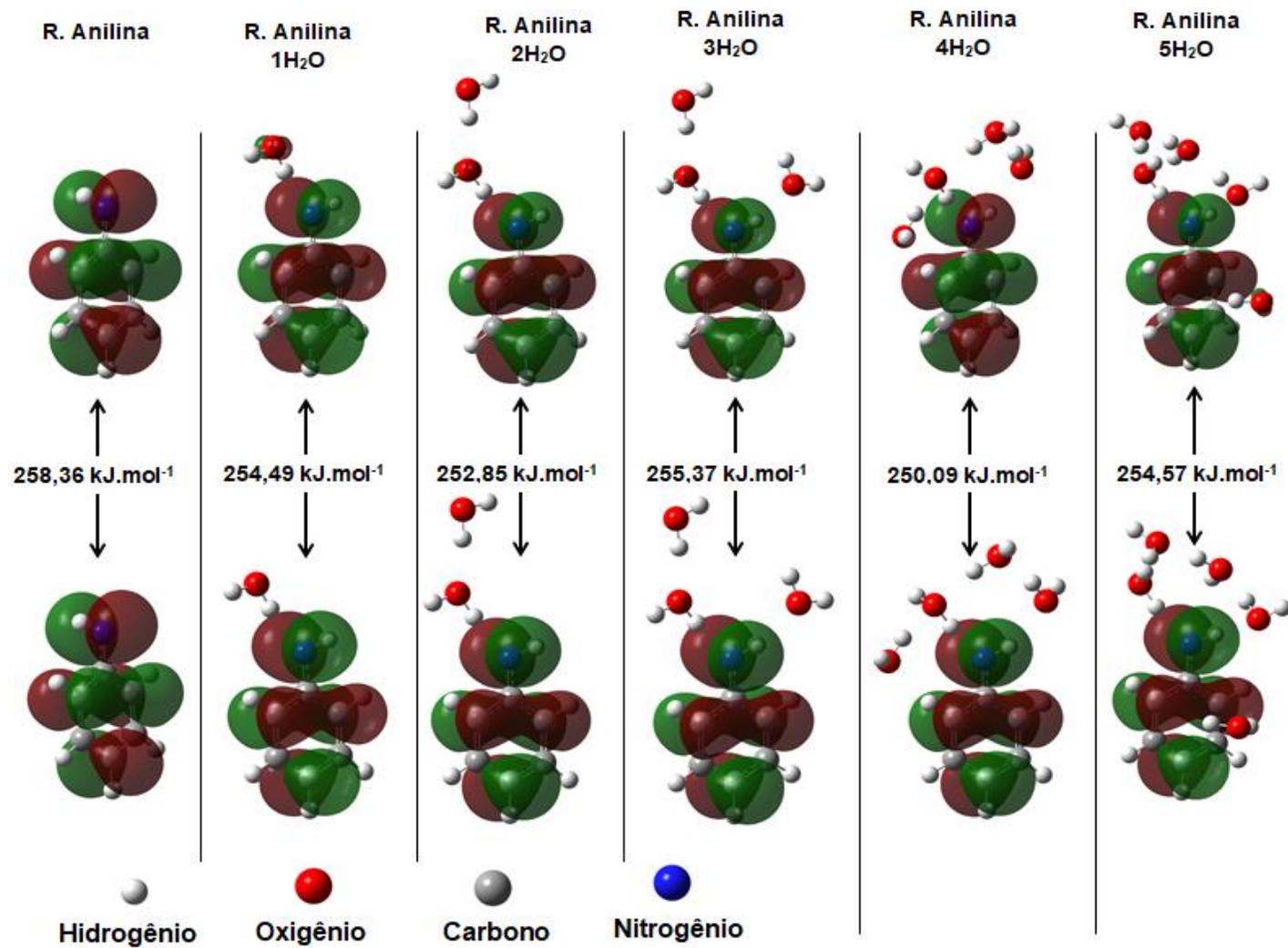
Figura 5.28 – Representação das geometrias dos *inputs* de interação entre a estrutura do radical anilina e das moléculas de água.



Fonte: O autor

As geometrias otimizadas e orbitais de fronteira das interações entre o radical anilina e as águas estão apresentadas na Figura 5.29, as quais referem-se às interações com menor energia em relação à multiplicidade dubleto. Observa-se que os orbitais de fronteira se localizam em ambos os lados do plano da estrutura do radical anilina. Isto sugere que a estrutura obtida é um híbrido dos radicais anilina apresentados na equação 5.20. As moléculas de água se reposicionaram próximo ao grupo amino, exceto a molécula de água número 5. Isto indica que apesar dos orbitais de fronteira se localizarem em toda a estrutura, a interação ocorre preferencialmente na região do grupo amino. Os valores dos “*gaps*” de energia das interações entre o radical anilina e as moléculas de água estão no intervalo de 250,09 a 255,37 kJ mol^{-1} , valores menores que o “*gap*” do radical anilina isolado, cujo valor foi de 258,36 kJ mol^{-1} . Estes dados indicam que não ocorre mudanças significativas na estabilidade do radical anilina em meio aquoso.

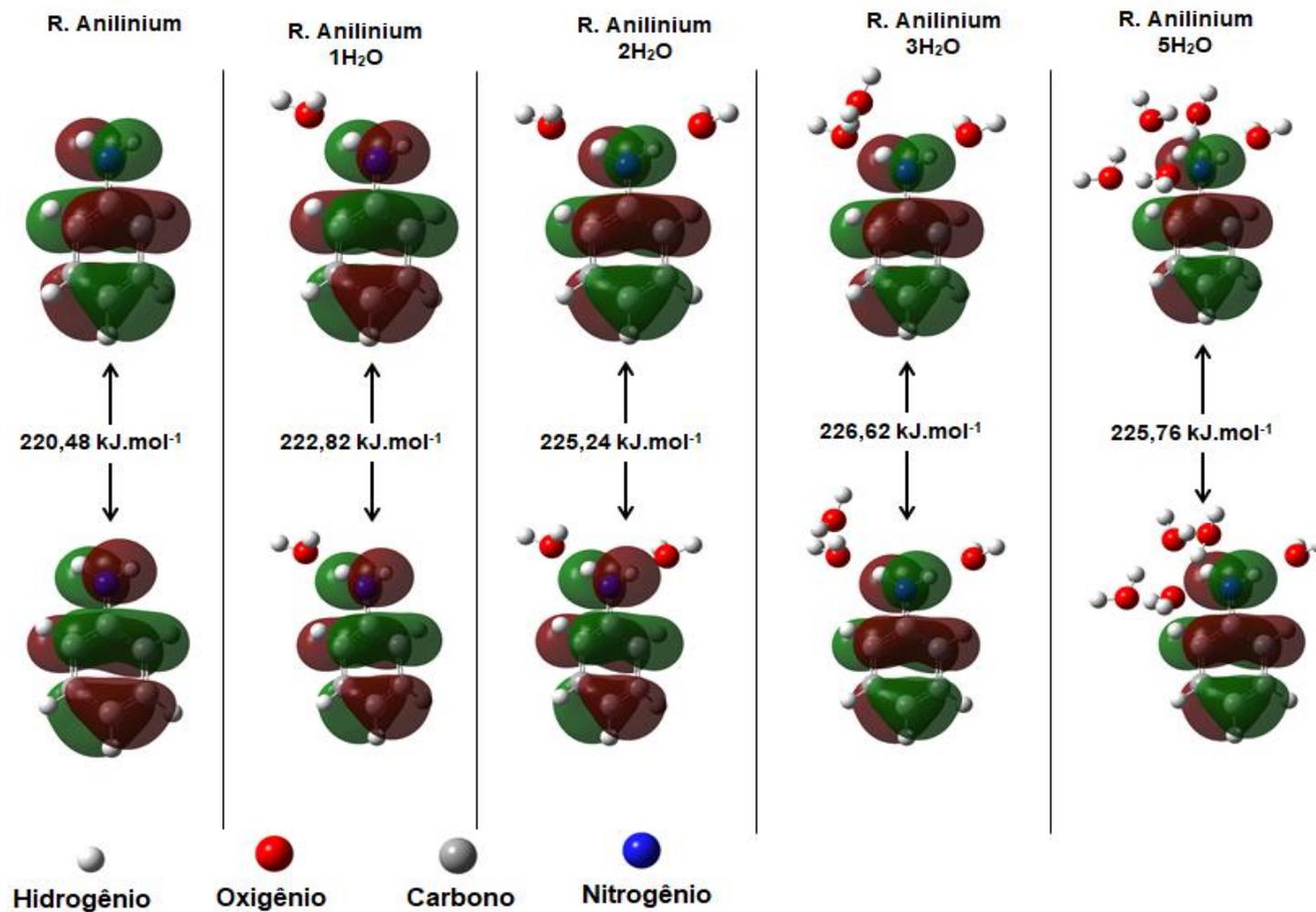
Figura 5.29 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo): da estrutura do radical anilina e da interação entre as estruturas do radical anilina e das moléculas de água.



Fonte: O autor

Para construir os *inputs* das interações entre o radical *anilinium* e as águas, substituiu-se a estrutura do radical anilina pela estrutura do radical *anilinium* e mudou-se a carga dos *clusters* de 0 (zero) para +1 (um positivo). As geometrias otimizadas e orbitais de fronteira das interações estão apresentadas na Figura 5.30, as quais referem-se às interações de menor energia em relação à multiplicidade dubleto. Observa-se que os orbitais de fronteira, assim como nos radicais anilina, se localizam em ambos os lados do plano da estrutura do radical *anilinium*. Isto sugere que a estrutura obtida é um híbrido dos radicais *anilinium* apresentados na equação 5.21. O *cluster* contendo quatro moléculas de água não foi apresentado porque o software não conseguiu otimizar este *cluster*. Os orbitais de fronteira se localizam em toda a estrutura, distribuindo assim as possibilidades e naturezas de interação, podendo esta atuar como nucleófilo ou eletrófilo e interagir pelo anel ou pelo grupo amino. Os valores de “gap” de energia das interações entre o radical *anilinium* e as moléculas de água estão no intervalo de 222,82 a 226,62 kJ mol⁻¹, superiores ao “gap” do radical *anilinium* isolado, de 220,48 kJ mol⁻¹. Estes dados indicam que não ocorre mudanças significativas na estabilidade do radical *anilinium* em meio aquoso.

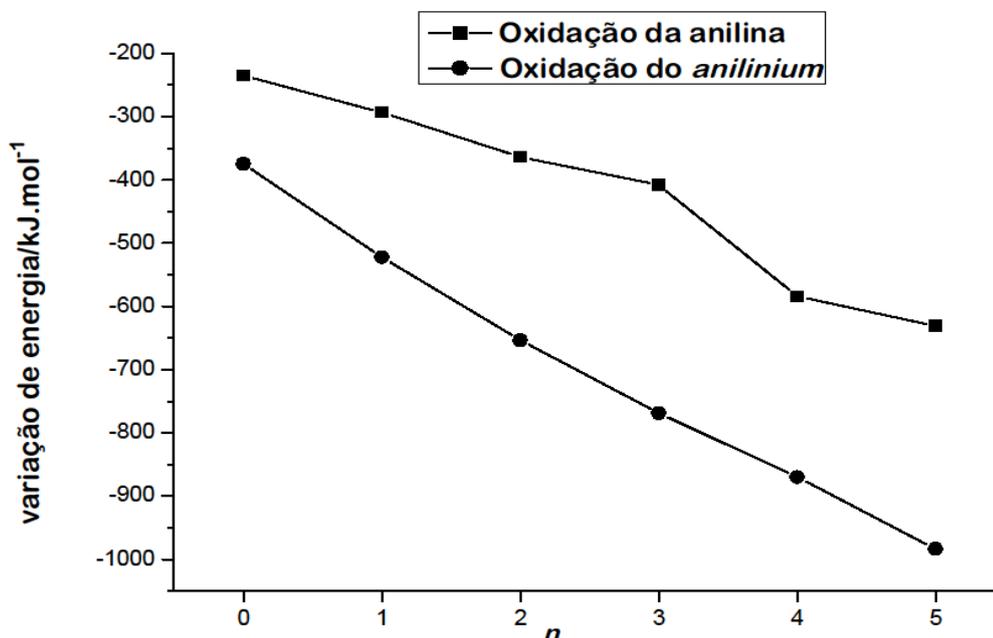
Figura 5.30 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo): da estrutura do radical *anilinium* e da interação entre as estruturas do radical *anilinium* e das moléculas de água.



Fonte: O autor

Os resultados das variações de energia das interações entre as estruturas do radical anilina e do radical *anilinium* com as moléculas de água estão apresentados na Figura 5.31, os quais referem-se às interações apresentadas nas Figuras 5.29 e 5.30 e foram calculadas segundo as equações 5.23 e 5.24. Nas equações, n representa o número de moléculas de água nas interações. As variações de energia de formação do radical *anilinium* apresentaram valores de -374,38, -522,32, -653,55, -768,72, -870,17, -983,73 kJ mol⁻¹. Observa-se que estes valores ficam mais negativos com a adição de moléculas de água. As variações de energia de formação do radical anilina apresentaram valores de -234,96, -293,06, -363,59, -407,74, -583,73, -630,83 kJ mol⁻¹. No entanto, são menores do que aqueles obtidos na formação do radical *anilinium*. Os dados indicam que a formação do radical *anilinium* e do radical anilina, em meio aquoso, são energeticamente favoráveis. Entretanto, os resultados sugerem que, em meio ácido, o radical *anilinium* será formado preferencialmente.

Figura 5.31 – Gráfico de ΔE das interações entre as estruturas do radical anilina e das moléculas de água e entre as estruturas do radical *anilinium* e das moléculas de água e o número de moléculas de água.



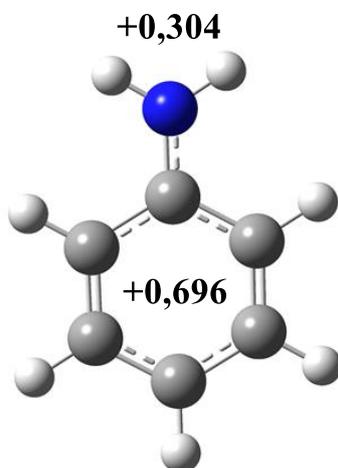
Fonte: O autor

$$\Delta E(2\text{radicais anilina}/2\text{HSO}_4^-/2n\text{H}_2\text{O}) = 2 \times (E(\text{radical anilina}/n\text{H}_2\text{O}) + E(\text{HSO}_4^-)) - (2n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) + 2 \times E(\text{anilina})) \quad (5.23)$$

$$\Delta E(2\text{radicais } anilinium/2\text{HSO}_4^-/2n\text{H}_2\text{O}) = 2 \times (E(\text{radical } anilinium/n\text{H}_2\text{O}) + E(\text{HSO}_4^-)) - (2n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) + 2n \times E(anilinium)) \quad (5.24)$$

As cargas na estrutura do radical *anilinium* também foram analisadas e estão apresentadas na Figura 5.32. Observa-se que estas se mostraram distribuídas, o que pode indicar que os resultados obtidos correspondem a uma sobreposição das estruturas ressonantes do radical *anilinium* apresentados na equação 5.21. Os dados são compatíveis com os dos orbitais de fronteira e indicam a possibilidade de regiões de interação distribuídas pela estrutura.

Figura 5.32 – Geometria otimizada e distribuição de cargas do radical *anilinium*.



Fonte: O autor

5.1.6 Formação dos dímeros do *anilinium*

Uma vez formado os radicais *anilinium*, eles podem reagir entre si, formando dímeros, que neste trabalho foi chamado dímero-*anilinium*. Nesta etapa, avaliou-se o processo de formação dos dímeros. Para isto, o primeiro passo foi a otimização das estruturas, variando a carga entre +1 e +2, a multiplicidade entre singlete, dubleto, tripleto e quarteto, ajustando-se às possibilidades do *cluster*, e o número de hidrogênios ligados aos grupos amino, de 1 a 3. Os resultados estão apresentados na Figura 5.33. O gráfico apresenta as energias dos orbitais de fronteira do radical *anilinium* e sua interação com uma molécula de água e da combinação destes na formação do dímero-*anilinium*.

Esta forma apresentou a menor energia entre os dímeros e foi para a qual o *cluster* otimizado contendo a aproximação de dois radicais *anilinium* e as moléculas de água convergiu. Propôs-se então uma reação de formação do dímero,

representada na equação 5.25. As regiões das estruturas foram numeradas para ajudar a compreensão da figura, na qual observa-se que o orbital HOMO se localiza no anel (1) do dímero, indicando que esta região atua como nucleófilo. O orbital LUMO localiza-se no anel (2) e nos grupos amino, indicando que esta região atua como eletrófilo e possui maior densidade de cargas positivas, como descrito pela equação 5.25. O “*gap*” de energia do dímero-*anilinium* é maior que o dos radicais, indicando a estrutura formada é mais estável que seus precursores.

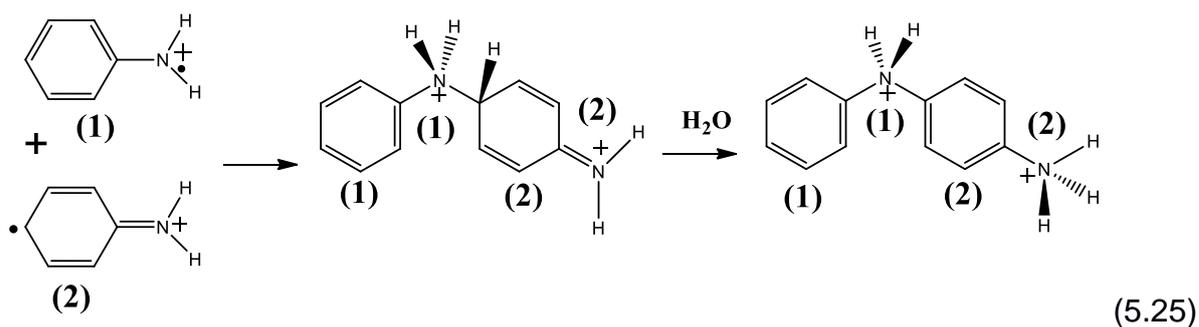
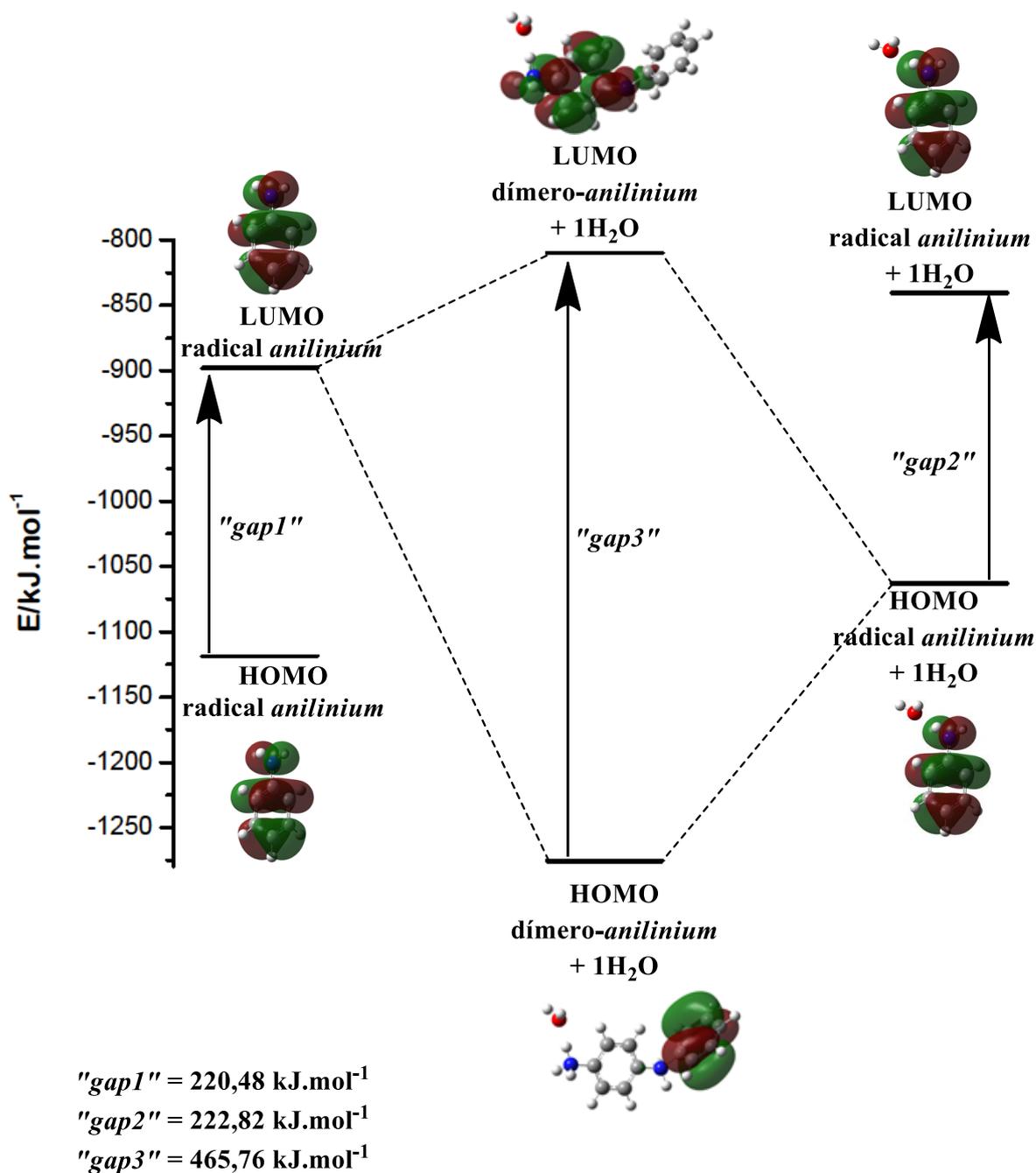


Figura 5.33 – Combinação de orbitais dos radicais *anilinium* na formação do dímero-*anilinium*.



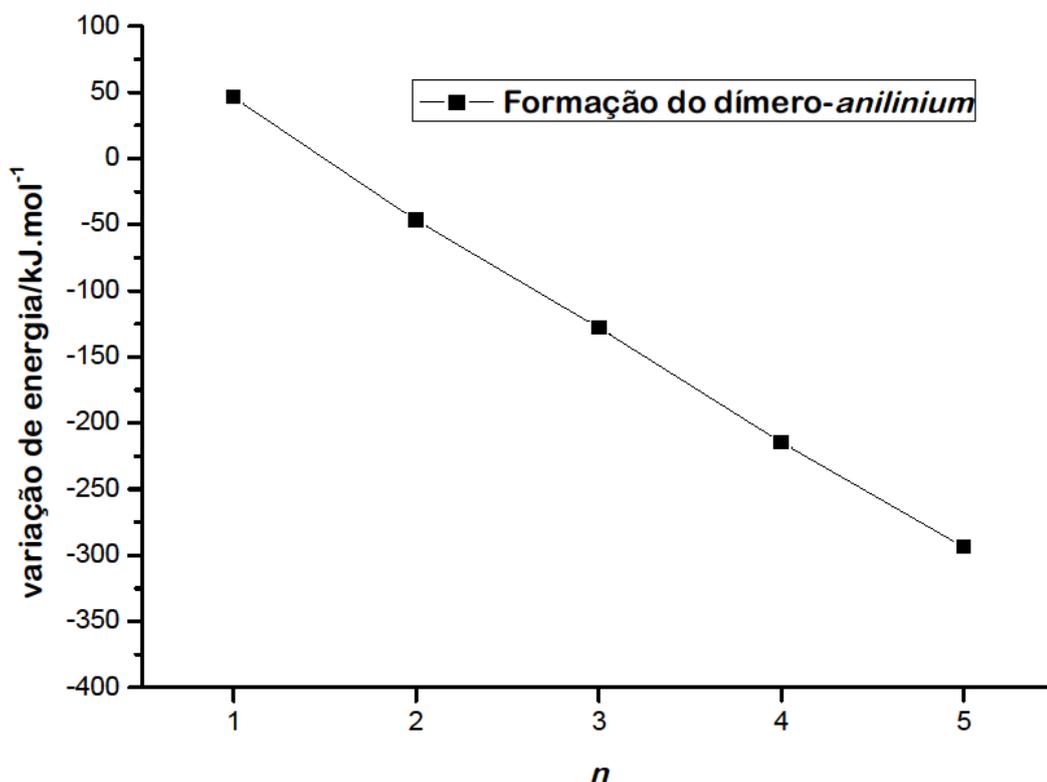
Fonte: O autor

A variação de energia na formação do dímero-*anilinium* foi calculada e o valor obtido foi de 46,40 kJ.mol⁻¹, indicando que este *cluster* é mais instável que os seus precursores. Experimentalmente, a reação ocorre em solução, então adicionou-se moléculas de água ao *cluster* e otimizou-se novamente. Os resultados estão apresentados na Figura 5.34. As variações de energia mostradas foram calculadas segundo a equação 5.26, nas quais n indica o número de moléculas de água no *cluster*. Observa-se que a variação da energia passa a ser negativa após a adição

da segunda molécula de água e aumenta ao se adicionar outras. Os dados indicam que, em meio aquoso, a formação do dímero-*anilinium* é favorável energeticamente.

$$\Delta E(\text{dímero } \textit{anilinium}/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{dímero } \textit{anilinium}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + 2 \times E(\text{radical } \textit{anilinium})) \quad (5.26)$$

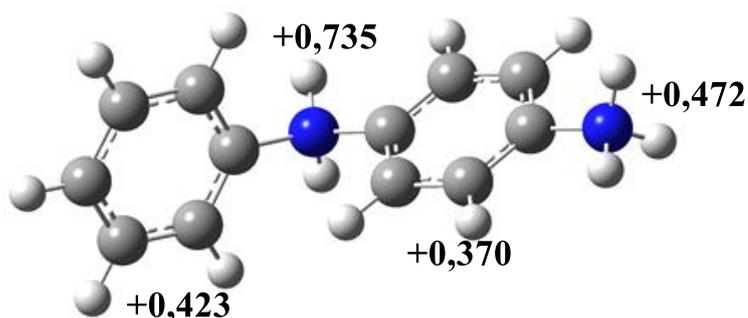
Figura 5.34 – Gráfico de ΔE da formação do dímero-*anilinium* na presença de n moléculas de água.



