Daniel Rotelok

Síntese de novos materiais baseado em ftalocianinas para captura de CO_2

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

XX/XX/XXX

Universidade de Coimbra

Daniel Rotelok

Síntese de novos materiais baseados em ftalocianinas para captura de CO_2

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de especialização em Controle de Qualidade e Ambiente

Orientador: Professor Doutor Abílio José Fraga do Nascimento Sobral

Setembro 2013

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

Gostaria de aqui agradecer a todos as pessoas que directa ou indirectamente me ajudaram a passar por mais uma etapa importante da minha vida. Ao Prof. Doutor Abílio José Fraga do Nascimento Sobral à Doutora Cláudia Corker Arranja e à Mestre Joana de Almeida e Silva que me ajudaram a realizar esse projecto mesmo em tempo de férias.

Desejo de igual forma agradecer à FCT o apoio financeiro através do projecto QREN-COMPETE-PTDC/AAC-CLI/098308/2008 E PTDC/AAC-CLI/118092/2010.

Agradeço também ao Prof. Dr. Jõao Gil e ao Mestre Valdecir Domingos o acesso e apoio no uso do sistema Sievert para análise do CO_2 adsorvido

Não poderia deixar de mencionar aqui meus amigos Joana e Rodrigo que me deram a oportunidade de me manter em Portugal enquanto perseguia meus objectivos.

Aos meus pais pela educação e mentalidade que me ajudaram e me ajudam a manter-me sempre sem sair de meu caminho.

A Drielly, que mesmo longe está perto.

Índice

Resumo 6
Abstract 7
Abreviaturas 8
Índice de Figuras 9
Índice de Tabelas 12
Nomenclatura 13
1.Introdução 15
1.1 O Dióxido de Carbono e qualidade do ar 15
1.2 Características físico-químicas do CO_2 17
1.3 O CO_2 como matéria-prima de maior valor agregado 18
1.4 Materiais porosos para adsorção de CO_2 19
1.5 Uma breve introdução as ftalocianinas 21
1.6 Simetria Molecular 22
1.7 Características gerais e espectros de caracterização 25
1.8 Síntese de ftalocianinas 28
1.9 Percursores das ftalocianinas 29
1.10 Ftalonitrilos como precursores 31
1.11 Mecanismo de reacção 32
2.Objectivos 35
3.Secção experimental 37
3.1 Materiais e reagentes. 37
3.2 Síntese de ftalocianinas 37
3.2.1 Síntese de ftalocianina de cobre (II) 37
3.2.2 Síntese de ftalocianina de zinco (II) 37
3.2.3 Síntese de ftalocianina de magnésio (II) 38
3.2.4 Síntese de ftalocianina sem metal (livre) 38
3.2.5 Síntese de ftalocianina sulfonada sem metal (livre) 38
4.Resultados e Discussão 40
4.1Síntese de materiais 40
4.1.1Síntese de Ftalocianina de Cobre (II) 40
4.1.2Síntese de Ftalocianina de Zinco (II) 42
4.1.3 Síntese de Ftalocianina de Magnésio (II) 44
4.1.4 Síntese de Ftalocianina sem metal (livre) 45

4.1.5 Síntese de ftalocianina livre sulfonada 47
4.2 Criação de materiais híbridos. 48
4.2.1 Ftalocianina de zinco (II) em sílica gel 48
4.2.2 Ftalocianina de magnésio (II) em sílica gel 50
4.2.3 Filmes de ftalocianinas a base de colódio 52
4.3 Estudos de adsorção de CO_2 52
4.3.1 Adsorção à pressão atmosférica. 52
4.3.2 Estudos de adsorção a pressão até 5 bar 56
5. Conclusão 61
6. Perspectivas Futuras 62
Referências 63

Resumo

Desde o fim da revolução industrial do século XIX a concentração de CO_2 atmosférico tem aumentado de maneira exponencial. É certo que essa concentração nunca foi constante ao longo das eras porém, as actividades antropogênicas, nomeadamente a queima de combustíveis fósseis, vêm modificando essa concentração a uma velocidade muito maior que as mudanças de concentração que ocorreram naturalmente. Portanto para não abrandar o desenvolvimento e tampouco afectar o ritmo natural do planeta de maneira irreparável, várias linhas de investigação vêm sendo desenvolvidas para, ou diminuir a concentração de CO_2 atmosférico ou ao menos diminuir sua emissão a partir de suas principais fontes produtoras.

Tendo em face esses problemas, este trabalho tem como objectivo a criação de materiais baseado em ftalocianinas que possam, de maneira menos dispendiosa que a actual, recolher de maneira eficiente o excesso de CO_2 produzido nas linhas de produção industrial para diminuir sua concentração na atmosfera. Tendo em vista a escassez de conteúdo sobre o tema, um estudo sobre adsorção de CO_2 com materiais baseados em ftalocianinas viria acrescentar informações sobre uma classe de compostos que apresentam uma enorme flexibilidade quanto ás possibilidades de sua utilização em novos materiais.

A primeira parte desse trabalho se dedica ao estudo de síntese e caracterização de ftalocianinas, para posterior na criação de materiais híbridos que possam servir de matriz para a adsorção de CO_2, a segunda parte é dedicada ao estudo de adsorção de CO_2 à pressão ambiente (1 Bar) e à pressão de até 5 Bar.

Abstract

Since the end of the last industrial revolution, in the 19th century the concentration of atmospheric CO_2 has increased exponentially. This concentration has never been constant throughout the ages, however because of anthropogenic activities, especially the burning of fossil fuels, this concentration has been changing at a rate much higher than what had occurred naturally. Therefore, in order not to slow down the development, nor affect the natural rhythm of the planet irreparably, several lines of research have been developed to reduce the concentration of atmospheric CO_2 or at least decreases its emissions from its major production sources.