Fonte: O autor

Analisou-se as cargas na estrutura do dímero e os resultados foram apresentados na Figura 5.35. Observa-se que as cargas se encontram distribuídas por toda a estrutura, no entanto, se concentram nas regiões dos grupos amínicos. Corroborando a proposta de reação apresentada na equação 5.24.

Figura 5.35 – Geometria otimizada e distribuição de cargas do dímero-*anilinium*.



Fonte: O autor

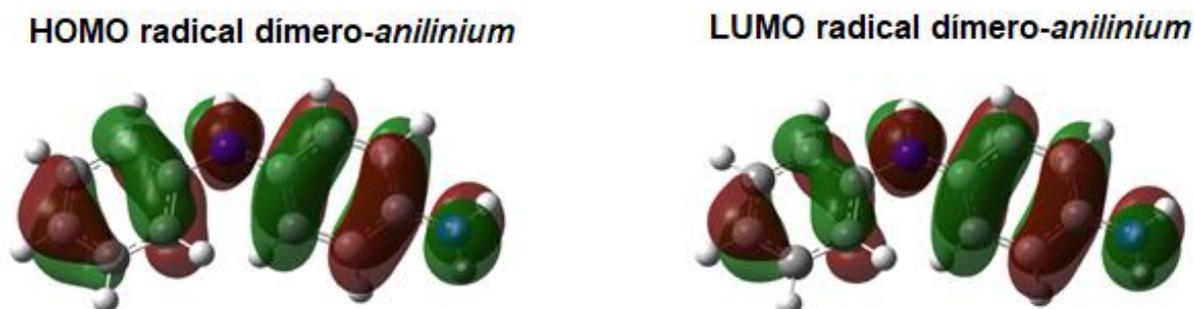
5.1.7 Oxidação dos dímeros-*anilinium* e formação dos trímeros-*anilinium*

Logo após a formação do dímero-*anilinium*, este deve ser oxidado para que a reação de oligomerização continue. Para a avaliação deste processo, otimizou-se as estruturas do radical do dímero, variando-se o número de hidrogênios nos grupos amino, de 1 a 3, e as cargas, de 0 a +2. Em seguida otimizou-se as estruturas e calculou-se a variação de energia de formação do radical dímero-*anilinium*, segundo a equação 5.27, na qual o representa o módulo da diferença de cargas entre o dímero e o seu radical.

$$\Delta E(2\text{radicais dímero } anilinium / 2\text{HSO}_4^- / o\text{H}_3\text{O}^+) = 2 \times (E(\text{radical dímero } anilinium) + E(\text{HSO}_4^-) + o \times E(\text{H}_3\text{O}^+)) - (E(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) + 2 \times E(\text{dímero } anilinium) + o \times E(\text{H}_2\text{O})) \quad (5.27)$$

Na Figura 5.36 foi apresentada a geometria e orbitais de fronteira do radical que apresentou a maior variação negativa, com o objetivo de avaliar as regiões preferenciais de interação deste com o radical *anilinium*, na formação do trímero. Observa-se que ambos os orbitais se localizam em toda a estrutura. Isto ocorre devido a estrutura representar um híbrido entre os radicais. No entanto, existe um menor impedimento na região do grupo amino (2), sugerindo que esta está mais disponível para uma interação com o radical *anilinium*.

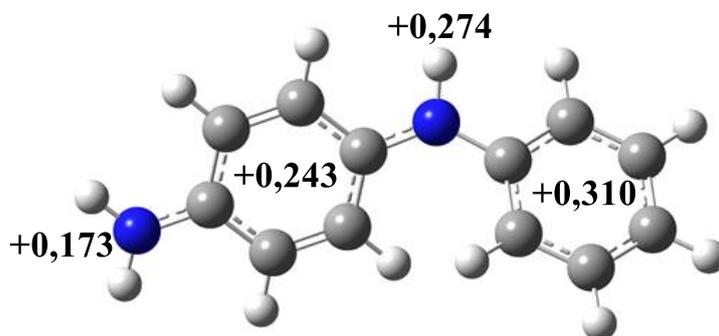
Figura 5.36 – Geometria e orbitais de fronteira do radical dímero-*anilinium*.



Fonte: O autor

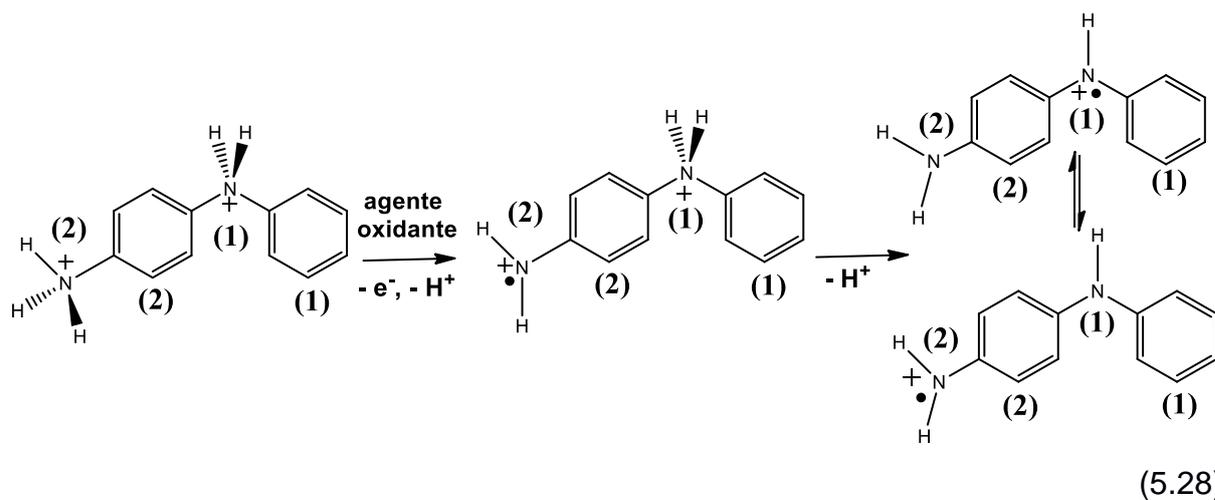
A distribuição de cargas foi analisada e os resultados estão ilustrados na Figura 5.37. Observa-se que as cargas não se concentram mais nos grupos amínicos, como no dímero. O grupo amino (2) apresentou menor concentração de carga positiva, indicando que preferencialmente esta região atuará como nucleófilo.

Figura 5.37 – Geometria otimizada e distribuição de cargas do radical dímereo-*anilinium*.

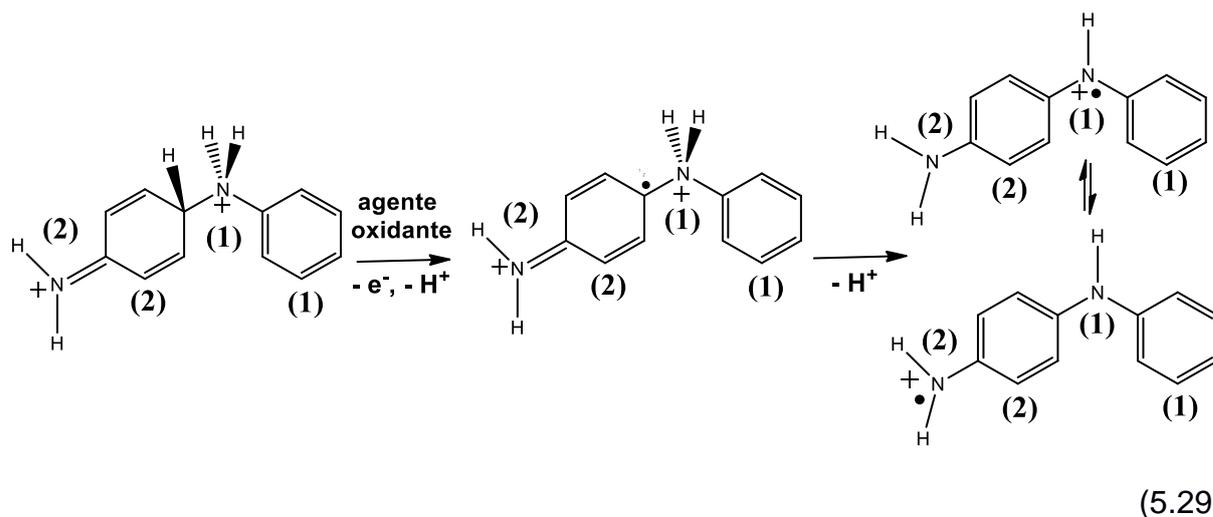


Fonte: O autor

Os dados sugerem que o processo ocorre conforme a reação representada na equação 5.28, na qual o dímereo é oxidado pelo persulfato e perde um próton e um elétron na região do grupo amino (2), formando um radical de transição. Este perde outro próton no grupo amino (1) e forma o radical dímereo-*anilinium*. A variação de energia neste processo foi $-719,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$, indicando que a oxidação do dímereo é favorecida energeticamente.



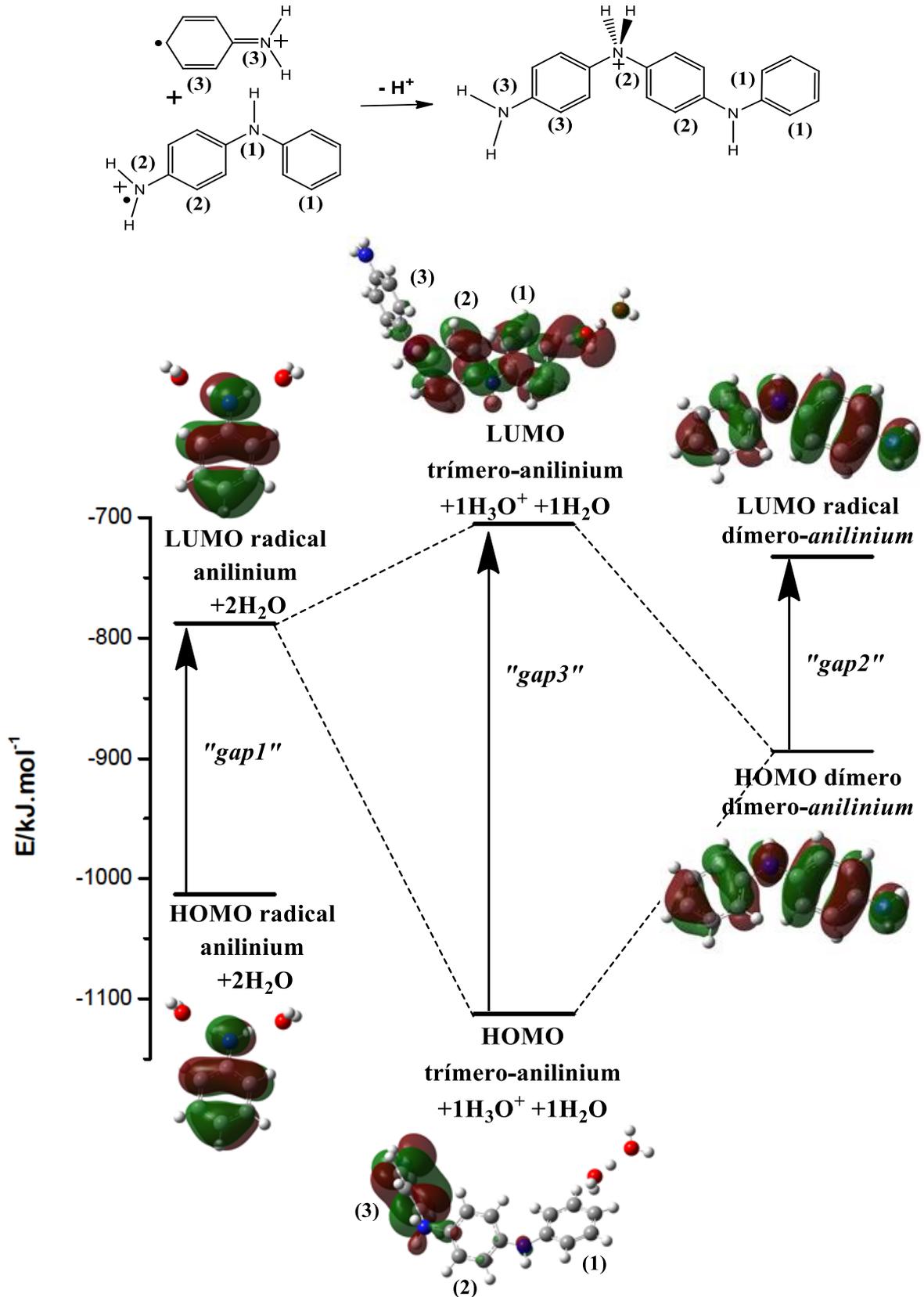
Outro meio possível de mesma variação energética é a oxidação da estrutura intermediária na formação do dímereo, cuja reação está representada na equação 5.29. Um dos hidrogênios do grupo amino ou o hidrogênio em evidência é liberado no meio enquanto o persulfato oxida um dos grupos amino, conduzindo ao radical dímereo-*anilinium*.



Avaliou-se a formação do trímero a partir da reação entre os radicais *anilinium* e seu dímero. O primeiro passo foi a otimização do cluster contendo as estruturas do radical *anilinium*, do radical dímero-*anilinium* e duas moléculas de água, o qual chamou-se *cluster-T*. Os radicais foram posicionados de forma que o grupo amino (2) do radical do dímero interagisse com o anel do radical *anilinium* (anel (3)). Em seguida otimizou-se as estruturas dos trímeros, variando a carga de +1 a +3, a multiplicidade entre singlete, dubleto, tripleto e quarteto, ajustando-se às possibilidades do *cluster*, e o número de hidrogênios ligados aos grupos amino, de 1 a 3.

Na Figura 5.38 estão apresentadas as geometrias e o gráfico das energias dos orbitais de fronteira do *cluster-T*. Observa-se a convergência para a formação de um trímero e de um hidrônio. Esta estrutura apresentou a menor energia entre os trímeros avaliados e foi chamada trímero-*anilinium*. O orbital HOMO se localiza no anel e grupo amino (3), indicando que esta região atua como nucleófilo. O LUMO se localiza nas demais regiões e nas estruturas da água e do hidrônio, indicando a atuação destas como eletrófilo. Estes dados sugerem que as regiões preferenciais para a interação com um agente oxidante são os grupos amino (2 e 3) e o anel (3). A combinação dos orbitais de fronteira dos radicais resulta em um “*gap*” de energia de maior valor, indicando que o acoplamento gera uma estrutura mais estável.

Figura 5.38 – Combinação de orbitais dos radicais *anilinium* e dímero-*anilinium* na formação do trímero-*anilinium*.

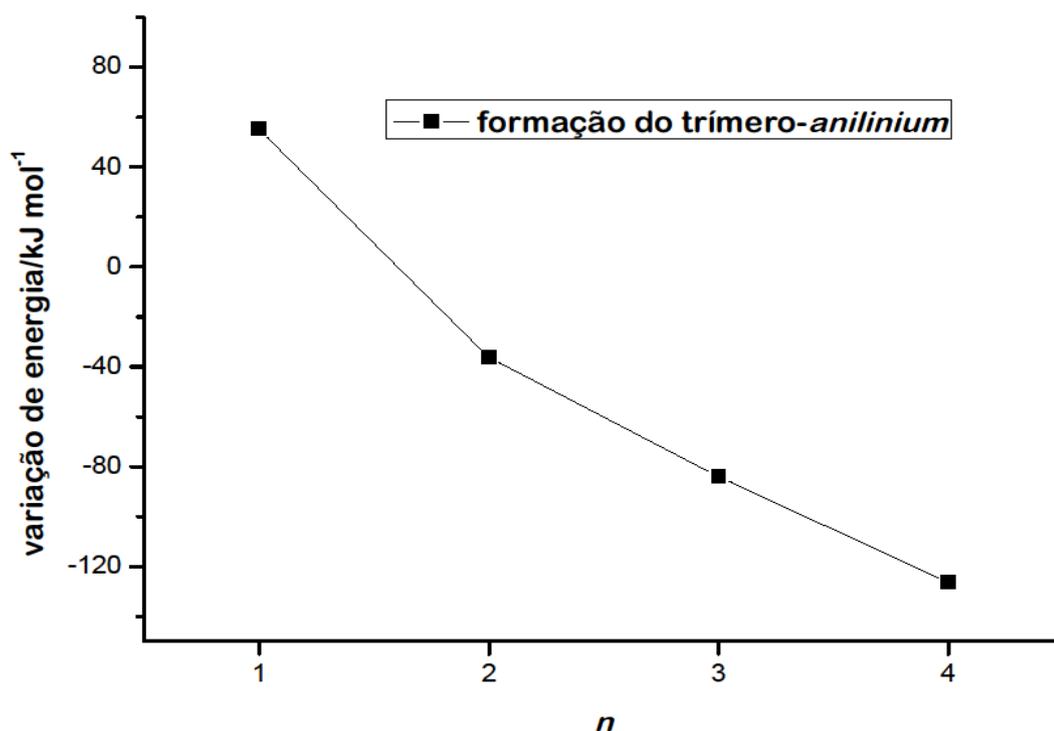


$$"gap1" = 220,48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; "gap2" = 161,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; "gap3" = 349,95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A variação de energia na formação do trímero-*anilinium* e de um hidrônio a partir dos radicais *anilinium* e dímero-*anilinium* na presença de uma molécula de água foi calculada e o valor obtido foi de 446,79 kJ.mol⁻¹, indicando que este *cluster* é mais instável que os seus precursores. Assim como na formação do dímero, adicionou-se moléculas de água ao *cluster* e otimizou-se novamente. Os resultados estão apresentados na Figura 5.39. As variações de energia mostradas foram calculadas segundo a equação 5.30, nas quais n indica o número de moléculas de água adicionadas ao *cluster*. Observa-se que a variação da energia passa a ser negativa após a adição da segunda molécula de água e aumenta a partir desta. Os dados indicam que, em meio aquoso, a formação do trímero-*anilinium* é favorável energeticamente.

$$\Delta E(\text{trímero } anilinium/nH_2O) = E(\text{trímero } anilinium/nH_2O) - (n \times E(H_2O) + E(\text{radical } anilinium) + E(\text{radical dímero } anilinium)) \quad (5.30)$$

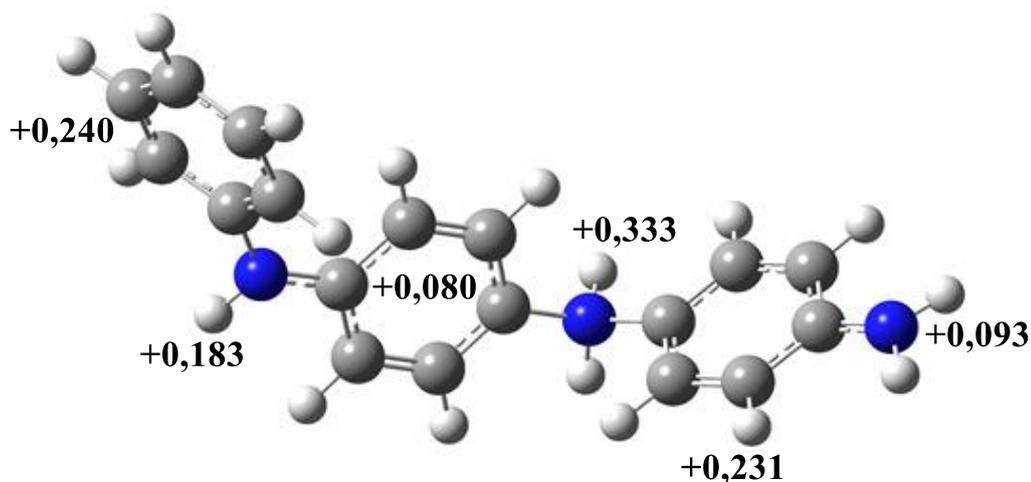
Figura 5.39 – Gráfico de ΔE da formação do trímero-*anilinium* na presença de n moléculas de água.



Fonte: O autor

Analisou-se também a distribuição de cargas na estrutura do trímero-*anilinium*. Os resultados estão apresentados na Figura 5.40. Observa-se que as cargas encontram-se distribuídas por toda a estrutura, no entanto, se concentra na região do grupo amino (2).

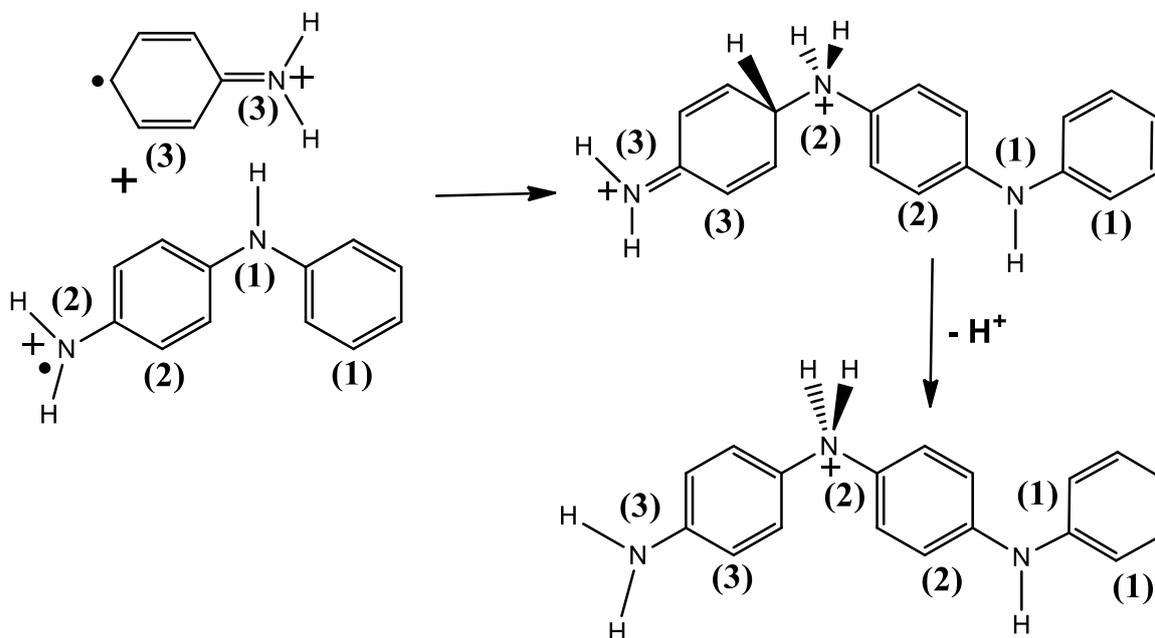
Figura 5.40 – Geometria otimizada e distribuição de cargas do trímulo-*anilinium*.



Fonte: O autor

Diante dos dados foi proposta uma reação de formação do trímulo-*anilinium*, cuja equação está representada na Figura 5.41. Nesta equação, o grupo amino (2) do radical dímulo-*anilinium* se acopla ao anel (3) do radical *anilinium*. Um próton é liberado e se forma o trímulo-*anilinium*.

Figura 5.41 – Esquema sugerido para a formação do trímulo-*anilinium*.

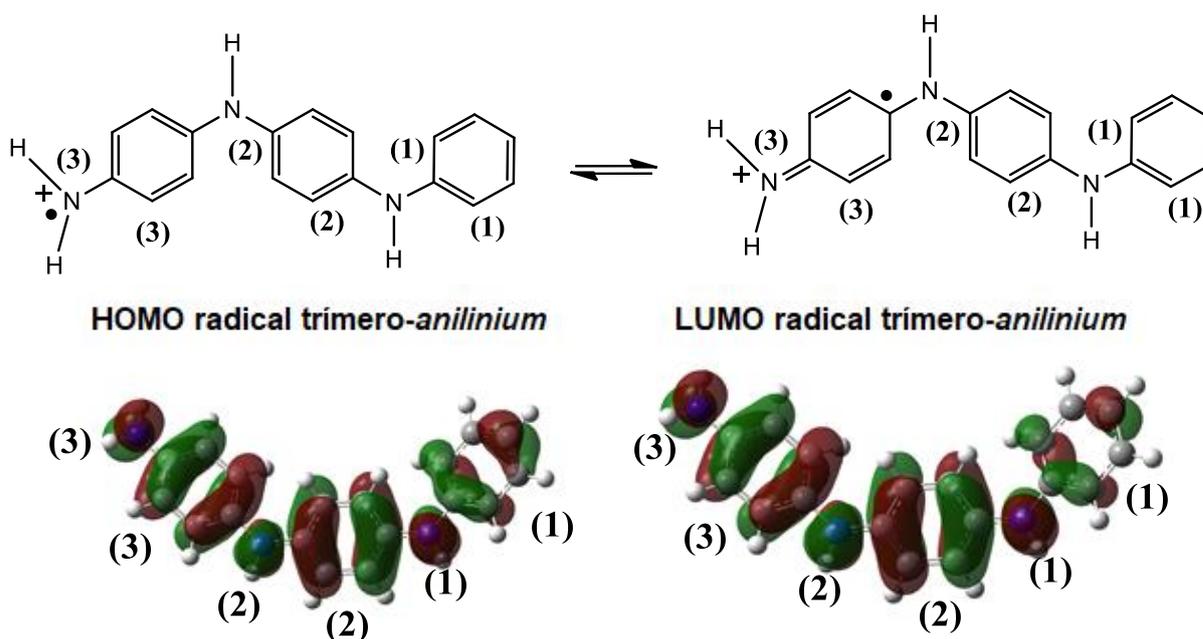


Fonte: O autor

5.1.8 Oxidação dos trímeros e formação da unidade de repetição do sal esmeraldina

Uma vez formados os trímeros-*anilinium*, a reação de polimerização deve continuar seguindo o mesmo padrão, com os oligômeros sendo oxidados pelo PSA e formando radicais. Nesta simulação, o primeiro passo foi a otimização destas estruturas, variando a multiplicidade entre dubleto e quarteto. Na Figura 5.42 está apresentada a geometria e orbitais de fronteira do radical. Observa-se que os orbitais se localizam em toda a estrutura, sugerindo um híbrido entre formas ressonantes, representados na Figura 5.44. Devido a característica de radical, as mesmas regiões atuam como nucleófilo e eletrófilo. O grupo no qual os orbitais de fronteira possuem menor impedimento é o amina (3) sugerindo que a interação com o radical *anilinium* deve ocorrer nesta região.

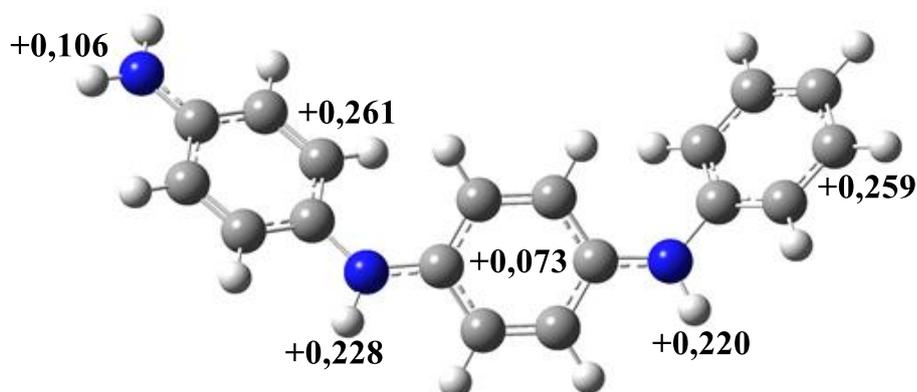
Figura 5.42 – Representação das estruturas ressonantes e da geometria e orbitais de fronteira do radical trímero-*anilinium*.



Fonte: O autor

Os resultados da distribuição de cargas do radical trímero-*anilinium* estão mostrados na Figura 5.43. Observa-se o mesmo padrão encontrado na formação dos radicais dos dímeros, no qual as cargas não se concentram mais nos grupos amínicos. O grupo amina (3) apresentou menor densidade de carga positiva, indicando que, preferencialmente, esta região atuará como nucleófilo.

Figura 5.43 – Geometria otimizada e distribuição de cargas do radical trímere-*anilinium*.

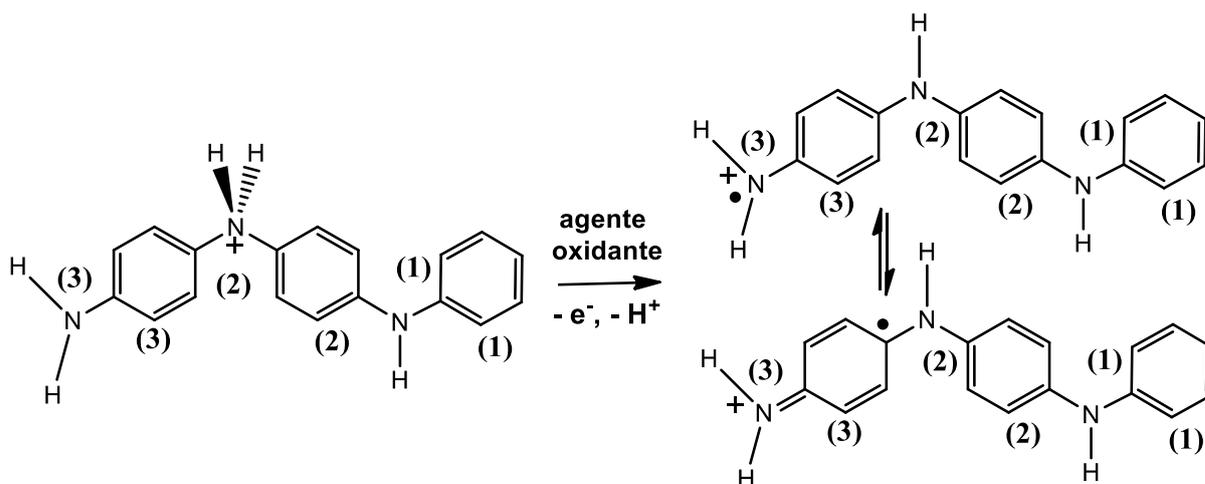


Fonte: O autor

A variação de energia da oxidação do trímere-*anilinium* pelo persulfato foi calculada através da equação 5.31 e o valor obtido foi de $-605,44 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que este processo é energeticamente favorável. Baseado nos dados obtidos, propôs-se a reação de oxidação do trímere, cuja equação química está representada na Figura 5.44, na qual o persulfato oxida o grupo amino (3) liberando um próton e formando o radical trímere-*anilinium*.

$$\Delta E(2\text{radicais trímere } anilinium/2\text{HSO}_4^-) = 2 \times E(\text{radical trímere } anilinium) + 2 \times E(\text{HSO}_4^-) - E(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - 2 \times E(\text{trímere } anilinium) \quad (5.31)$$

Figura 5.44 – Equação química de oxidação do trímere do *anilinium*

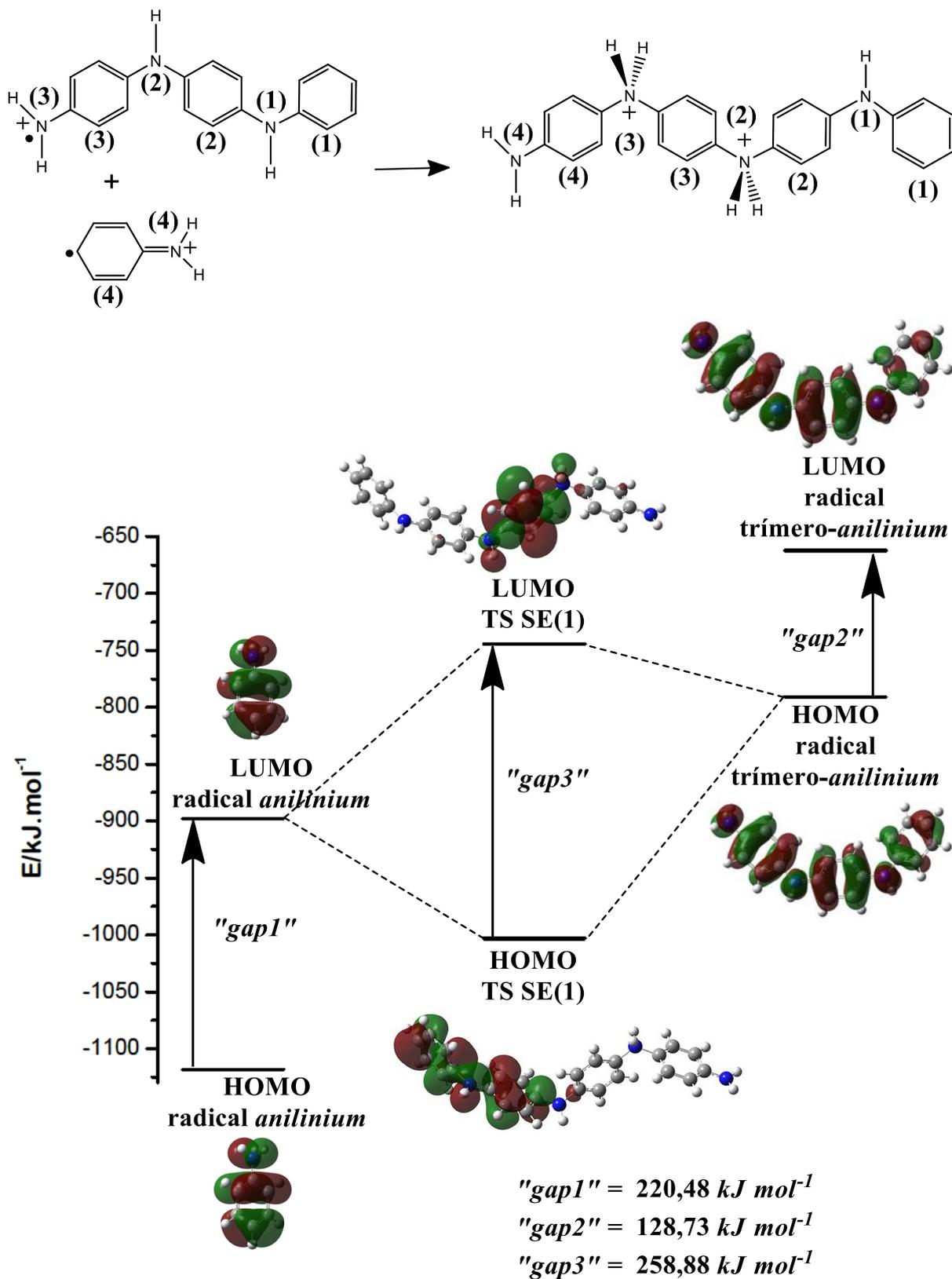


Fonte: O autor

A formação do tetrâmere do *anilinium*, unidade de repetição do sal esmeraldina (SE), a qual chamou-se SE(1), pode ocorrer a partir da reação entre o

radical-*anilinium* e o radical trímero-*anilinium*. Para a avaliação da sua formação, os *inputs* contendo os tetrâmeros do *anilinium* foram otimizados, variando-se as cargas, de 0 a +2, as multiplicidades, singleto e tripleto, e o número de hidrogênios nos nitrogênios, de 0 a 3. Na Figura 5.45 está mostrado o gráfico de formação de uma forma transicional possível na formação do SE(1), a qual chamou-se TS SE(1) a qual foi escolhida por apresentar menor energia entre as que possuíam a mesma quantidade de partículas que os precursores. Observa-se que os orbitais dos radicais, ao serem combinados, resultam em um “*gap*” de maior energia, indicando que a formação do TS é estável. O HOMO do TS se localiza nos anéis (1 e 2), indicando que esta região atua como nucleófilo e o orbital LUMO localiza-se no anel (3), indicando que esta região atua como eletrófilo. Desta forma, uma possível interação com o persulfato ocorrerá no anel (3).

Figura 5.45 – Combinação de orbitais dos radicais *anilinium* e trímero-*anilinium* na formação do TS SE(1).

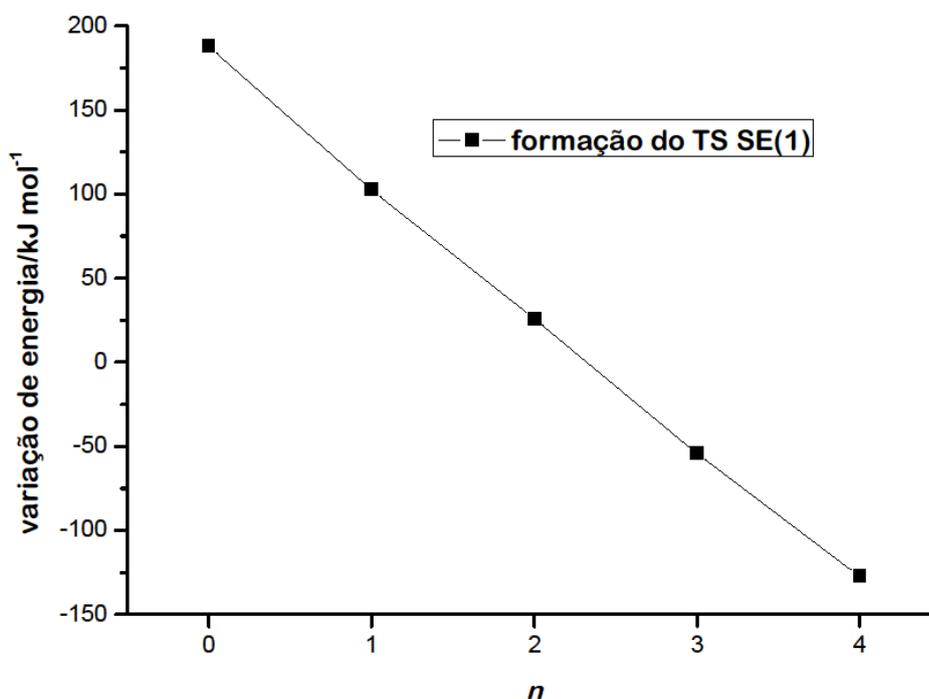


A variação de energia na formação do TS SE(1) foi de +188,14 kJ mol⁻¹, indicando que o processo é desfavorável. Moléculas de água foram adicionadas ao cluster e realizou-se nova otimização. Os resultados estão apresentados na Figura 5.46. As variações de energia foram calculadas segundo a equação 5.32, nas quais n indica o número de moléculas de água. Observa-se que a variação da energia passa a ser negativa após a adição da terceira molécula de água e aumenta a partir desta. Os dados indicam que, em meio aquoso, a formação do TS SE(1) é favorável energeticamente. No entanto, entre os tetrâmeros, outra estrutura se mostra mais estável, a variação de energia na sua formação foi de -572,11 kJ mol⁻¹ e foi calculada pela equação 5.33. Esta pode ser obtida pela oxidação do TS SE(1) e equivale à unidade de repetição do sal esmeraldina encontrada no trabalho de DHAND et al. (2011) e foi chamada SE(1).

$$\Delta E(\text{TS SE}(1)) = E(\text{TS SE}(1)) - E(\text{radical } anilinium) - E(\text{radical trímico } anilinium) \quad (5.32)$$

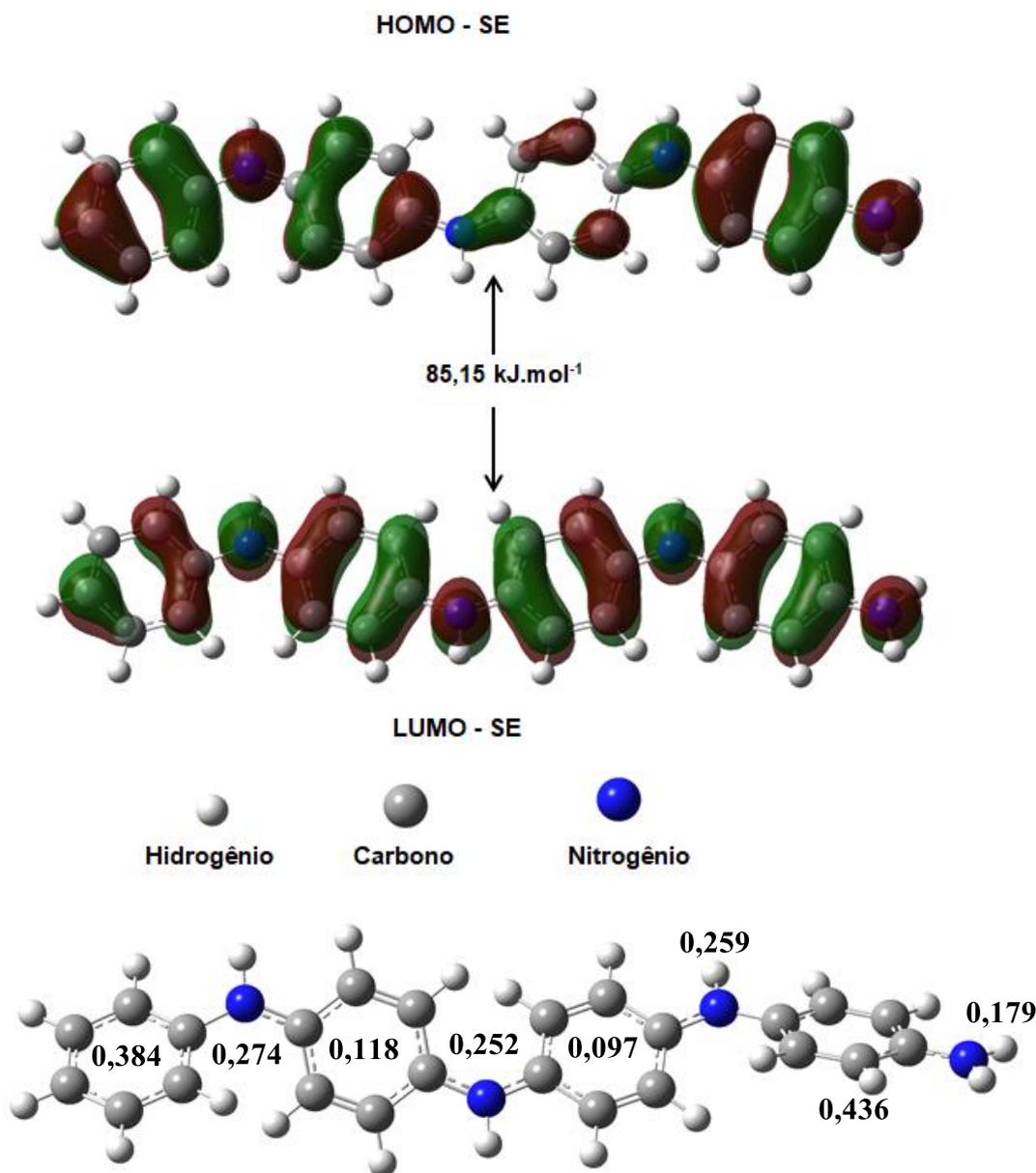
$$\Delta E(2\text{SE}(1)/2\text{HSO}_4^-) = 2 \times E(\text{SE}(1)) + 2 \times E(\text{HSO}_4^-) - E(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - 2 \times E(\text{TS SE}(1)) \quad (5.33)$$

Figura 5.46 – Gráfico de ΔE da formação do TS SE(1) na presença de n moléculas de água.



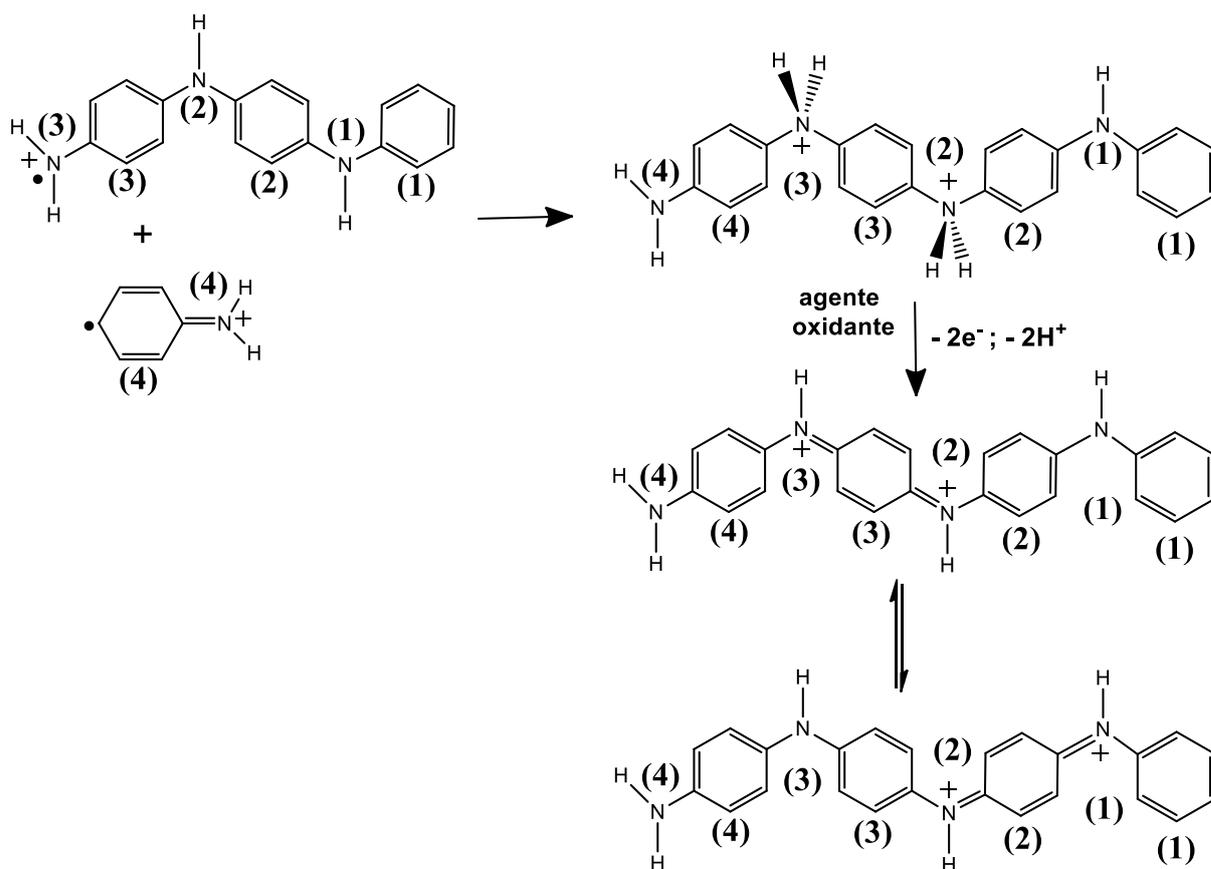
A geometria, orbitais de fronteira e distribuição e cargas do SE(1) estão representados na Figura 5.47. Observa-se que o HOMO localiza-se entre os carbonos orto e meta do anel (3), o qual apresenta a menor densidade de carga, e entre os carbonos meta e para dos demais anéis. As cargas nos grupos amínicos entre os anéis apresentam valores similares em comparação com as demais regiões do SE(1). Nos anéis 2 e 3, o comprimento da ligação C—C foi de 1,42 Å, entre os carbonos orto-meta e de 1,37 Å, entre os carbonos meta-para. Tais dados sugerem que a estrutura pode ser representada por um híbrido de formas benzenoides e quinoides.

Figura 5.47 – Geometria, orbitais de fronteira e distribuição de cargas do SE(1).



Baseado nos dados obtidos na etapa, sugeriu-se um esquema para a formação do SE(1), mostrado na Figura 5.48, no qual os radicais *anilinium* e trímero-*anilinium* reagem entre si e formam uma estrutura de transição, que por sua vez é oxidada pelo PSA, formando a unidade de repetição do SE. A modelagem não previu os defeitos de cadeia, *polarons* e *bipolarons*, propostos para explicar a condutividade elétrica da PANi.

Figura 5.48 – Esquema sugerido para a formação do SE(1).

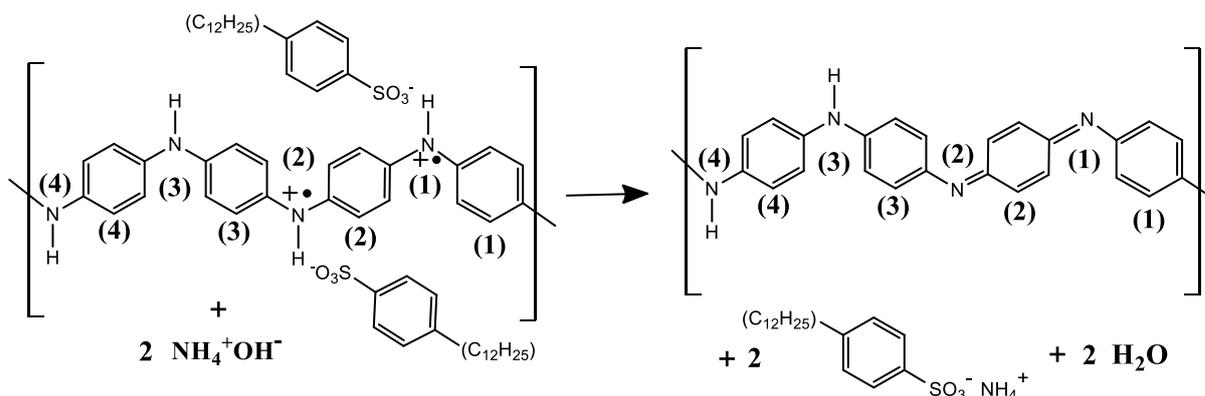


Fonte: O autor

5.1.9 Desdopagem da PANi(ADBS) para obtenção da base esmeraldina.

Para o estudo da adsorção do azul de metileno, a BE foi obtida pela desdopagem da PANi(ADBS) em solução aquosa de hidróxido de amônio, cuja reação está representada na Figura 5.49.

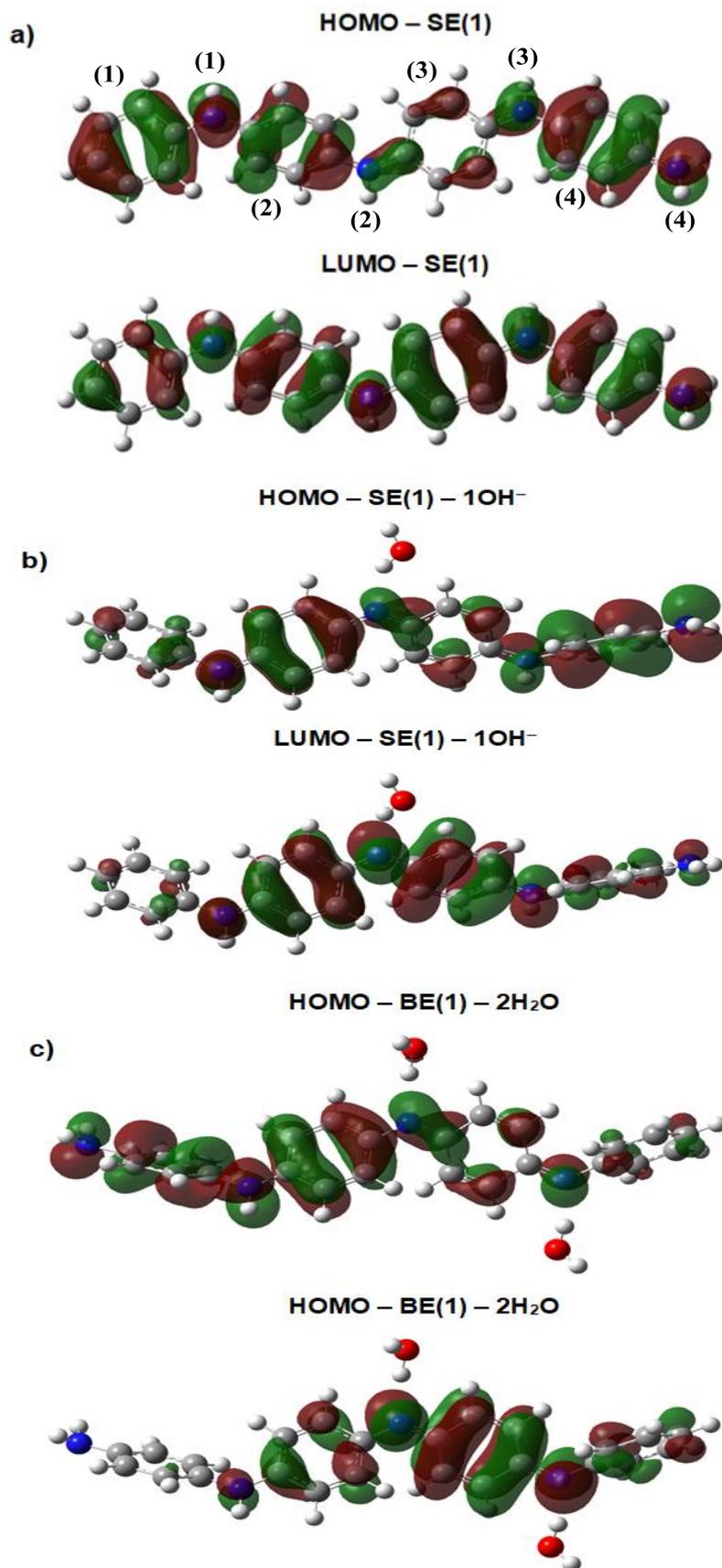
Figura 5.49 – Equação química de desdopagem da PAni(ADBS) em meio básico.



Fonte: O autor

Nesta etapa, avaliou-se a variação de energia do processo de desdopagem do SE(1), formando a unidade de repetição da base esmeraldina, a qual foi chamada BE(1). Para tal, otimizou-se os *clusters* contendo o SE(1) e x hidroxilas (OH⁻), $x = 1$ e 2, interagindo nos grupos amino (2) e (1; 2), respectivamente. As geometrias e os orbitais de fronteira estão apresentados na Figura 5.50. Observa-se que as interações convergiram para a desdopagem do SE(1). O orbital HOMO se desloca na direção do anel (4), enquanto o orbital LUMO para as regiões onde ocorrem as interações. Foram analisadas as distâncias das ligações C-C. Estas apresentaram valores que convergem para 1,370 Å no SE(1). Na interação com uma hidroxila, as distâncias entre os carbonos 2 e 3 e entre 5 e 6 dos anéis adjacentes à interação convergiram para 1,369 Å. Na interação com duas hidroxilas, o anel entre as interações apresentou distâncias entre os carbonos 2 e 3 e entre 5 e 6 de 1,350 Å, e entre as demais ligações C-C de 1,460 Å. Estes dados indicam que o anel (2) foi reduzido de benzenóide para quinoide.

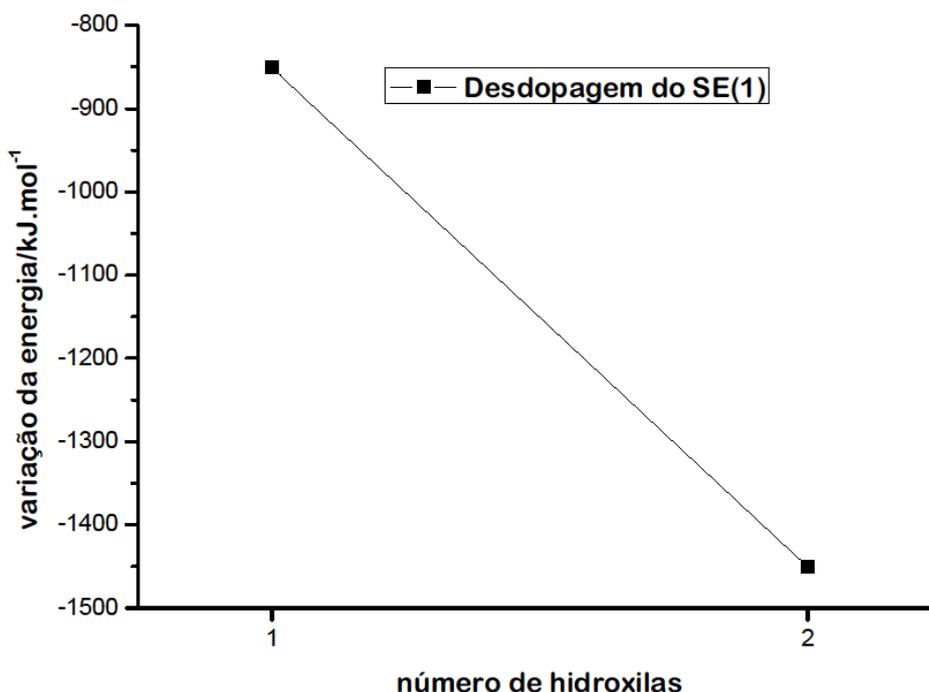
Figura 5.50 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira: a) do SE(1) e de suas interações com b) uma hidroxila e c) duas hidroxilas.



As variações de energia do processo de desdopagem do SE(1) em meio básico estão apresentadas na Figura 5.51, as quais foram calculadas através da equação 5.34, na qual x representa o número de hidroxilas no *cluster*. Estas apresentaram valores negativos e aumentam com a desdopagem do SE(1), indicando que o processo é energeticamente favorável.

$$\Delta E(\text{BE}(1)/x\text{H}_2\text{O}) = (E(\text{BE}(1)/x\text{H}_2\text{O}) - E(\text{SE}(1)) - x \times E(\text{OH}^-)) \quad (5.34)$$

Figura 5.51 – Gráfico de ΔE da desdopagem do SE(1) em meio básico.



Fonte: O autor

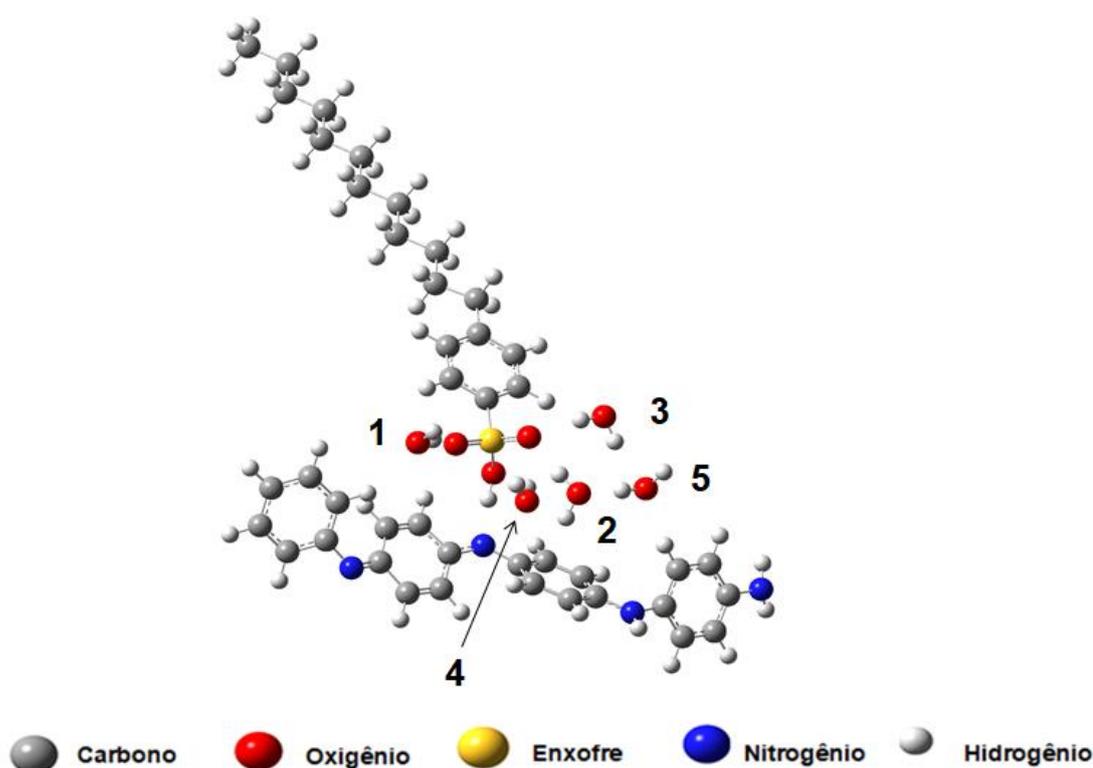
5.1.10 Formação da PAni(ADBS) e a dopagem da base esmeraldina pelo ADBS

Uma vez que a formação da BE é energeticamente favorável e a síntese deste polímero foi realizada experimentalmente na presença do ADBS, avaliou-se a estabilidade do produto da dopagem da BE por este ácido, formando a PAni(ADBS).

Os *inputs* da interação entre as estruturas da unidade de repetição da base esmeraldina, a qual foi chamada BE(1), do ADBS e das n moléculas de água, $n = 0, 1, 2, 3$ e 4 , foram construídos utilizando as geometrias otimizadas nas etapas

anteriores, com as águas nas posições apresentadas na Figura 5.52. Os *inputs* foram construídos de forma que a região do HOMO da estrutura do ADBS fosse localizada próximo à região do LUMO das estruturas das moléculas de água e do grupo imínico da BE(1). A carga da interação foi equivalente à soma das cargas das estruturas mais estáveis, nesse caso, 0 (zero), e interações com as multiplicidades singleto e tripleto.

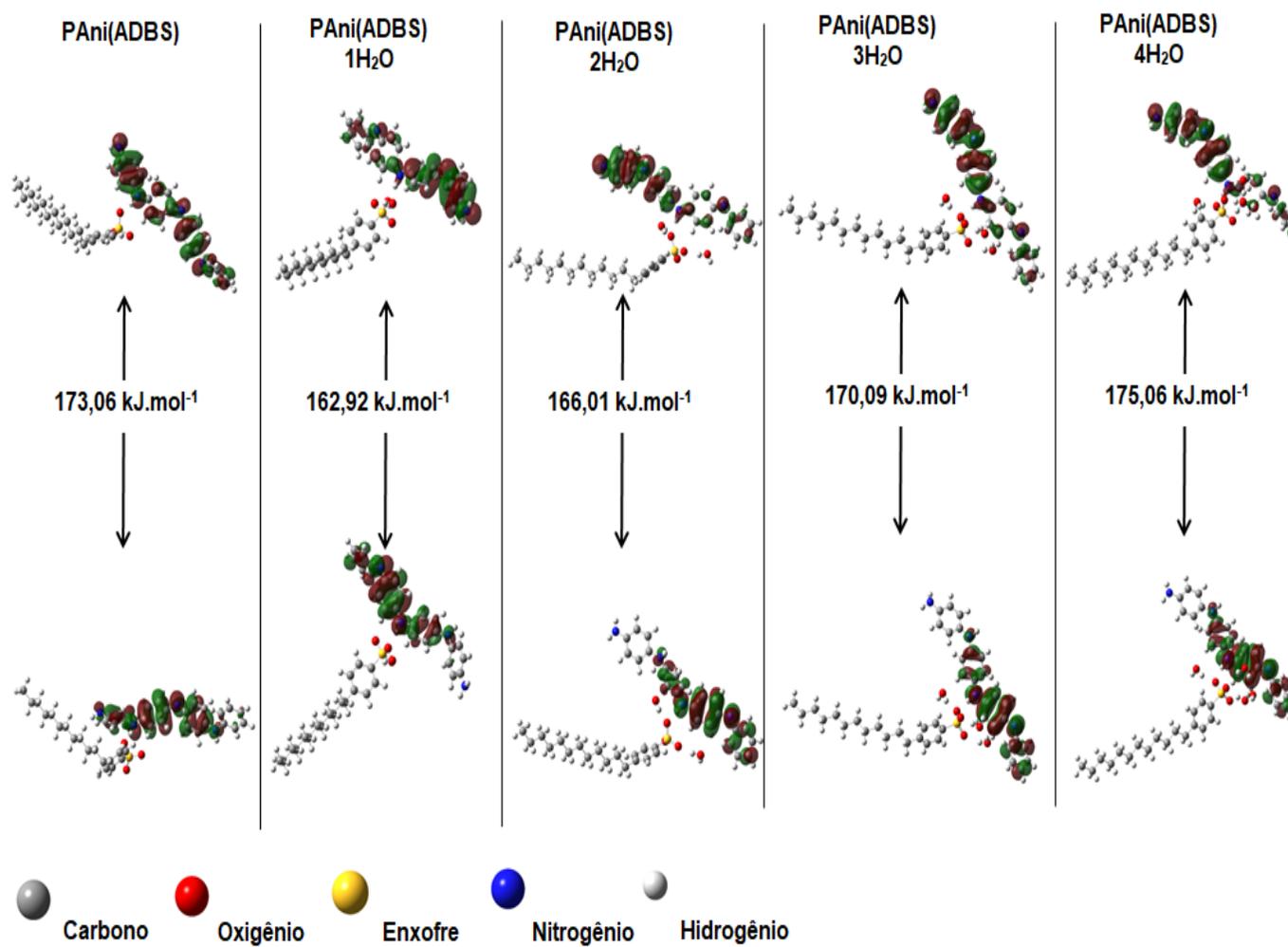
Figura 5.52 – Representação das geometrias dos *inputs* de interação entre a estrutura da BE(1), do ADBS e das n moléculas de água, $n = 0, 1, 2, 3$ e 4.



Fonte: O autor

Estão representadas, na Figura 5.53, as geometrias e orbitais de fronteira com seus respectivos “*gaps*” de energia da interação entre as estruturas da BE(1), do ADBS e das n moléculas de água. As geometrias referem-se às interações de menor energia em relação à multiplicidade singleto. Observa-se que as geometrias convergiram para a dopagem da BE(1), ou seja, houve a transferência de um próton entre as estruturas, formando o ânion DBS⁻ e o cátion da BE(1), o qual foi chamado SE(1). Os “*gaps*” de energia apresentaram valores de 162,92 e 175,06 kJ.mol⁻¹, nas interações contendo uma e quatro moléculas de água, respectivamente. Os orbitais HOMO e LUMO se localizaram em toda a estrutura do SE(1), no entanto, a

Figura 5.53 – Representação das geometrias otimizadas e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo): da estrutura da PANi(ADBS) e respectivas interações com moléculas de água.

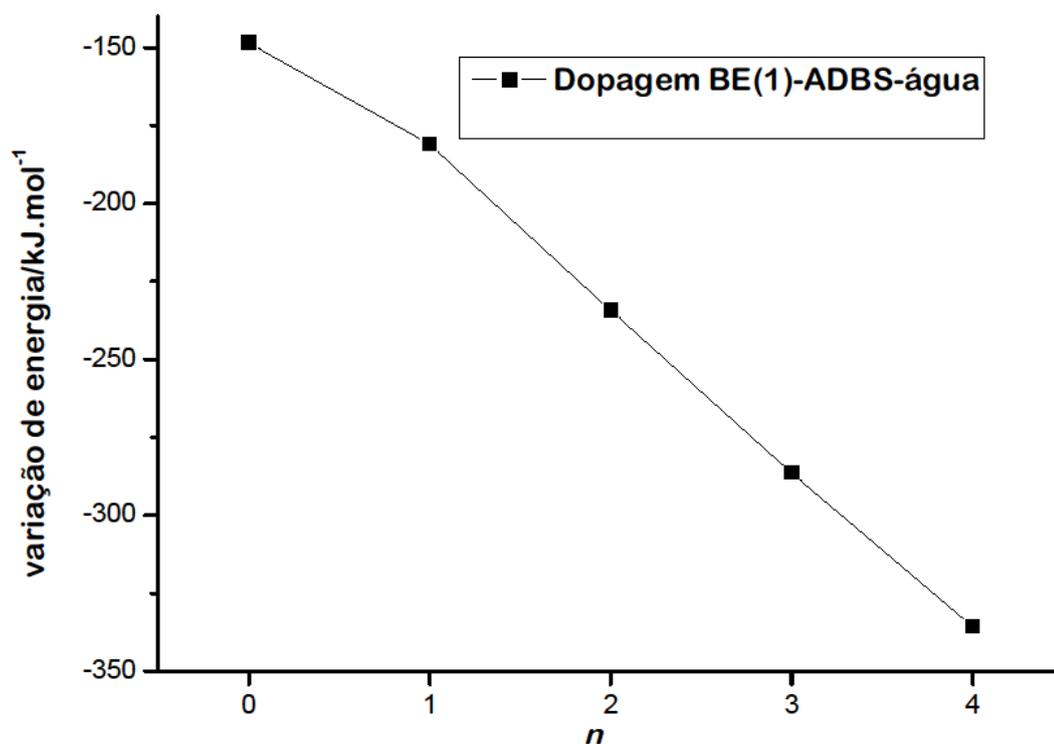


Fonte: O autor

densidade de orbitais HOMO aumentou na região mais distante do ponto de interação entre o DBS⁻ e a SE(1), enquanto os orbitais LUMO se concentraram mais na região onde ocorre a interação. Estes dados sugerem que a estrutura do ânion DBS⁻ formado atua como nucleófilo na interação com a SE(1).

Os resultados das variações de energia nas interações entre a estrutura da SE(1), do DBS⁻ e das n moléculas de água estão apresentados na Figura 5.54, os quais referem-se às interações apresentadas nas Figuras 5.59 e foram calculadas segundo a equação 5.35.

Figura 5.54 – Gráfico de ΔE das interações entre as estruturas do ADBS, da BE e das águas e o número de moléculas de água.



Fonte: O autor

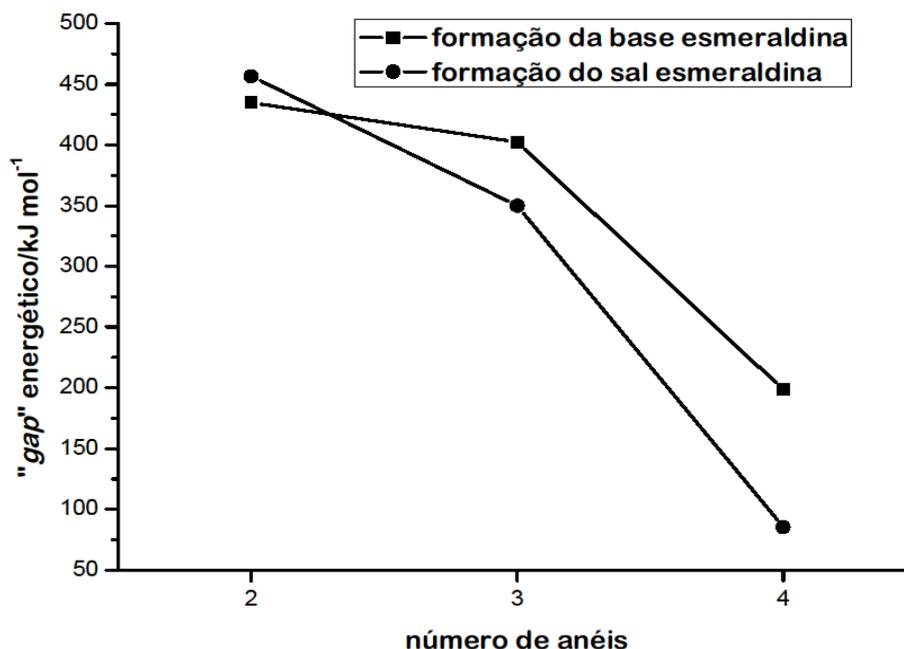
$$\Delta E(\text{DBS}^-/\text{SE}(1)/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{DBS}^-/\text{SE}(1)/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{ADBS}) + E(\text{BE})) \quad (5.35)$$

A variação de energia da dopagem BE pelo ADBS apresentou os valores de -148,34, -180,88, -234,14, -286,29 e -335,53 kJ.mol⁻¹. Percebe-se que são negativos e aumentam com a adição de água. Os dados indicam a dopagem da BE pelo ADBS, formando a PAni(ADBS) e sugerem que o meio aquoso favorece a dopagem.

5.1.10.1 A variação do “gap” energético e a condutividade elétrica da base e do sal esmeraldina

Na Figura 5.55 estão apresentados os valores de “gap” energético dos dímeros, trímeros da anilina (434,98 e 402,27 kJ mol⁻¹, respectivamente) e do *anilinium* (456,56 e 349,95 kJ mol⁻¹) e das unidades de repetição da base, 198,56 kJ mol⁻¹, e do sal esmeraldina, 85,15 kJ mol⁻¹. Observa-se uma tendência de redução acentuada do “gap” na formação do sal esmeraldina, indicando que a transição eletrônica entre as bandas de valência e de condução requer menos energia do que a base esmeraldina, sugerindo que a forma protonada seja melhor condutora de eletricidade. Experimentalmente, a condutividade elétrica do sal esmeraldina apresenta valores na ordem de 10⁻² S cm⁻¹, enquanto a base, na ordem de 10⁻⁹ S cm⁻¹ (STEJSKAL; PROKEŠ; TRCHOVÁ, 2008; ARAÚJO; DE PAOLI, 2009), estando em concordância com a modelagem teórica.

Figura 5.55 – Gráfico da variação do “gap” energético em função do número de anéis dos oligômeros da base e do sal esmeraldina

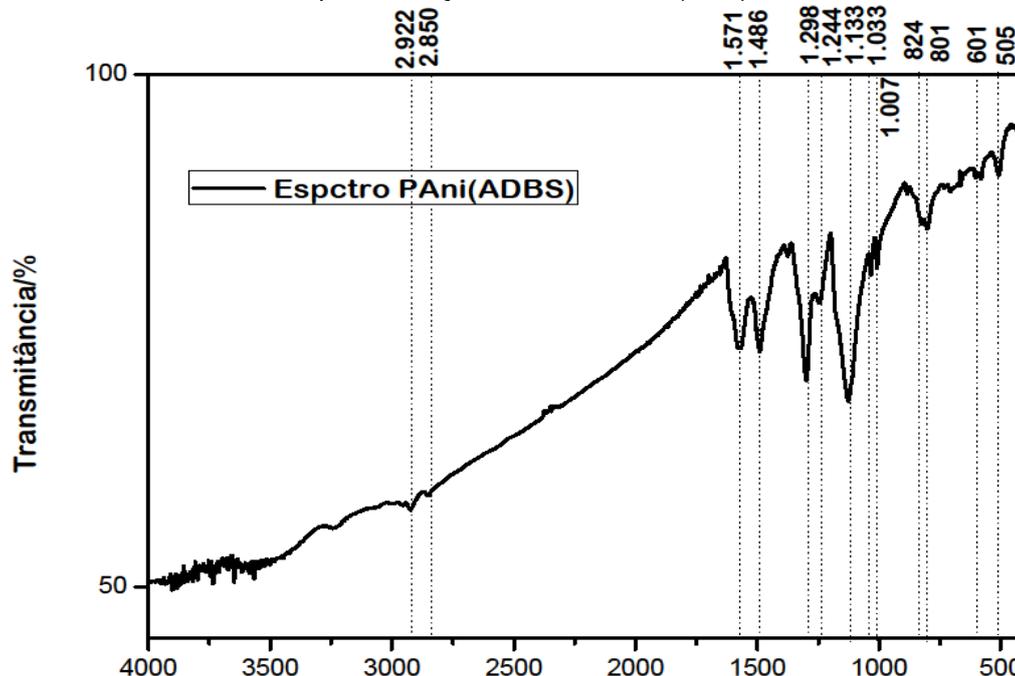


5.1.10.2 Resultados experimentais e modelagem molecular

Com o objetivo de avaliar o resultado da modelagem molecular, foi feita a síntese da PAni(ADBS), como é descrito no trabalho de Araújo e De Paoli (2009) e sua caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio e por medida de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas. Obteve-se a PAni(ADBS) na forma de pó verde escuro após a secagem e trituração. O espectro

vibracional na região do infravermelho está apresentado na Figura 5.56 e as atribuições dos picos na Tabela 5.5.

Figura 5.56 – Espectro vibracional na região do infravermelho médio do composto formado na polimerização do sal *anilinium*(DBS).



Fonte: O autor

Tabela 5.5 – Atribuições das absorções do espectro do composto formado na polimerização do sal *anilinium*(DBS).

Espectro Experimental PAni(ADBS) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Atribuições
~2.922 e 2.850	Estiramento assimétrico e simétrico C-H de cadeias alifáticas
~1.571	Estiramento simétrico da ligação C=C em quinóide
~1.486	Estiramento simétrico da ligação C=C em benzenóide
~1.298	Estiramento C-N em aminas aromáticas e deformação C-C
~1.244	Estiramento C-N ^o (associado à condutividade)
~1.133, 1.130 e 883	Estiramento simétrico do SO ₃ , estiramento S-Fenil e estiramento Fenil-alquila
~822 e 801	Deformação da ligação C-H fora do plano em anel benzênico <i>p</i> -dissubstituído
~690	Deformação do grupo SO ₃ em alquilbenzeno sulfonato
~580 e 505	Deformação fora do plano em anéis aromáticos

Fonte: (BARBOSA, 2007; ARAÚJO, 2005; ARAÚJO; DE PAOLI, 2009; ANWER; ANSARI; MOHAMMAD, 2013; BHADRA *et al*, 2014; DAVID *et al*, 2014; ASHOKAN *et al.*, 2015).

Os picos de absorção foram associados a modos vibracionais de ligações que confirmam a formação da PAni(ADBS). Estes dados estão de acordo com aqueles obtidos por Araújo e De Paoli (2009), e suportam os resultados da modelagem molecular que indicam a polimerização oxidativa do sal *anilinium*(DBS), gerando como produto a PAni(ADBS).

A condutividade elétrica apresentou valor de $3,36 \pm 0,17 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, compatível com os resultados obtidos para a PAni(ADBS) nos trabalhos de Araújo e De Paoli (2009), Anwer, Ansari e Mohammad (2013) e Ribeiro (2016).

A BE foi obtida pela desdopagem da PAni(ADBS) em solução aquosa de hidróxido de amônio. O composto obtido apresentou coloração azul escuro quando ainda em suspensão e após seco e triturado, apresentou coloração marrom acobreada. Este composto foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio e por medida de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas. O resultado do espectro obtido está apresentado na Figura 5.57 e as atribuições das absorções obtidas no espectro estão apresentadas na Tabela 5.6.

Figura 5.57 – Espectro vibracional na região do infravermelho médio do composto formado na desdopagem da PAni(ADBS).

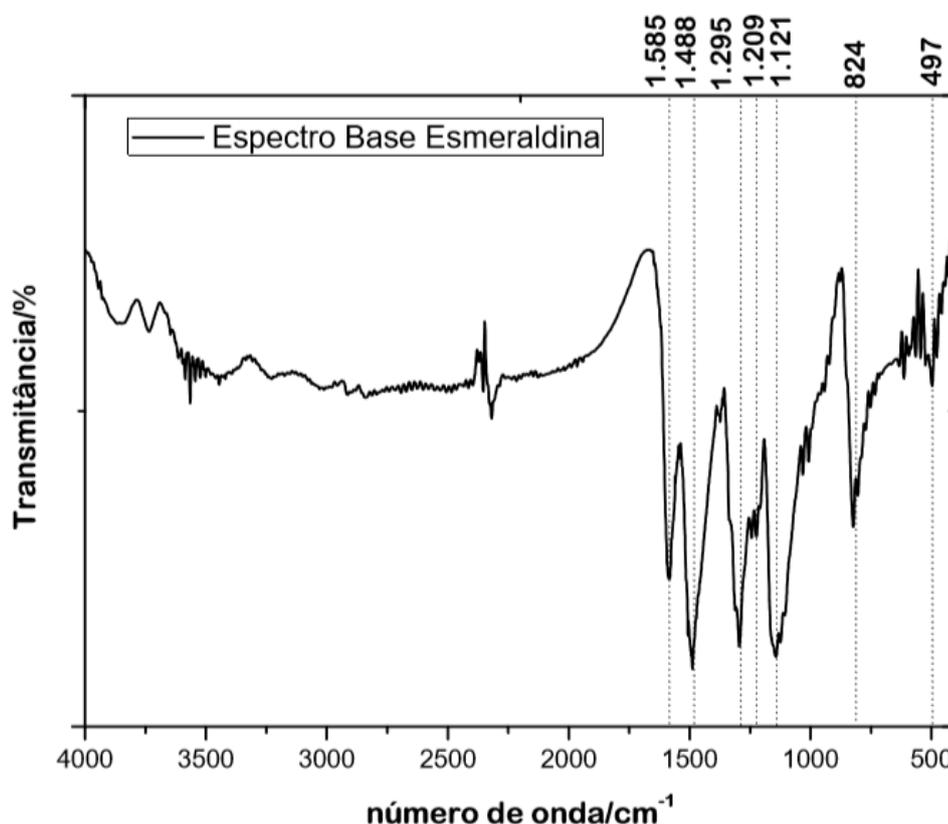


Tabela 5.6 – Atribuições das absorções do espectro do composto formado na desdopagem da PANi(ADBS).

Espectro Experimental PANi(ADBS) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Atribuições
~1.585	Estiramento simétrico e assimétrico da ligação C=C em anel quinoide (Q)
~1.488	Estiramento simétrico e assimétrico da ligação C=C em anel benzenóide (B)
~1.295	Estiramento C-N em amins aromáticas e deformação C-C
~1.121	Deformação C-H no plano (modo N=Q=N)
~824	Deformação da ligação C-H fora do plano em anel benzênico <i>p</i> -dissubstituído
~497	Deformação fora do plano em anéis aromáticos

Fonte: (BARBOSA, 2007; ARAÚJO, 2005; ARAÚJO; DE PAOLI, 2009; SILVÉRIO NETO, 2014; BHADRA *et al*, 2014; DAVID *et al*, 2014; RIBEIRO, 2016).

Os picos de absorção observados no espectro da PANi(ADBS) em 2.922 e 2.850 cm^{-1} , associados aos estiramentos assimétrico e simétrico C-H de cadeias alifáticas, e em 690 cm^{-1} , associado a deformação do grupo sulfônico, não são mais observados no espectro do composto obtido na reação entre a PANi(ADBS) e o hidróxido de amônio, indicando que ocorreu a desdopagem deste polímero, formando a base esmeraldina.

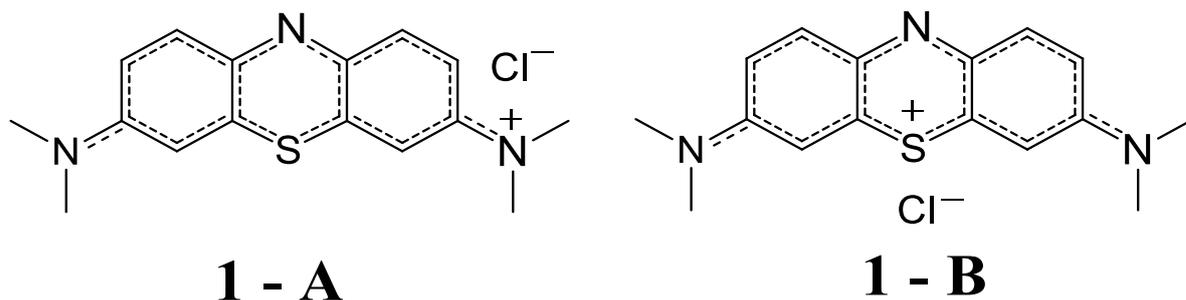
A condutividade elétrica da amostra foi medida pelo método de quatro pontas e obteve-se o valor de $(7,8 \pm 4,0)10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$, valor compatível com os resultados obtidos para a BE nos trabalhos de Stejskal, Prokeš e Trchová (2008), confirmando a desdopagem da PANi(ADBS).

5.2 ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO NA BASE ESMERALDINA E NA PANI(ADBS)

5.2.1 Dissolução do azul de metileno

Estão apresentadas, na Figura 5.58, as duas formas encontradas na literatura para a representação do AM.

Figura 5.58 – Representações da estrutura química do AM encontradas na literatura

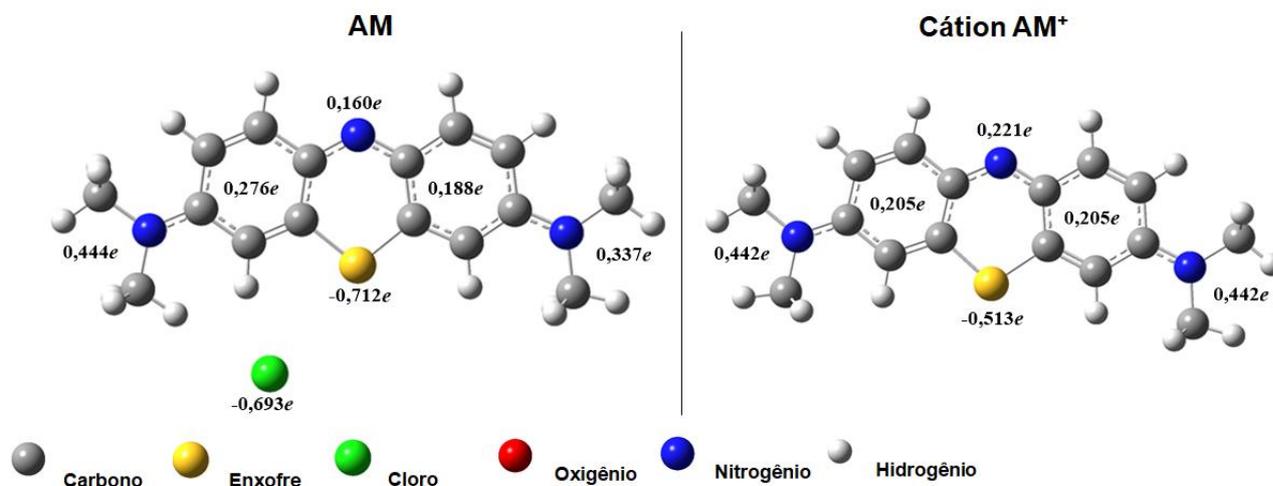


Fonte: Adaptada. 1 – A: (CHENG et al., 2015); 1 – B: (DUTRA, 2013).

A forma 1-A foi encontrada nos trabalhos de Longhinotti *et al.* (1996) e Dutra (2013), e a forma 1-B nos trabalhos de Bertella, Lopes e Penha (2012) e Cheng *et al.* (2015). Nessas representações as cargas encontram-se localizadas em regiões diferentes do cátion azul de metileno. Estas divergências podem gerar diferentes interpretações sobre a interatividade dessa estrutura com as outras. Visando compreender melhor suas propriedades de interação, foi analisada a distribuição de cargas e orbitais de fronteira sobre o AM.

Inicialmente, os *inputs* com as geometrias do azul de metileno (AM) e sua forma catiônica (Cátion AM⁺), apresentadas na literatura, foram construídos e otimizados, variando-se os parâmetros: carga (-2, -1, 0, +1 e +2); e multiplicidade compatível à carga (singleto, doubleto, tripleto e quarteto). Em seguida analisou-se as energias dos *inputs* e as cargas parciais nas estruturas. Os resultados estão apresentados na Figura 5.59, que mostra as estruturas do AM, na forma neutra e seu respectivo cátion, nas quais se obteve os menores valores de energia. Estas geometrias foram otimizadas, respectivamente, com carga 0 e +1, ambas com multiplicidade singleto. Observa-se que a distribuição de cargas parciais positivas encontra-se localizada por toda a estrutura do AM, tanto na forma neutra (na presença do contraíon cloreto), quanto na forma de cátion, exceto sobre o átomo de enxofre. Esta distribuição se acentua nos grupos dimetil-amina em ambas as estruturas. Estes dados indicam que a carga não se localiza em uma região específica da molécula, como sugerido nas estruturas apresentadas anteriormente.

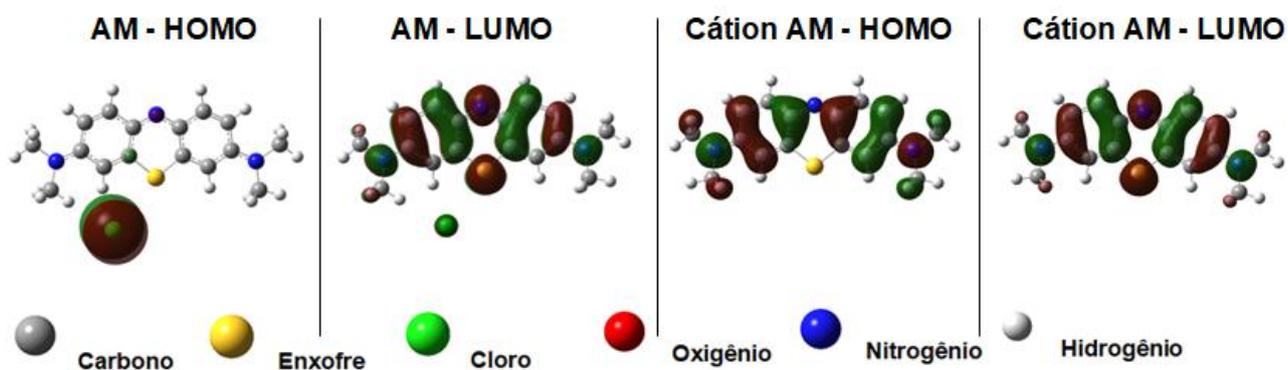
Figura 5.59 – Representação da geometria e distribuição de cargas das estruturas do AM na forma neutra e catiônica.



Fonte: O autor

Com o objetivo de compreender a distribuição de cargas e as regiões mais reativas, foram calculados os orbitais de fronteira do AM e do cátion AM^+ , cujos resultados estão apresentados na Figura 5.60.

Figura 5.60 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira das estruturas do AM e do cátion AM



Fonte: O autor

O orbital HOMO localiza-se na região do cloreto do AM, uma vez removido o cloreto, passa a localizar-se nos carbonos dos anéis aromáticos e nos hidrogênios das metilas. O orbital LUMO localiza-se em toda a estrutura do AM, exceto nos hidrogênios dos anéis, com intensidade menor nos grupos metila, independente da presença do cloreto.

Tanto a carga positiva, quanto os orbitais LUMO encontram-se distribuídos por toda a estrutura do AM. No entanto, há maior densidade de carga

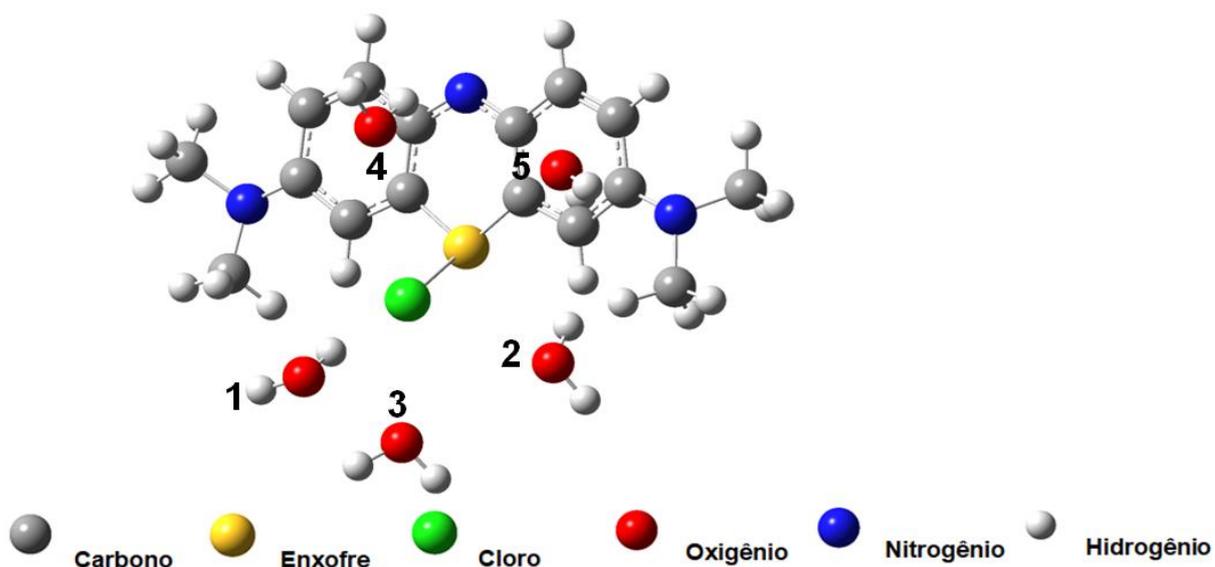
positiva na região dos grupos dimetil-amina, indicando que essa região atua, preferencialmente como eletrófilo.

Baseado nestes resultados foi construído os *inputs* de interação da estrutura do AM com n moléculas de água, $n = 1, 2, 3, 4$ e 5 , objetivando-se analisar a solubilização e dissociação do AM em meio aquoso, segundo as equações químicas 5.36 e 5.37.



As posições nas quais as moléculas de água foram adicionadas estão apresentadas na Figura 5.61, as quais foram escolhidas objetivando-se a interação entre a região do HOMO do AM e a região do LUMO das moléculas de água.

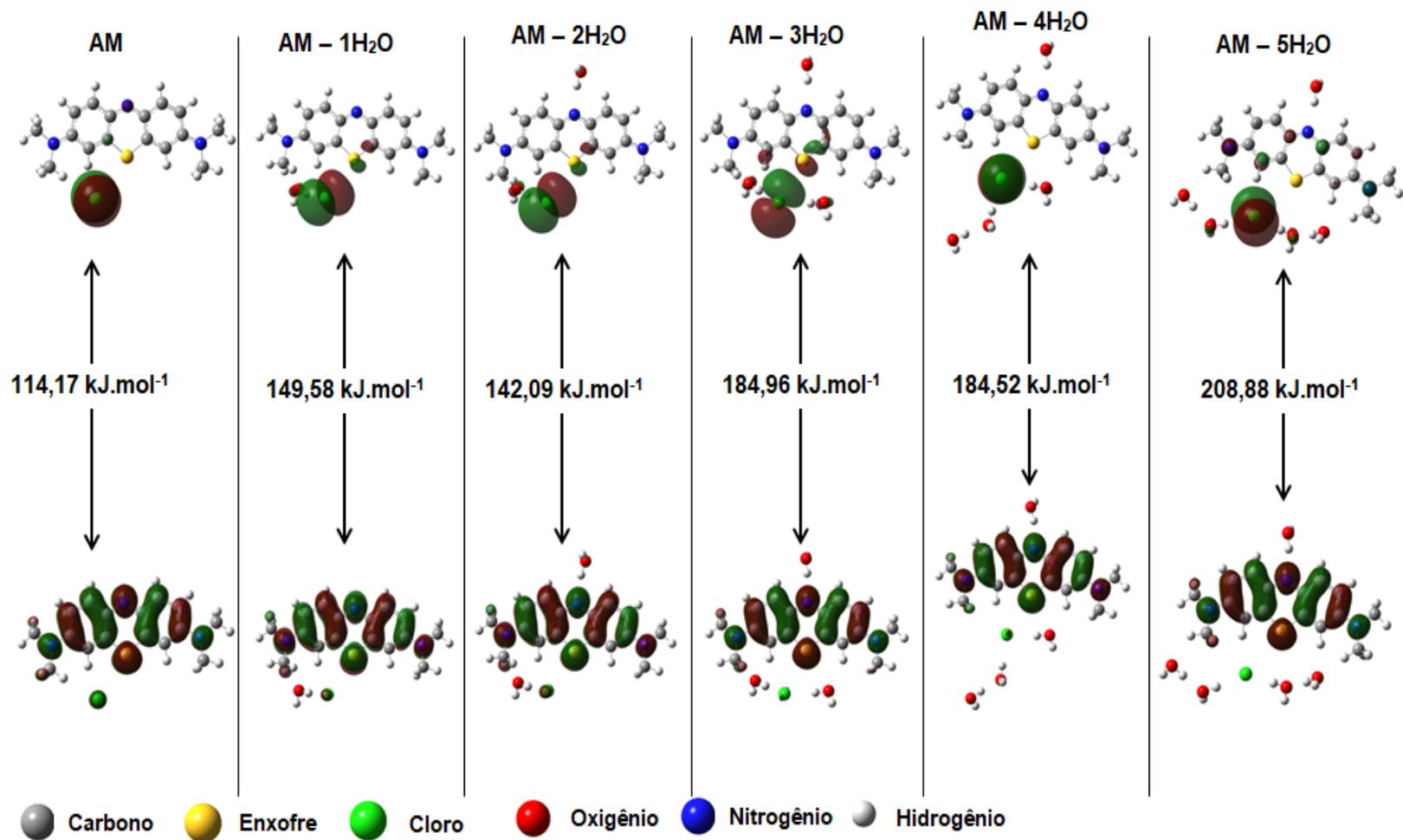
Figura 5.61 – Representação das posições das moléculas de água nos inputs de interação entre as estruturas do AM e das n moléculas de água, $n = 1, 2, 3, 4$ e 5 .



Fonte: O autor

As geometrias otimizadas e orbitais de fronteira da estrutura do AM isolado e das interações entre as estruturas do AM e das águas estão apresentadas na Figura 5.62 e referem-se às interações que apresentaram menor energia em relação à multiplicidade singleto. Observa-se que as moléculas de água se agrupam ao redor do cloreto. O “*gap*” de energia nas interações entre o AM e as águas aumentam com a adição de moléculas de água ao *cluster*, com exceção dos decréscimos apresentados pelos *clusters* contendo duas e quatro moléculas de

Figura 5.62 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira (HOMOs, em cima e LUMOs, em baixo) das estruturas estudadas na interação entre as estruturas do AM e das moléculas de água



Fonte: O autor

água. A primeira exceção ocorre ao se adicionar uma molécula de água na região do nitrogênio do anel central do AM, a segunda ocorre ao se adicionar uma molécula de água próximo a outra que interagia com o cloreto. Os orbitais HOMO nas interações entre o AM e as moléculas de água localizam-se principalmente no íon cloreto, enquanto o LUMO se localiza principalmente na estrutura do AM. Os dados indicam que o AM torna-se menos reativo em meio aquoso, no entanto, não ocorrem mudanças nas regiões nucleofílicas e eletrofílicas da estrutura e a análise das geometrias sugerem que a água solvata o corante.

Foram avaliadas as distribuições de cargas nas interações entre as estruturas do AM e das águas, os resultados estão apresentados na Tabela 5.7. O n indica o número de moléculas de água, δ_{Cl^-}/e , δ_{AM^+}/e e δ_{nH_2O}/e indicam, respectivamente, as cargas parciais da estrutura do cloreto, do AM e das n moléculas de água, em unidades de carga elementar. O campo vazio indica que a estrutura da água não estava presente no *cluster* analisado. Percebe-se que as cargas parciais sobre o Cl^- , coluna 2, apresentam valores negativos no intervalo de $0,7e$ e $0,8e$. As cargas parciais nas estruturas do AM^+ , coluna 3, apresentam valores positivos no intervalo de $0,7e$ e $0,8e$. As cargas residuais necessárias para manter a neutralidade elétrica do *cluster* estão distribuídas nas moléculas de água. Estes dados indicam que houve a ionização das estruturas do AM nas suas interações com água.

Tabela 5.7 – Resultado da distribuição de cargas: na estrutura do AM; e nas interações entre o AM e as n moléculas de água, $n = 1, 2, 3, 4$ e 5 .

n	δ_{Cl^-}/e	δ_{AM^+}/e	δ_{nH_2O}/e
0	-0,693	0,693	----
1	-0,717	0,767	-0,050
2	-0,712	0,704	0,008
3	-0,745	0,735	0,010
4	-0,710	0,650	0,060
5	-0,792	0,770	0,022

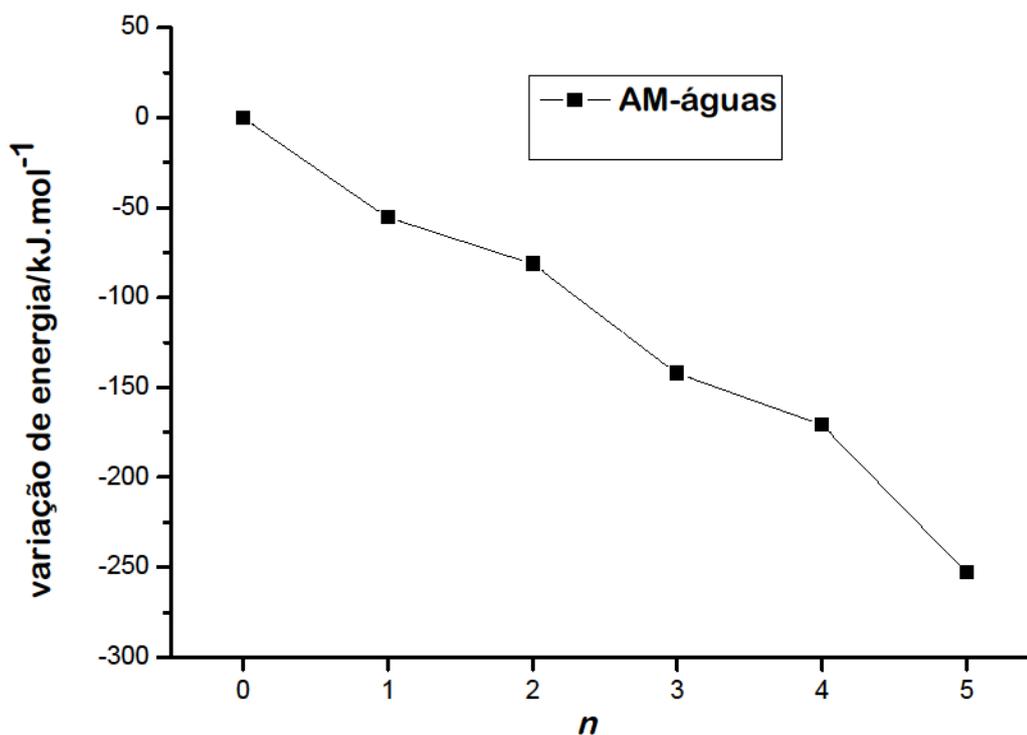
Fonte: O autor

Os resultados das variações de energia entre as estruturas do AM e das moléculas de água estão apresentadas na Figura 5.63, os quais referem-se às

interações apresentadas na Figura 5.62 e foram calculadas segundo a equação 5.38.

água. A primeira exceção ocorre ao se adicionar uma molécula de água na região do nitrogênio do anel central do AM, a segunda ocorre ao se adicionar uma molécula de água próximo a outra que interagia com o cloreto. Os orbitais HOMO nas interações entre o AM e as moléculas de água localizam-se principalmente no íon cloreto, enquanto o LUMO se localiza principalmente na estrutura do AM. Os dados indicam que o AM torna-se menos reativo em meio aquoso, no entanto, não ocorrem mudanças nas regiões nucleofílicas e eletrofílicas da estrutura e a análise das geometrias sugerem que a água solvata o corante.

Figura 5.63 – Gráfico da relação entre ΔE das interações entre as estruturas do AM e das águas e o número de moléculas de água.



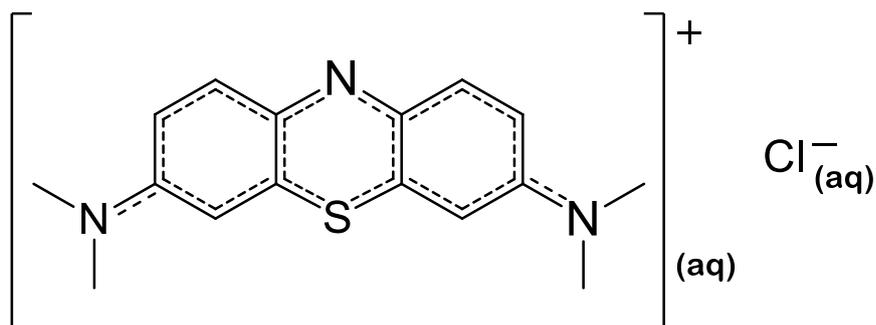
Fonte: O autor

$$\Delta E(\text{AM}/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{AM}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{AM})) \quad (5.38)$$

As variações de energia das interações do AM com as águas apresentaram valores de -55,45, -81,20, -142,12 e -170,67 kJ.mol⁻¹. Percebe-se que os valores ficam mais negativos com a adição das águas, indicando que o AM é solúvel.

A partir dos dados obtidos na análise da distribuição de cargas, orbitais de fronteira, variação do “*gap*” e da energia das estruturas, foi proposta uma representação para a estrutura química do azul de metileno, mostrada na Figura 5.64, na qual a carga positiva no cátion AM não está localizada em uma região específica, mas distribuída na estrutura.

Figura 5.64 – Representação da estrutura química proposta para o azul de metileno

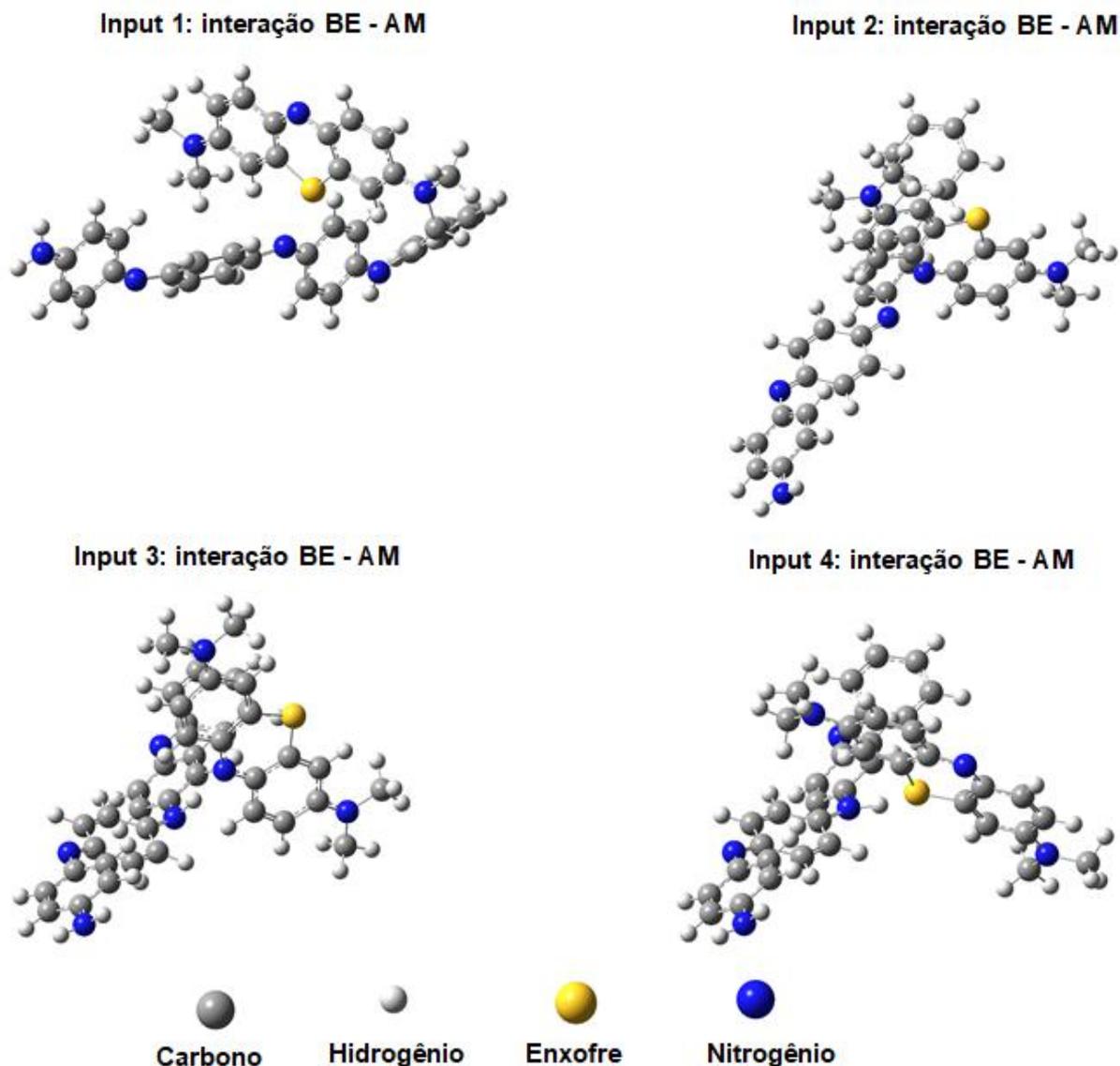


Fonte: O autor

5.2.2 Adsorção do AM na base esmeraldina e na PANi(ADBS)

Nessa etapa, foi avaliada a adsorção do AM na base esmeraldina e na PANi(ADBS). Os *inputs* das interações entre as estruturas foram construídos utilizando as geometrias otimizadas nas etapas anteriores, nas posições representadas na Figura 5.65, com os seguintes *inputs*: 1) a interação ocorre entre a região do átomo de enxofre no AM e a região de um dos grupos imínicos da base; 2) a interação ocorre entre a região do átomo de nitrogênio heterocíclico e a região de um dos grupos imínicos da base; 3) a interação ocorre entre a região do átomo de nitrogênio heterocíclico e a região de um dos grupos amínicos da base; e 4) a interação ocorre entre a região do átomo de enxofre e a região de um dos grupos amínicos da base. A carga das interações foram equivalentes à soma das cargas das estruturas mais estáveis, nesse caso, +1 (um positivo), e foram otimizadas com as multiplicidades singleto e tripleto.

Figura 5.65 – Representação das geometrias dos *inputs* de interação entre o AM e a BE.

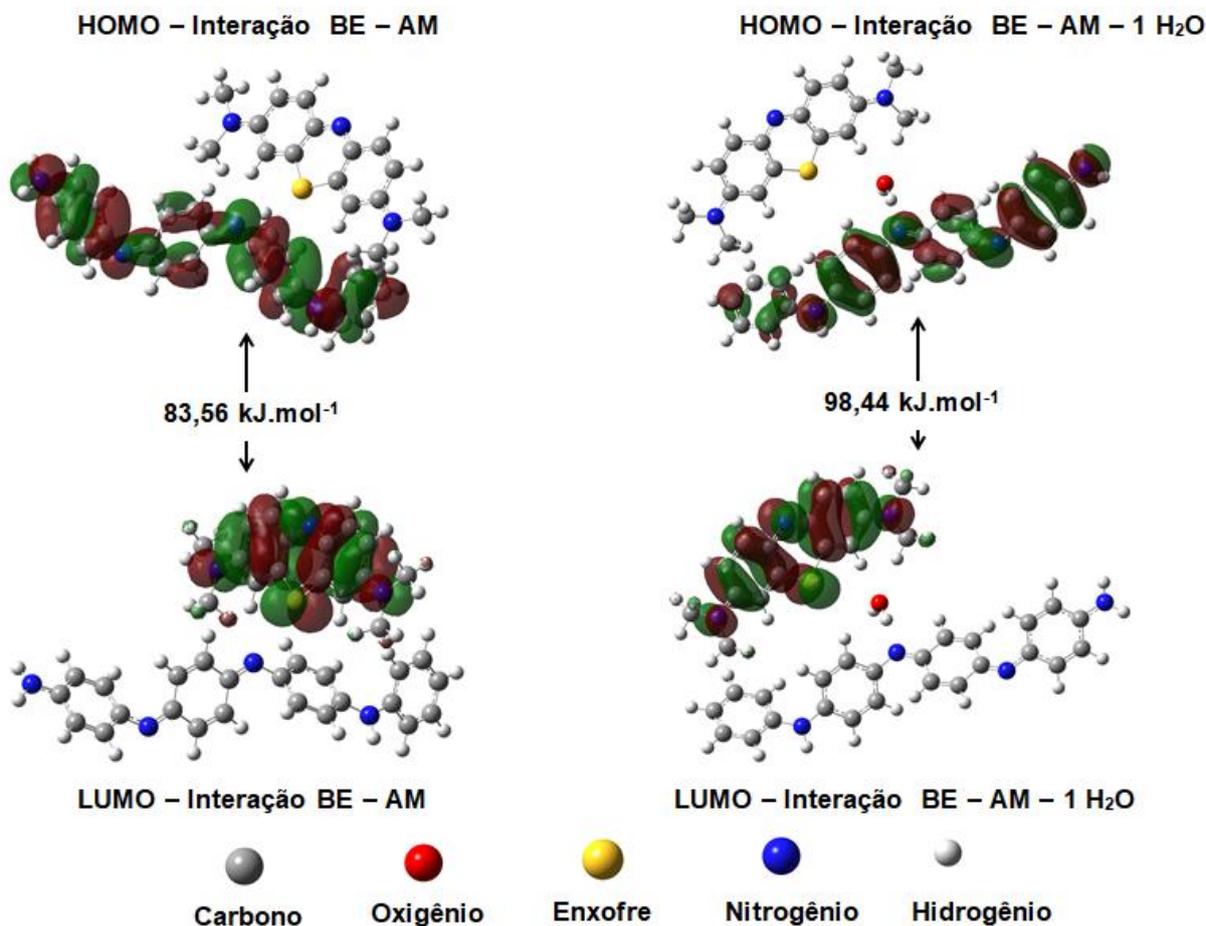


Fonte: O autor

A geometria das estruturas presente no input 1, com multiplicidade singleto, apresentou menor energia em relação às demais após a otimização. A este cluster foi adicionado uma molécula de água na região de interação entre as estruturas e foi feita uma nova otimização. Na Figura 5.66 estão representados os resultados referentes às geometrias e os orbitais de fronteira. Observa-se que ocorre um distanciamento das estruturas do AM e da BE quando adiciona-se uma molécula de água ao *cluster*. Os orbitais HOMO se localizam na estrutura da BE, enquanto os orbitais LUMO se localizam na estrutura do AM. O “*gap*” de energia da interação entre as estruturas do AM, da BE e da água apresentou valor maior em relação à

interação do AM e da BE. Estes dados sugerem que as estruturas do AM e da BE interagem mais fortemente com a água do que entre si.

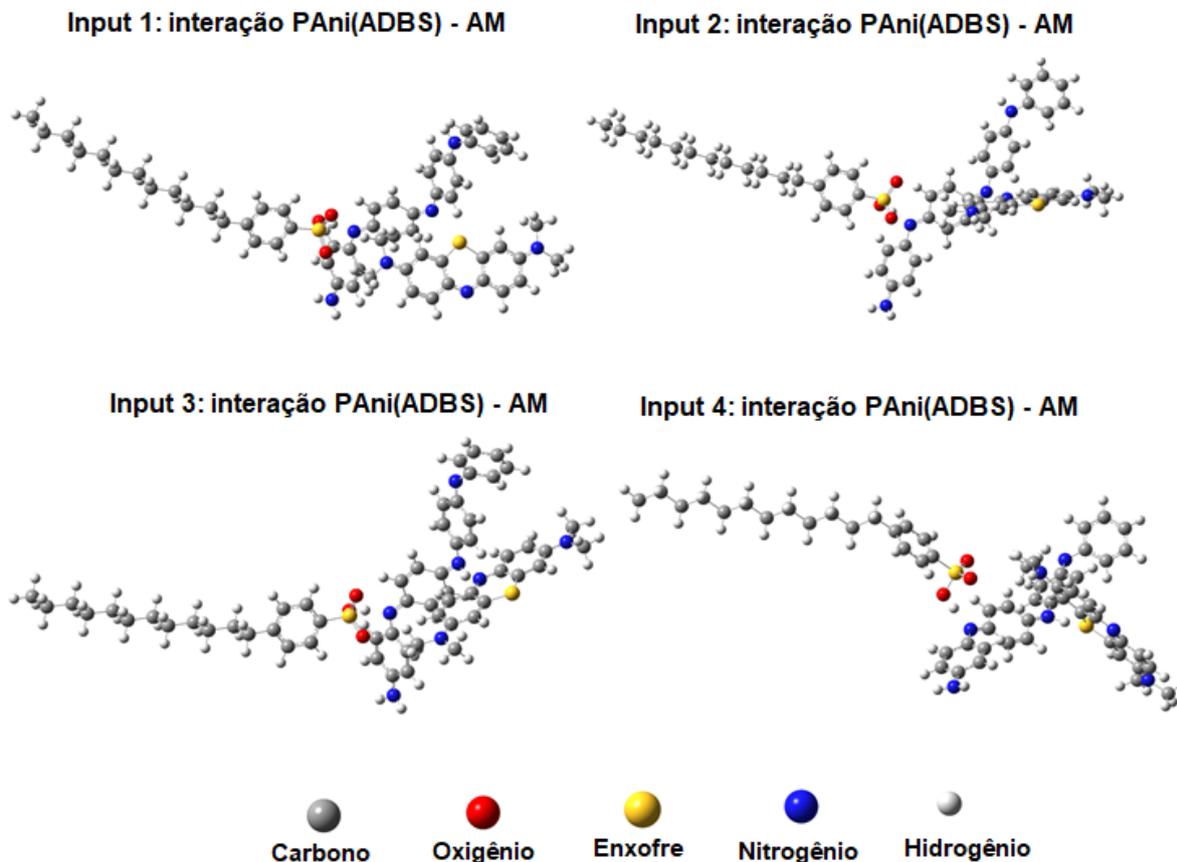
Figura 5.66 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira da interação entre o AM e a BE e entre o AM, a BE e uma molécula de água.



Fonte: O autor

Os *inputs* das interações entre as estruturas da PAni(ADBS) e do AM foram construídos utilizando as geometrias otimizadas nas etapas anteriores, nas posições representadas na Figura 5.67. Para a construção dos *inputs* de interação entre o AM, a BE e o ADBS, foram utilizadas as geometrias de interação entre o AM e a BE, adicionando-se, na região do grupo imínico vizinho, a estrutura do ADBS. A carga das interações foram equivalentes à soma das cargas das estruturas mais estáveis, nesse caso, +1 (um positivo), e as interações foram otimizadas com as multiplicidades singleto e tripleto.

Figura 5.67 – Representação das geometrias dos *inputs* de interação entre o AM, a BE e o ADBS.

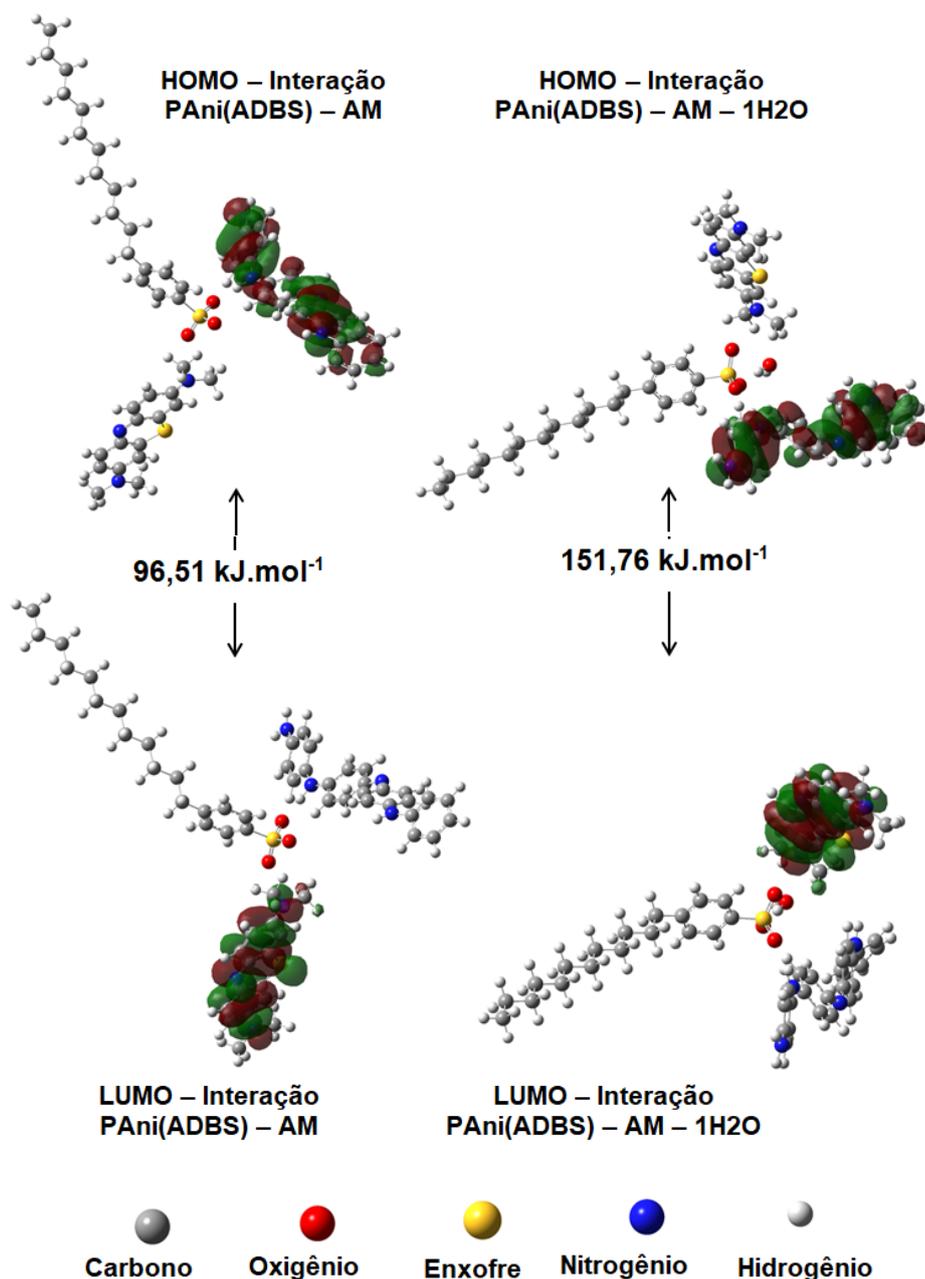


Fonte: O autor

A geometria das estruturas presentes no *input* 1, com multiplicidade singlete, apresentou menor energia em relação às demais após a otimização. A este cluster foi adicionado uma molécula de água na região de interação entre as estruturas e foi feita uma nova otimização. A Figura 5.68 mostra os resultados referentes às geometrias e orbitais de fronteira da interação entre a BE, o ADBS e o AM e da interação entre a BE, o ADBS, o AM e uma molécula de água. Observa-se que, após a otimização, ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio do ADBS para a BE, formando as estruturas do SE e do DBS⁻. O AM passa a interagir com o DBS⁻, entre a região das metilas de uma das extremidades do AM e a região do grupo sulfônico do DBS⁻. A adição da molécula de água não altera a configuração das demais estruturas. Os orbitais HOMO se localizam no SE, enquanto os orbitais LUMO no AM. O “*gap*” de energia da interação entre as estruturas do AM, do DBS⁻, do SE e da água apresentou valor maior em relação à interação do AM, do DBS⁻ e do SE. Estes dados indicam que ocorre a dopagem da BE pelo ADBS formando a PAni(ADBS) e sugerem que o AM interage com a PAni(ADBS), mesmo na presença

de água. Os dados indicam ainda que a interação entre a PAni(ADBS) são mais estáveis em meio aquoso.

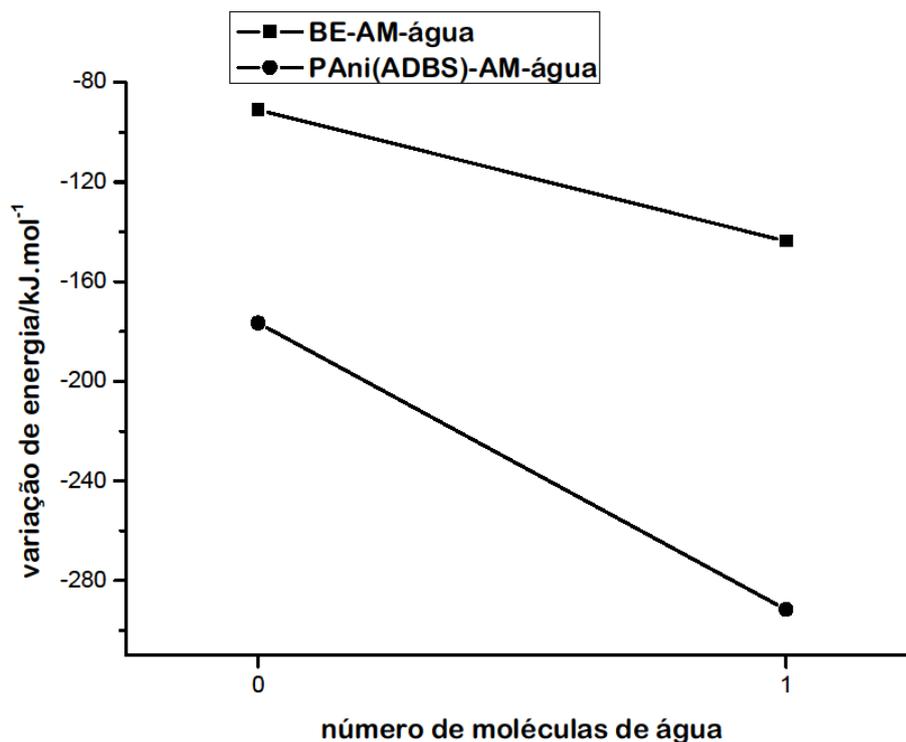
Figura 5.68 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira da interação entre a PAni(ADBS) e da interação entre a PAni(ADBS), o AM e uma molécula de água.



Fonte: O autor

Na Figura 5.69, estão apresentados os resultados das variações de energia das interações entre as estruturas da BE, do AM e das águas e da interação entre as estruturas da PAni(ADBS), do AM e das águas, os quais referem-se as geometrias apresentadas nas Figuras 5.67 e 5.68 e foram calculadas segundo as equações 5.39 e 5.40.

Figura 5.69 – Gráfico da relação entre ΔE das interações: entre as estruturas da BE, do AM e da água; e entre as estruturas da PAni(ADBS), do AM e da água e o número de moléculas de água.



Fonte: O autor

$$\Delta E(\text{BE}/\text{AM}/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{BE}/\text{AM}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{BE}) + E(\text{AM})) \quad (5.39)$$

$$\Delta E(\text{PAni(ADBS)}/\text{AM}/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{PAni(ADBS)}/\text{AM}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{ADBS}) + E(\text{BE}) + E(\text{AM})) \quad (5.40)$$

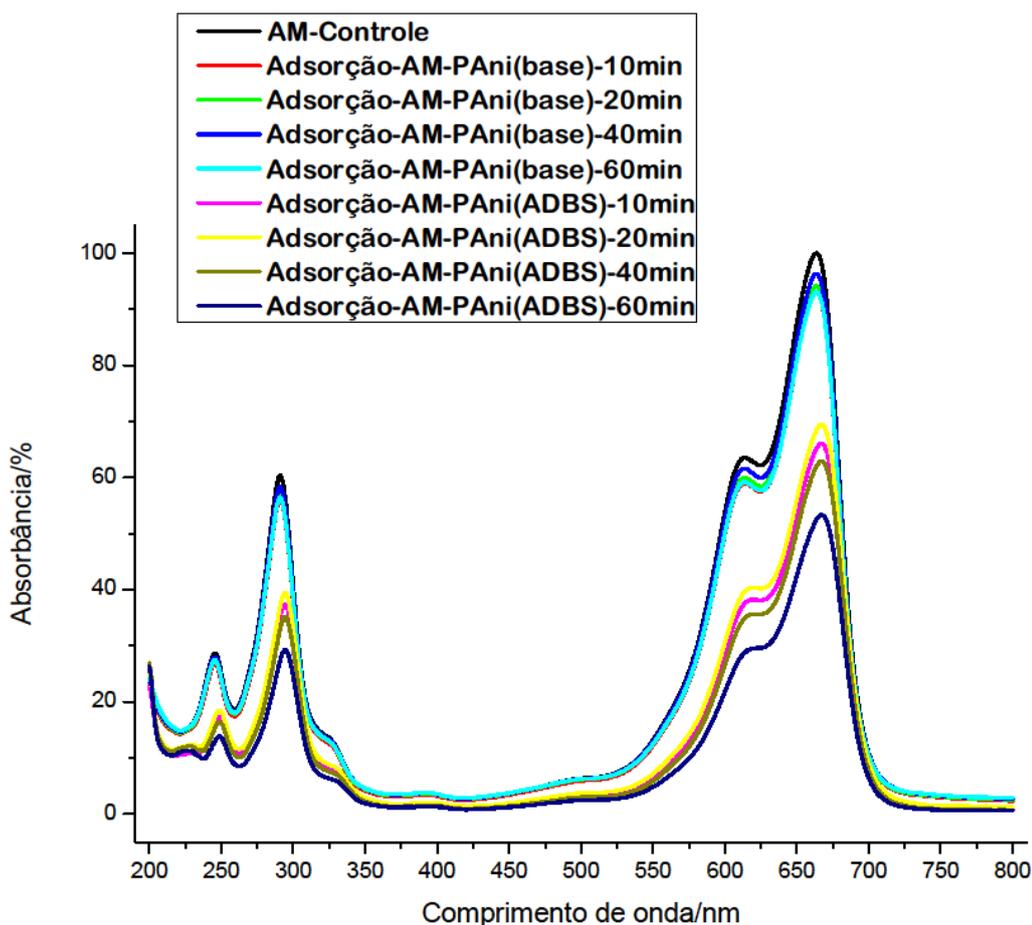
As variações de energia nas interações entre a BE e o AM e entre a PAni(ADBS) e o AM são negativas e aumentam com a adição de água. As variações de energia da PAni(ADBS) são maiores que as da BE. Ao se adicionar uma molécula de água ao *cluster*, esta se interpõe entre a BE e o AM e a variação de energia é maior do que a interação sem água. Isto indica que estes compostos interagem mais fortemente com a água do que entre si. Os resultados sugerem que, em meio aquoso, a PAni(ADBS) atua como adsorvente do AM enquanto a BE diminui a sua interação com o AM na presença de água, não atuando como um bom adsorvente para este corante.

5.2.2.1 Resultados experimentais e modelagem molecular

Com o objetivo de avaliar os resultados da modelagem molecular, foram realizados ensaios de adsorções, os quais estão apresentados na Figura 5.70, que

mostra os espectros eletrônicos na região do UV-Visível das absorções das soluções de AM após a adsorção. A legenda indica o agente adsorvente utilizado e o tempo de exposição.

Figura 5.70 – Espectros eletrônicos na região do UV-Visível dos sobrenadantes das adsorções da BE e da PAni(ADBS) na solução de AM.



Foi usado como referência o pico de absorção em 665 nm (GUPTA *et al.*, 2014). A capacidade de adsorção foi avaliada em função da diminuição na concentração do AM, que é diretamente proporcional à absorbância. Observa-se que no tempo de adsorção de 60 min, o percentual de variação na absorbância usando a BE foi de 7 % e a PAni(ADBS), de 49 %. Os resultados mostram que a PAni(ADBS) é um agente de adsorção mais eficiente do que a BE. Este comportamento está de acordo com os cálculos teóricos, e sugerem que o ácido dopante exerce influência no processo de adsorção.

6 CONCLUSÃO

Os programas computacionais foram desenvolvidos e se mostraram eficientes na realização das tarefas de construção dos *inputs* e coleta de dados nos *outputs* da modelagem molecular.

Realizou-se a modelagem da interação entre a anilina e o ADBS, na presença de água e esta indicou a formação do sal *anilinium*(DBS). Sintetizou-se e caracterizou-se o sal *anilinium*(DBS) por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, confirmando a sua formação e o resultado teórico.

Realizou-se a modelagem da oxidação do *anilinium* e da interação entre seus produtos. Os resultados indicaram a polimerização do *anilinium*. Sintetizou-se e caracterizou-se a PAni(ADBS) por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e por medida de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, confirmando a formação do polímero e o resultado teórico.

Desdopou-se a PAni(ADBS) e o produto foi caracterizado espectroscopia vibracional na região do infravermelho e por medida de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, confirmando a formação da base esmeraldina.

A adsorção do azul de metileno foi modelada e os resultados indicaram que a PAni(ADBS) adsorve melhor este corante em comparação com a base esmeraldina. Procedeu-se com os ensaios de adsorção do azul de metileno nos dois polímeros e a caracterizou-se o sobrenadante das adsorções por espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível. Os dados obtidos confirmaram a modelagem molecular.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, P.N. ABELL, L. MIDDLETON, A. MONKMAN, A.P. Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline using dichromate oxidant. **Synthetic Metals**. V. 84, p. 61-62, 1997.

AHO, A. V. KERNIGHAN, B. W. WEINBERGER, P. J. **The AWK Programming Language**. 1st Edition, Murray Hill, New Jersey, USA, Addison-Wesley Publishing Company, 1988.

ANWER, T. ANSARI, M. O. MOHAMMAD, F. Dodecylbenzenesulfonic acid micelles assisted in situ preparation and enhanced thermoelectric performance of semiconducting polyaniline–zirconium oxide nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. V. 19, p. 1653-1658, 2013.

ARAÚJO, O. A. BOTTER JR., W. CARVALHO, J. F. VERDE, E. L. Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas. **Química Nova**. V. 26, n. 5, p. 754-756, 2003.

ARAÚJO, O. A. DE PAOLI, M. A. De Pilot plant scale preparation of dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline in ethanol/water solution: Control of doping, reduction of purification time and of residues. **Synthetic Metals**. V. 159, p. 1968-1974, 2009.

ARAÚJO, O. A. **Síntese da PANi(ADBS) em escala pré-piloto e processamento de suas blendas com Noryl[®] e HIPS**. Campinas: Unicamp-SP, 2005. 194 f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

ARMES, S. P. MILLER J. F. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulfate. **Synthetic Metals**. V. 22, p. 385-393, 1998.

ASHOKAN, S. PONNUSWAMY, V. JAYAMURUGAN, P. CHANDRASEKARAN, J. SUBBA RAO Y.V. Influence of the counter ion on the properties of organic and inorganic acid doped polyaniline and their Schottky diodes. **Superlattices and Microstructures**. V. 85, p. 282-293, 2015.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007. 189 f.

BERTELLA, F. LOPES, C. W. PENHA, F. G. Utilização do corante azul de metileno adsorvido em argilas para pigmentação de tintas epóxi. **Vivências: Revista Eletrônica de Extensão da URI**. V. 8, n. 14, p. 236-246, 2012.

BHADRA, J. MADI, N. K. AL-THANI, N. J. AL-MAADEED, M. A. Polyaniline/polyvinyl alcohol blends: Effect of sulfonic acid dopants on microstructural, optical, thermal and electrical properties. **Synthetic Metals**. V. 191, p. 126-134, 2014.

BHADRA, S. KHASTGIR, D. SINGHA, N. K. LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**. V. 34, p. 783–810, 2009.

BLÁHA, M. VARGA, M. PROKES, J. ZHIGUNOV, A. VOHLÍDAL, J. Effects of the polymerization temperature on the structure, morphology and conductivity of polyaniline prepared with ammonium peroxodisulfate. **European Polymer Journal**. V. 49, n. 12, p. 3904-3911, 2013.

BOUDREAUX, D. S. CHANCE, R. R. WOLF, J. F. SHACKLETTE, L. W. BRÉDAS, J. L. THÉMANS, B. ANDRÉ, J. M. SILBEY, R. Theoretical studies on polyaniline. **The Journal of Chemical Physics**. V. 85, p. 4584-4590, 1986.

BRÉDAS, J. L. STREET, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Accounts of Chemical Research**. V. 18, p. 309-315, 1985.

CASTELLAN, G. Espontaneidade e equilíbrio. In: _____ Fundamentos de Físico-Química; tradução: SANTOS, C. M. P. FARIA, R. B. 1ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2015, p. 215-230.

CASTRO, A. N. C. ALMEIDA, L. R. ANJOS, M. M. OLIVEIRA, G. R. NAPOLITANO, H. B. VALVERDE, C. BASEIA, B. Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties and structural characterization of 3-Acetyl-6-Bromocoumarin. **Chemical Physics Letters**. V. 653, p. 122–130, 2016.

CHEN, J. CESARIO, T. C. RENTZEPIS, P. M. Effect of pH on Methylene Blue Transient States and Kinetics and Bacteria Photoinactivation. **The Journal of Physical Chemistry A**. V. 115, p. 2702-2707.

CHENG, Y. FENG, Q. REN, X. YIN, M. ZHOU, Y. XUE, Z. Adsorption and removal of sulfonic dyes from aqueous solution onto a coordination polymeric xerogel with

amino groups. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 485, p. 125-135, 2015.

ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G. Recent advances in polyaniline research: polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**. Belgrade, Serbia, v. 177, p. 1-47, 2013.

COCHET, M. LOUARN, G. QUILLARD, S. BOYER, M.I. BUISSON, J. P. LEFRANT, S. Theoretical and experimental vibrational study of polyaniline in base forms: non-planar analysis. Part I. **Journal of Raman Spectroscopy**. V. 31, p. 1029-1039, 2000.

CHRISTENSEN, A. S. KUBAŘ T. CUI, Q. ELSTNER, M. Semiempirical Quantum Mechanical Methods for Noncovalent Interactions for Chemical and Biochemical applications. **Chemical Reviews**. V. 116, p. 5301-5337, 2016.

DAVID, T. MATHAD, J. K. PADMAVATHI, T. VANAJA, A. Part-A: Synthesis of polyaniline and carboxylic acid functionalized SWCNT composites for electromagnetic interference shielding coatings. **Polymer**. V. 55, n. 22, p. 5665-5672, 2014.

DHAND, C. DAS, M. DATTA, M. MALHOTRA, B. D. Recent advances in polyaniline based biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**. V. 26, p. 2811–2821, 2011.

DUTRA, D. A. M. **Avaliação do fotossensibilizador azul de metileno em diferentes formulações para uso em terapia fotodinâmica**. Santa Maria: UFSM-RS. 2013. 61 f. Tese (Mestrado em Ciências Odontológicas). Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

FERREIRA, A. D. Q. O impacto do cromo nos sistemas biológicos. **Química Nova**. V. 25, n. 4, p. 572-578, 2002.

FLEMING, I. **Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions**. Cambridge: John Wiley & Sons Ltd. 2009. Student Edition. 378 f.

FRANÇA, E. **Produção de filmes automontados constituídos por polianilina associados ao exopolissacarídeo fúngico botrisferanal**. Londrina: UEL-PR, 2007. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, 2007.

GOMES, E. C. OLIVEIRA, M. A. S. Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid(HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the

Two Synthesized Polyanilines. **American Journal of Polymer Science**. V. 2, n. 2, p. 5-13, 2012.

GRIFFITHS, D. J. The wave function. In: _____ **Introduction to Quantum Mechanics**. New Jersey: Prentice Hall, 1994. 1st ed. Cap 1, p. 1-17.

GUPTA, V. K. PATHANIA, D. KOTHIYAL, N. C. SHARMA, G. Polyaniline zirconium (IV) silicophosphate nanocomposite for remediation of methylene blue dye from waste water. **Journal of Molecular Liquids**. V. 190, p. 139-145, 2014.

HEEGER, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**. V. 40, p. 2591 - 2611, 2001.

HINO, T. SEIDA, Y. TAKAHASHI, T. KURAMOTO, N. Synthesis and characterization of polyanilines doped with several carboxylic acids and with a carboxylic acids equivalent. **Polymer International**. V. 55, p. 243–247, 2006.

HUGUENIN, F. Transporte de carga em compósitos de polianilina/V₂O₅. **Química Nova**. V. 27, n. 3, p. 393-398, 2004.

JAAOH, D. PUTSON, C. MUENSIT, N. Deformation on segment-structure of electrostrictive polyurethane/polyaniline blends. **Polymer**. V. 61, p. 123-130, 2015.

KHAIRY, M. GOUDA, M. E. Electrical and optical properties of nickel ferrite/polyaniline nanocomposite. **Journal of Advanced Research**. V. 6, p. 555–562, 2015.

KATSUDA, M. MITANI, M. YOSHIOKA, Y. A B3LYP study on electronic structures of [(X)_mMn(μ-oxo)₂Mn(Y)_n]^{q+} (X, Y = H₂O, OH and O) as a Mn cluster model of OEC. **Journal of Biophysical Chemistry**. V. 3, n. 2, p. 111-126, 2012.

KUMAR, D. SHARMA, R. C. Advances in Conductive Polymers. **European Polymer Journal**. V. 34, n. 8, p. 1053-1060, 1998.

KWON, O. MCLEE, M. L. Calculations of Band Gaps in Polyaniline from Theoretical Studies of Oligomers. **The Journal of Chemical Physics**. V. 104, p. 1686-1694, 2000.

LANGTANGEN, H. P. **A Primer on Scientific Programming with Python**. New York: Springer, 2009, 726 p.

LEAL, P. V. B. GREGÓRIO, A. M. OTONI, E. SILVA, P. R. KRAUSER, M. O. HOLZBACH, J. C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. V. 3, n. 4, p. 166-171, 2012.

LEE, B. KIM H. YANG, H. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films. **Current Applied Physics**. V. 12, p. 75-80, 2012.

LETHEBY, H. XXIX. - On the production of a blue substance by the electrolysis of sulfate of aniline. **Journal of the Chemical Society**. V. 15, p. 161-163, 1862.

LEYVA, M. E. BARRA, G. O. SOARES, B. G. Mistura PAni.DBSA/SBS Obtida por Polimerização "In Situ": Propriedades Elétrica, Dielétrica e Dinâmico-Mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V. 12, n. 3, p. 197-205, 2002.

LONGHINOTTI, E. FURLAN, L. LARANJEIRA, M. C. M. FÁVERE, V. T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química Nova**. V.19, n. 3, p. 221-224, 1996.

MASSOUMI, B. AGHILIA, H. ENTEZAMIB, A. Investigation of Electrochemical Copolymerization of 1-Naphthylamineaniline in the Presence of Various Organic Sulfonic Acids. **Journal of the Chinese Chemical Society**. V. 56, p. 741-747, 2009.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**. V.19, n.4, 1996.

MEDEIROS, E. S. OLIVEIRA, J. E. CONSOLIN-FILHO, N. PATERNO, L. G. MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores: Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. V. 72, p. 62-77, 2012.

MORGON, N. H. Computação em química teórica: informações técnicas. **Química Nova**. V. 24, p. 676-682, 2001.

MURINELLO, A. BICHO, M. INÁCIO, R. E. LOUREIRO, M. C. Meta-hemoglobinemia. **Medicina Interna**. V. 8, n. 4, p. 210-216, 2001.

NAAR, N. LAMOURI, S. BELAABED, B. KOUROUGHLI, T. GABOUZE, N. Influence of Dibenzoyl Tartaric Acid on the Electrical Performances of the Polyaniline. **Polymer Journal**. V. 41, n. 5, p. 432-436, 2009.

NEWHAM, C. ROSENBLATT, B. **Learning the bash Shell**. 3rd Edition. Sebastopol: O'Reilly Media, 2009, 823 p.

ORIO, M. PANTAZIS, D. A. NEESE, F. Density functional theory. **Photosynthesis Research**. V. 102, p. 443–453, 2009.

PAN, W. ZHANG, Q. CHEN, Y. Characterization of PAN/PANI-DBSA blend nanofibers produced by electrospinning method. **Optoelectronics and advanced materials**. V. 4, n. 12, p. 2118-2122, 2010.

PING, Z. NAUER, G. E. NEUGEBAUER, H. THEINER, J. NECKEL, A. Protonation and electrochemical redox doping processo of polyaniline in aqueous solutions: Investigations using in situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. V. 93, n. 1, p. 121-129, 1997.

PINO, S. FANG, S. L. BRAVERMAN, L. E. Ammonium persulfate: a safe alternative oxidizing reagent for measuring urinary iodine. **Clinical Chemistry**. V. 42, n. 2, p. 239-243, 1996.

RAFIQI, F. A. MAJID, K. Sequestration of methylene blue (MB) dyes from aqueous solution using polyaniline and polyaniline-nitroprusside composite. **Journal of Materials Science**. V. 11, 2017.

RAHAMAN, M. CHAKI, T. K. KHASTGIR, D. Polyaniline, Ethylene Vinyl Acetate Semi-Conductive Composites as Pressure Sensitive Sensor. **Journal Applied Polymer Science**. V. 0, p. 1-8, 2012.

RAJASEKHARAN, V. STALIN, T. VISWANATHAN, S. MANISANKAR, P. Electrochemical Evaluation of Anticorrosive Performance of Organic Acid Doped polyaniline Based Coatings. **International Journal of Electrochemical Science**. V. 8, p. 11327-11336, 2013.

RAMAPRASAD, A.T. RAO, V. Chitin–polyaniline blend as humidity sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**. V.148, p. 117–125, 2010.

RAUK, A. **Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry**. Calgary: John Wiley & Sons Ltd. 2001. Second Edition. 366 f.

RIBEIRO, T. S. S. **Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos de PAni(ADBS)/ZnO e sua Aplicação em Adsorção/Fotodegradação**. Anápolis:

UEG-GO, 2016. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares), Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas – Dr. Henrique Santilo, Universidade Estadual de Goiás, 2016.

ROBBINS, A. **Effective AWK Programming: Universal Text Processing and Pattern Matching**. 4th Edition, Boston, MA, USA, O'Reilly Media, 2015.

SANT'ANNA, C. M. R. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: uma introdução. **Revista Virtual de Química**. V. 1, n. 1, p. 49-57, 2009.

SATHIYANARAYANAN, S. KARPAKAM, V. KAMARAJ, K. MUTHUKRISHNAN, S. VENKATACHARI, G. Sulphonate doped polyaniline containing coatings for corrosion protection of iron. **Surfaces & Coatings Technology**. V. 204, p. 1426-1431, 2010.

SHUMAKOVICH, G. KUROVA, V. VASIL'EVA, I. PANKRATOV, D. OTROKHOV, G. MOROZOVA, O. YAROPOLOV, A. Laccase-mediated synthesis of conducting polyaniline. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. V. 77, p. 105– 110, 2012.

SILVÉRIO NETO, W. **Síntese e caracterização da polianilina dopada com ácido oléico e preparação de seus híbridos com ferritas de cobalto para aplicação em fotodegradação**. Anápolis: UEG-GO, 2014. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares), Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas – Dr. Henrique Santilo, Universidade Estadual de Goiás, 2014.

SJÖGREN, B. STAFSTRÖM, S. Electronic excitations in polyaniline: An INDO/SCI study. **The Journal of Chemical Physics**. V. 88, p. 3840-3847, 1987.

SOUSA, J. N. **Preparação e caracterização de blendas eletricamente condutoras de silicone e polianilina**. Anápolis: UEG-GO, 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares), Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, 2012.

SOUSA, R. A. ARAÚJO, O. A. FREITAS, P. S. DE PAOLI, M. A. Tratamento dos resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto. **Química Nova**. V. 26, n. 6, p. 938-942, 2003.

SOUSA, S. F. FERNANDES, P. A. RAMOS, M. J. General Performance of Density Functionals. **The Journal of Physical Chemistry A**. V. 111, p. 10439-10452, 2007.

SOUZA JR, F. G. PAIVA, L. O. MICHEL, R. C. OLIVEIRA, G. E. Modificação da fibra de coco com polianilina e o seu uso como sensor de pressão. **Polímeros**. V. 21, n. 1, p. 39-46, 2011.

STEJSKAL, J. EXNEROVÁ, M. MORÁVKOVÁ, Z. TRCHOVÁ, M. HROMÁDKOVÁ, J. PROKES, J. Oxidative stability of polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**. V. 97, p. 1026-1033, 2012.

STEJSKAL, J. Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**. V. 74, n. 5, p. 857-867, 2002.

STEJSKAL, J. PROKEŠ, J. TRCHOVÁ, M. Reprotonation of polyaniline: A route to various conducting polymers materials. **Reactive & Functional Polymers**. V. 68, p. 1355-1361, 2008.

STEJSKAL, J. SAPURINA, I. TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**. V. 35, p. 1420-1481, 2010.

SUBRAMANIAN, E. SUBBULAKSHMI, S. MURUGAN, C. Inter-relationship between nanostructures of conducting polyaniline and the photocatalytic methylene blue dye degradation efficiencies of its hybrid composites with anatase/TiO₂. **Materials Research Bulletin**. V. 51, p.128–135, 2014.

TAN, F. LIU, M. LI, K. WANG, Y. WANG, J. GUO, X. ZHANG, G. SONG, C. Facile synthesis of size-controlled MIL-100(Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**. V. 281, p. 360-367, 2015.

TAO, Y. YAO, J. WANG, Y. DING, G. CHENG, G. YANG, J. WANG, Z. WANG, Y. ZHANG, H. Morphological and dimensional control via assembly of polyaniline crystals. **Chinese Journal of Polymer Science**. V. 33, n. 3, p. 416-421, 2015.

VARELA, H. TORRESI, R. M. BUTTRY, D. A. Study of Compensation During the Redox Process of Self-Doped Polyaniline in Aqueous Media. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V. 11, n. 1, p. 32-38, 2000.

WANG, F. MIN, S. X. TiO₂/polyaniline composites: An efficient photocatalyst for the degradation of methylene blue under natural light. **Chinese Chemical Letters**. V.18, p.1273–1277, 2007.

WANG, J. ZHANG, K. ZHAO, L. Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr(VI): Effect of protonic acids. **Chemical Engineering Journal**. V. 239, p. 123-131, 2014.

WANG, S. NG, C. W. WANG, W. LI, Q. HAO, Z. Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**. V. 197, p. 34-40, 2012.

XIA, H. WANG, Q. Ultrasonic Irradiation: A Novel Approach to Prepare Conductive Polyaniline/Nanocrystalline Titanium Oxide Composites. **Chemistry of Materials**. V. 14, p. 2158-2165, 2002.

YAN, B. CHEN, Z. CAI, L. CHEN, Z. FU, J. XU, Q. Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue. **Applied Surface Science**. V. 356, p. 39–47, 2015.

YAO, P. XU, J. WANG, Y. ZHU, C. Preparation and characterization of soluble and DBSA doped polyaniline grafted multi-walled carbon nanotubes nano-composite. **Journal of Materials Science**. V. 20, p. 891-898, 2009.

ZHANG, J. ZHOU, Y. JIANG, M. LI, J. SHENG, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on pyrophyllite. **Journal of Molecular Liquids**. V. 209, p. 267–271, 2015.

ZHANG, Y. DUAN, Y. LIU, J. Time-dependent density functional theory study on the excited-state hydrogen-bonding characteristics of polyaniline in aqueous environment. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. V. 171, p. 305-310, 2017.

ZHANG, Y. XI, Q. CHEN, J. DUAN, Y. Theoretical Investigation of the Protonation Mechanism of Doped Polyaniline. **Journal of Cluster Science**. V. 25, p. 1501–1510, 2014.

ZUO, M. LIU, T. HAN, J. TANG, Y. YAO, F. YUAN, Y. QIAN, Z. Preparation and characterization of microcapsules containing ammonium persulfate as core by in situ polymerization. **Chemical Engineering Journal**. V. 249, p. 27-33, 2014.

8 ANEXOS

8.1 ALGORITMOS DESENVOLVIDOS PARA REALIZAÇÃO DO TRABALHO

```

from tkinter import*
class Carga(object):
    def __init__(self):
        self.root = Tk()
        self.root.title('Cargas de Mulliken')
        self.root.geometry('580x320+300+300')
        self.root['bg'] = 'white'
        self.font = ('Arial','16','bold')
        self.lb1 = Label(self.root, text = 'Insira o nome do input (.log; Gaussian 09)', bg = 'white', font =
self.font).grid(row = 0, column = 0, columnspan = 4, padx = 20, pady = 10)
        self.lb2 = Label(self.root, text = 'Insira o número dos átomos separados por vírgulas', bg = 'white', font =
self.font).grid(row = 2, column = 0, columnspan = 4, padx = 20, pady = 10)
        self.lb3 = Label(self.root, text = '-----', bg = 'white', font = self.font)
        self.lb3.grid(row = 4, column = 0, columnspan = 4, padx = 20, pady = 10)
        self.nome = Entry(self.root, width = 20, bg = 'white', font = self.font)
        self.nome.grid(row = 1, column = 0, columnspan = 4, padx = 20, pady = 10)
        self.atomos = Entry(self.root, width = 20, bg = 'white', font = self.font)
        self.atomos.grid(row = 3, column = 0, columnspan = 4, padx = 20, pady = 10)
        self.botao = Button(self.root, width = 20, text = 'ENTER', bg = 'lightgreen', font = self.font, command =
self.bt_click)
        self.botao.grid(row = 5, column = 0, columnspan = 4, padx = 20, pady = 10)
    def bt_click(self):
        cargas = []
        Ns = []
        arquivo = open('%s.log' % self.nome.get(),'r')
        nl = len(arquivo.readlines())
        arquivo.close()
        print(self.nome.get())
        arquivo = open('%s.log' % self.nome.get(),'r')
        i = 0
        while i < nl:
            linha = arquivo.readline()
            string = linha.split()
            try:
                key = '%s %s' % (string[0],string[1])
                if key == 'Mulliken charges:':
                    chave = i
            except:
                pass
            i+=1
        arquivo.close()
        arquivo = open('%s.log' % self.nome.get(),'r')
        i = 0
        while i < chave + 2:
            arquivo.readline()
            i+=1
        i = 0
        while True:
            carga = arquivo.readline().split()
            try:

```

```

        carga = '%s %s %s %s' % (carga[0],carga[1],carga[2],carga[3])
        if carga == 'Sum of Mulliken charges':
            break
    except:
        carga = '%s_%s_%s' % (carga[0],carga[1],carga[2])
        cargas.append(carga)
    try:
        nums = self.atomos.get().split(',')
        for num in nums:
            N = int(num)
            Ns.append(N)
    except:
        self.lb3['text'] = 'Insira apenas números inteiros separados por vírgula!'
    sumch = 0.0000
    for atomo in Ns:
        for field in cargas:
            words = field.split('_')
            position = int(words[0])
            if atomo == position:
                carga = float(words[2])
                sumch = sumch + carga
    print(sumch)
if __name__ == '__main__':
    Carga()

```

```

#!/bin/bash
ls -al *.log|awk '{print $9}'|awk '{print "Extrai-dou-SCF-HOMO-LUMO-gap.sh "$1}'

```

```

#!/bin/bash
a=$1
nome=${a}
mv ${a} temporario.tmp
echo "#!/bin/bash" >> cabeca.tmp
echo " " >> cabeca.tmp
cat cabeca.tmp temporario.tmp >> ${nome}
chmod 700 ${nome}
rm cabeca.tmp
rm temporario.tmp

```

```

#!/bin/bash
nome=$1
#mol=$2
echo "${nome}"
e=`grep -n "SCF Done:" ${nome}|awk 'END{print $6}'`
energia=`echo "scale=7;${e}*2600"|bc -l`
homoalpha=`grep -n "Alpha occ." ${nome}|awk 'END{print $0}'|awk '{print $NF}'`
homoalphaev=`echo "scale=7;${homoalpha}*2600"|bc -l`
homobeta=`grep -n "Beta occ." ${nome}|awk 'END{print $0}'|awk '{print $NF}'`
homobetaev=`echo "scale=7;${homobeta}*2600"|bc -l`
lalpha=`grep -n "Alpha occ." ${nome}|awk 'END{print $1}'|cut -d: -f1|awk '{print $1+1}'`
lumalpha=`head -${lalpha} ${nome}|tail -1|awk '{print $5}'`
lumalphaev=`echo "scale=7;${lumalpha}*2600"|bc -l`

```

```

lbeta=`grep -n "Beta occ." ${nome}|awk 'END{print $1}'|cut -d: -f1|awk '{print $1+1}' `
lumobeta=`head -${lbeta} ${nome}|tail -1|awk '{print $5}' `
lumobetaev=`echo "scale=7;${lumobeta}*2600"|bc -l `
gap1=`echo "scale=7;${lumoalphaev} - ${homoalphaev}"|bc -l `
gap2=`echo "scale=7;${lumoalphaev} - ${homobetaev}"|bc -l `
gap3=`echo "scale=7;${lumobetaev} - ${homoalphaev}"|bc -l `
gap4=`echo "scale=7;${lumobetaev} - ${homobetaev}"|bc -l `
echo "Energia=${energia} kJ/mol -- HOMO-alpha=${homoalphaev} kJ/mol -- LUMO-alpha=${lumoalphaev}
kJ/mol "
echo "Energia=${energia} kJ/mol -- HOMO-beta =${homobetaev} kJ/mol -- LUMO-beta =${lumobetaev}
kJ/mol "
echo "gap1-ha-la=${gap1} kJ/mol"
echo "gap2-hb-la=${gap2} kJ/mol"
echo "gap3-ha-lb=${gap3} kJ/mol"
echo "gap4-hb-lb=${gap4} kJ/mol"
echo "-----"
#I=`grep -n "Mulliken atomic charges:" ${nome}|awk 'END{print $0}'|cut -d: -f1 `
#F=`grep -n "Sum of Mulliken charges=" ${nome}|awk 'END{print $0}'|cut -d: -f1 `
#dif=`echo "scale=0; ${F} - ${I} - 1"|bc -l `
#cab=`echo "scale=0; (${dif} - 4)/2"|bc -l `
#head -${F} ${nome}|tail -${dif}|head -${cab}|tail -${mol}|awk '{i=0;S=0.0000;while(i<NR){S=S+${3};print
S;i++}'|awk 'END{print "Carga de Mulliken="}$1}'
#

```

```

#!/bin/bash
nome=$1
echo "${nome}"
awk '/SCF Done:/' ${nome}|awk 'END {print $0}'
awk '/Optimized/' ${nome}|awk 'END {print $0}'

```

```

#!/bin/bash
nome=$1
#mol=$2
echo "${nome}"
e=`grep -n "SCF Done:" ${nome}|awk 'END{print $6}' `
energia=`echo "scale=7;${e}*2600"|bc -l `
homo=`grep -n "Alpha occ." ${nome}|awk 'END{print $0}'|awk '{print $NF}' `
homoev=`echo "scale=7;${homo}*2600"|bc -l `
l=`grep -n "Alpha occ." ${nome}|awk 'END{print $1}'|cut -d: -f1|awk '{print $1+1}' `
lumo=`head -${l} ${nome}|tail -1|awk '{print $5}' `
lumoev=`echo "scale=7;${lumo}*2600"|bc -l `
gap=`echo "scale=7; ${lumoev} - ${homoev}"|bc -l `
echo "Energia=${energia} kJ/mol -- HOMO=${homoev} kJ/mol -- LUMO=${lumoev} kJ/mol -- gap=${gap}
kJ/mol "
echo "-----"

```

```

#!/bin/bash
nome=$1
awk '{print $0}' ${nome}.gjf|cut -d^ -f1|awk '{print $0}' >> ${nome}.tmp

```

```

#!/bin/bash
# Polianilina com n esmeraldinas - coordenadas polares
# EudesR.S.Silva
m=$1 # Número de bases esmeraldinas
echo "keywords" > esmeraldina.dat
echo "polianilina" >> esmeraldina.dat
echo " " >> esmeraldina.dat
echo "N 0.000 0 0.000 0 0.000 0 0 0 0" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.500 0 0.000 0 0.000 0 1 0 0" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 2 1 0" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 30.000 0 1 2 3" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 150.000 0 1 2 3" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 3 2 1" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 6 3 2" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 7 6 3" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 8 7 6" >> esmeraldina.dat
echo "N 1.500 0 107.000 0 180.000 0 7 6 3" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.500 0 120.000 0 180.000 0 10 7 6" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 0.000 0 3 2 1" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 6 3 2" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 8 7 6" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 9 8 7" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 60.000 0 10 7 6" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 133.000 0 0.000 0 11 10 7" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 17 11 10" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 18 17 11" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 19 18 17" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 20 19 18" >> esmeraldina.dat
echo "N 1.400 0 107.000 0 180.000 0 19 18 17" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.400 0 120.000 0 180.000 0 22 19 18" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 0.000 0 17 11 10" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 18 17 11" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 20 19 18" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 21 20 19" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 133.000 0 0.000 0 23 22 19" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 28 23 22" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 29 28 23" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 30 29 28" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 31 30 29" >> esmeraldina.dat
echo "N 1.420 0 107.000 0 180.000 0 30 29 28" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 33 30 29" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 0.000 0 28 23 22" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 29 28 23" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 31 30 29" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 32 31 30" >> esmeraldina.dat
i=2
while [ ${i} -le ${m} ]
do
a=` echo "scale=1; 46*${i} - 60" | bc -l `
b=` echo "scale=1; 46*${i} - 59" | bc -l `
c=` echo "scale=1; 46*${i} - 58" | bc -l `
d=` echo "scale=1; 46*${i} - 53" | bc -l `
e=` echo "scale=1; 46*${i} - 52" | bc -l `
f=` echo "scale=1; 46*${i} - 51" | bc -l `
g=` echo "scale=1; 46*${i} - 50" | bc -l `
h=` echo "scale=1; 46*${i} - 49" | bc -l `

```

```

k=` echo "scale=1; 46*${i} - 48" | bc -l `
l=` echo "scale=1; 46*${i} - 45" | bc -l `
o=` echo "scale=1; 46*${i} - 46" | bc -l `
p=` echo "scale=1; 46*${i} - 47" | bc -l `
q=` echo "scale=1; 46*${i} - 41" | bc -l `
r=` echo "scale=1; 46*${i} - 40" | bc -l `
s=` echo "scale=1; 46*${i} - 39" | bc -l `
t=` echo "scale=1; 46*${i} - 38" | bc -l `
u=` echo "scale=1; 46*${i} - 37" | bc -l `
v=` echo "scale=1; 46*${i} - 36" | bc -l `
A=` echo "scale=1; 46*${i} - 39" | bc -l `
B=` echo "scale=1; 46*${i} - 36" | bc -l `
C=` echo "scale=1; 46*${i} - 35" | bc -l `
D=` echo "scale=1; 46*${i} - 29" | bc -l `
E=` echo "scale=1; 46*${i} - 28" | bc -l `
F=` echo "scale=1; 46*${i} - 27" | bc -l `
G=` echo "scale=1; 46*${i} - 26" | bc -l `
H=` echo "scale=1; 46*${i} - 25" | bc -l `
K=` echo "scale=1; 46*${i} - 24" | bc -l `
L=` echo "scale=1; 46*${i} - 27" | bc -l `
O=` echo "scale=1; 46*${i} - 24" | bc -l `
P=` echo "scale=1; 46*${i} - 23" | bc -l `
Q=` echo "scale=1; 46*${i} - 18" | bc -l `
R=` echo "scale=1; 46*${i} - 17" | bc -l `
S=` echo "scale=1; 46*${i} - 16" | bc -l `
T=` echo "scale=1; 46*${i} - 15" | bc -l `
U=` echo "scale=1; 46*${i} - 14" | bc -l `
V=` echo "scale=1; 46*${i} - 13" | bc -l `
echo "C 1.420 0 133.000 0 0.000 0 ${c} ${b} ${a}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${d} ${c} ${b}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${e} ${d} ${c}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${f} ${e} ${d}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${g} ${f} ${e}" >> esmeraldina.dat
echo "N 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${f} ${e} ${d}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${k} ${f} ${e}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 0.000 0 ${d} ${c} ${b}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${e} ${d} ${c}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${g} ${f} ${e}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${h} ${g} ${f}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 60.000 0 ${k} ${f} ${e}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 133.000 0 0.000 0 ${p} ${o} ${l}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${q} ${p} ${o}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${r} ${q} ${p}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${s} ${r} ${q}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${t} ${s} ${r}" >> esmeraldina.dat
echo "N 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${s} ${r} ${q}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${v} ${s} ${r}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 0.000 0 ${q} ${p} ${o}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${r} ${q} ${p}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${t} ${s} ${r}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${u} ${t} ${s}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 240.000 0 ${v} ${s} ${r}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 133.000 0 0.000 0 ${C} ${B} ${A}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${D} ${C} ${B}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${E} ${D} ${C}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${F} ${E} ${D}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${G} ${F} ${E}" >> esmeraldina.dat

```

```

echo "N 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${F} ${E} ${D}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${K} ${F} ${E}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 0.000 0 ${D} ${C} ${B}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${E} ${D} ${C}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${G} ${F} ${E}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${H} ${G} ${F}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 133.000 0 0.000 0 ${P} ${O} ${L}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${Q} ${P} ${O}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${R} ${Q} ${P}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${S} ${R} ${Q}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${T} ${S} ${R}" >> esmeraldina.dat
echo "N 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${S} ${R} ${Q}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${V} ${S} ${R}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 0.000 0 ${Q} ${P} ${O}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${R} ${Q} ${P}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${T} ${S} ${R}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${U} ${T} ${S}" >> esmeraldina.dat
i=`expr ${i} + 1`
done
a=`echo "scale=1; 46*${m} - 14"|bc -l`
b=`echo "scale=1; 46*${m} - 13"|bc -l`
c=`echo "scale=1; 46*${m} - 12"|bc -l`
d=`echo "scale=1; 46*${m} - 7"|bc -l`
e=`echo "scale=1; 46*${m} - 6"|bc -l`
f=`echo "scale=1; 46*${m} - 5"|bc -l`
g=`echo "scale=1; 46*${m} - 4"|bc -l`
h=`echo "scale=1; 46*${m} - 3"|bc -l`
k=`echo "scale=1; 46*${m} - 2"|bc -l`
echo "C 1.420 0 133.000 0 0.000 0 ${c} ${b} ${a}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 180.000 0 ${d} ${c} ${b}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${e} ${d} ${c}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${f} ${e} ${d}" >> esmeraldina.dat
echo "C 1.420 0 120.000 0 0.000 0 ${g} ${f} ${e}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${f} ${e} ${d}" >> esmeraldina.dat
#echo "H 1.090 0 120.000 0 150.000 0 ${k} ${f} ${e}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 0.000 0 ${d} ${c} ${b}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${e} ${d} ${c}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${g} ${f} ${e}" >> esmeraldina.dat
echo "H 1.090 0 120.000 0 180.000 0 ${h} ${g} ${f}" >> esmeraldina.dat
#echo "H 1.090 0 120.000 0 30.000 0 ${k} ${f} ${e}" >> esmeraldina.dat
molden4.4.exe esmeraldina.dat

```

```

# Cria inputs de coordenadas .log
arquivo = open('fila.dat','r')
nl = len(arquivo.readlines())
arquivo.close()
arquivo = open('fila.dat','r')
i = 0
while i < nl:
    file = arquivo.readline().split('\n')
    entrada = open('%s' % file[0],'r')
    nle = len(entrada.readlines())
    entrada.close()
    entrada = open('%s' % file[0],'r')
    j = 0

```

```

while j < nle:
    strings = entrada.readline().split()
    try:
        key = '%s %s' % (strings[0],strings[1])
        if key == 'Standard orientation:':
            nunkey = j+1
    except:
        pass
    j+=1
entrada.close()
entrada = open('%s' % file[0],'r')
k = 0
while k < nunkey+4:
    entrada.readline()
    k+=1
inp = file[0].split('B3LYP')
term = inp[0].split('_')
ch = term[2].split('h')
if term[1] == 'sin':
    mult = '1'
if term[1] == 'dou':
    mult = '2'
if term[1] == 'tri':
    mult = '3'
if term[1] == 'qua':
    mult = '4'
outname = '%sB3LYP_6-311+Ga' % inp[0]
saida = open('%s.gjf' % outname,'w')
saida.close()
saida = open('%s.gjf' % outname,'a')
lines = []
nlp = nle - nunkey - 4
s = 0
while s < nlp:
    line = entrada.readline().split()
    nlf = len(line)
    if nlf != 6:
        break
    else:
        if line[1] == '1':
            atom = 'H'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom,line[3],line[4],line[5])
        if line[1] == '6':
            atom = 'C'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom,line[3],line[4],line[5])
        if line[1] == '7':
            atom = 'N'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom,line[3],line[4],line[5])
        if line[1] == '8':
            atom = 'O'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom,line[3],line[4],line[5])
        if line[1] == '16':
            atom = 'S'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom,line[3],line[4],line[5])
        if line[1] == '17':
            atom = 'Cl'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom,line[3],line[4],line[5])

```

```

    lines.append(lineout)
    s+=1
saida.write('%rwf=/Storage01/work/')
saida.write('%s\n' % outname)
saida.write('%int=/Storage01/work/')
saida.write('%s\n' % outname)
saida.write('%d2e=/Storage01/work/')
saida.write('%s\n' % outname)
saida.write('%nosave\n')
saida.write('%nproc=14\n')
saida.write('%mem=30GB\n')
saida.write('%chk=')
saida.write('%s\n' % outname)
saida.write('#p B3LYP/6-311+G* opt scf=(maxcycle=2000,conver=6)\n\n')
saida.write('%s\n\n' % outname)
saida.write('%s  %s\n' % (ch[1],mult))
for lin in lines:
    saida.write('%s\n' % lin)
saida.write('\n')
i+=1
saida.close()

```

```

# Cria inputs de coordenadas .log
arquivo = open('fila.dat','r')
nl = len(arquivo.readlines())
arquivo.close()
arquivo = open('fila.dat','r')
i = 0
while i < nl:
    file = arquivo.readline().split('\n')
    entrada = open('%s' % file[0],'r')
    nle = len(entrada.readlines())
    entrada.close()
    entrada = open('%s' % file[0],'r')
    j = 0
    while j < nle:
        strings = entrada.readline().split()
        try:
            key = '%s %s' % (strings[0],strings[1])
            if key == 'Standard orientation:':
                nunkey = j+1
        except:
            pass
        j+=1
    entrada.close()
    entrada = open('%s' % file[0],'r')
    k = 0
    while k < nunkey+4:
        entrada.readline()
        k+=1
    inp = file[0].split('_B3LYP')
    term = inp[0].split('_')
    ch = term[2].split('h')
    if term[1] == 'sin':
        mult = '1'
    if term[1] == 'dou':

```

```

    mult = '2'
if term[1] == 'tri':
    mult = '3'
if term[1] == 'qua':
    mult = '4'
saida = open('%s.dat' % inp[0], 'w')
saida.close()
saida = open('%s.dat' % inp[0], 'a')
lines = []
nlp = nle - nunkey - 4
s = 0
while s < nlp:
    line = entrada.readline().split()
    nlf = len(line)
    if nlf != 6:
        break
    else:
        if line[1] == '1':
            atom = 'H'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom, line[3], line[4], line[5])
        if line[1] == '6':
            atom = 'C'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom, line[3], line[4], line[5])
        if line[1] == '7':
            atom = 'N'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom, line[3], line[4], line[5])
        if line[1] == '8':
            atom = 'O'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom, line[3], line[4], line[5])
        if line[1] == '16':
            atom = 'S'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom, line[3], line[4], line[5])
        if line[1] == '17':
            atom = 'Cl'
            lineout = '%s %s %s %s' % (atom, line[3], line[4], line[5])
        lines.append(lineout)
    s+=1
nulinhas = len(lines)
saida.write(' %s\n\n' % nulinhas)
saida.write('%s\n' % outname)
saida.write('%int=/Storage01/work/')
saida.write('%s\n' % outname)
saida.write('%d2e=/Storage01/work/')
saida.write('%s\n' % outname)
saida.write('%nosave\n')
saida.write('%nproc=6\n')
saida.write('%mem=30GB\n')
saida.write('%chk=')
saida.write('%s\n' % outname)
saida.write('#p B3LYP/6-311+G* opt scf=(maxcycle=2000,conver=6)\n\n')
saida.write('%s\n\n' % outname)
saida.write('%s %s\n' % (ch[1], mult))
for lin in lines:
    saida.write('%s\n' % lin)
saida.write('\n')
i+=1
saida.close()

```