Having these problems in mind, this work aims to create materials based on phthalocyanines that would, in a less expensive way than the current, efficiently collect the excess CO_2 produced in industrial production lines to decrease the concentration in the atmosphere. Given the scarcity of content on the topic, a study on the adsorption of CO_2 with materials based on phthalocyanines would add information about a class of compounds that exhibits tremendous flexibility and has several possibilities for its use as new materials.

The first part of this work is devoted to the study of the synthesis and characterization of phthalocyanines for subsequent incorporation into hybrid materials that can serve as a template for the adsorption of CO_2 and the second part is devoted to the study of CO_2 adsorption at atmospheric (1 Bar) and until 5 bar pressure.

Abreviaturas

COF – *Covalent-Organic Framework* (Estrutura orgânica covalente)

DBU – 1,8-Diazabiciclo [5.4.0] undec-7-eno

DDQ – 2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona

DMAE – N,N-dimetil-2-aminoetanol

DMF- Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

MgPc – Ftalocianina de magnésio (II)

MOF – *Metal-Organic Frameworks* (Estrutura orgânico-metálica)

Pc – Ftalocianina

THF – Tetraidrofurano

UV – Ultravioleta

VIS – Visível

ZnPc – Ftalocianina de zinco (II)

ZIF – *Zeolitic-Imidazolate Framework* (Estrutura zeólita de imidazolato zeolítico)

Índice de Figuras

Figura 1 - Numeração proposta pela IUPAC para ftalocianinas…….……...13

Figura 2 - Ftalocianina octasubstituída……...…13

Figura 3 - Concentração de CO_2, em ppm, de 1720 a 2000. Dados anteriores a 1957 foram extraídos a partir de bolhas de ar retiradas de geleiras em Law Dome, Antártida. Dados de 1957 a 1978 foram médias dos dados obtidos a partir das medições feitas no polo sul. Dados a partir de 1978 são médias obtidas de medições directas de ar……16

Figura 4 - Diagrama do nível de energia do orbital molecular para CO_2……...……18

Figura 5 - Principais transformações químicas de interesse industrial do CO_2…….…19

Figura 6 - Estruturas espaciais de um MOF, COF e ZIF respectivamente……..…20

Figura 7 - Grupos imizolato, M-Im-M, e silicato, Si-O-Si, respectivamente…….….20

Figura 8 - Estrutura da Ftalocianina livre e de uma Metaloftalocianina respectivamente……...22

Figura 9 - Definição dos parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura molecular…….22

Figura 10 - Complexos ftalocianínicos de alumínio coordenados de cloro de hidróxido respectivamente……...23

Figura 11 - Estrutura de vários complexos de fórmula geral PcMmXn, assumindo M com vários estados de oxidação…….….24

Figura 12 - Espectro UV-Vis de ftalocianina livre(Pc) linha pontilhada e uma Metaloftalocianina(MPc) linha continua…….…25

Figura 13 - Transição π-π* responsável pelas bandas B e Q…….…..27

Figura 14 - Isómeros formados a partir de percursores Monosubstituídos…….27

Figura 15 - Ftalocianinas orbtidas a partir de percursores dissubstituidos simétricos…28

Figura 16 - Síntese de ftalocianina a partir de dois dos percursores mais utilizados…..29

Figura 17 - Ftalocianina e seus diversos precursores……..30

Figura 18 - Mecanismo proposto para a síntese de ftalocianinas…….…...33

Figura 19 - Intermediários isolados na síntese de ftalocianinas…….….…33

Figura 20 - Produto final recuperado após síntese (ftalocianina de Cobre (II))…….…40

Figura 21 - Espectro UV-Vis da Ftalocianina de Cobre II em DMSO……..…….41

Figura 22 - Espectro de absorção da ftalocianina de cobre II em diversos solventes….41

Figura 23 - Espectro dos reagentes no início da reacção (ftalonitrilo, cloreto de cobre e DMAE) em DMAE…….……....42

Figura 24 - Produto final recuperado após síntese (ftalocianina de Zinco (II))….....…42

Figura 25 - Espectro UV-Vis da Ftalocianina de Zinco……..…43

Figura 26 - Espectro comparativo da ftalocianina de Zinco e alguns de seus complexos…….....43

Figura 27 - Produto final recuperado após síntese (Ftalocianina de Magnésio (II)).....44

Figura 28 - Espectro UV-Vis da Ftalocianina de Magnésio……..…….44

Figura 29 - Espectro UV-Vis da Ftalocianina de Magnésio em vários solventes.....45

Figura 30 - Produto final recuperado após síntese (ftalocianina sem metal).....45

Figura 31 - Espectro de uma ftalocianina livre em H_2SO_4.....46

Figura 32 - Produto final recuperado após síntese (Ftalocianina sem metal e sulfonada).....47

Figura 33 - Espectro UV-Vis da Ftalocianina livre sulfonada em água e DMF.....48

Figura 34 - Amostras de sílica gel incorporada com ZnPc sem o uso de solvente.....49

Figura 35 - Amostras de sílica gel incorporada com ZnPc com o uso de solvente.....50

Figura 36 - Amostras de sílica gel incorporada com MgPc sem o uso de solvente.....51

Figura 37 - Amostras de sílica gel incorporada com MgPc com o uso de solvente.....51

Figura 38: Filme de ftalocianina de zinco (II) a base de colódio.....52

Figura 39 - Equipamentos usados para medição de CO_2 a baixa pressão composto por balança, câmara selada e monitorador de fluxo de CO_2.....53

Figura 40 - Adsorção de CO_2 em ftalocianinas à pressão atmosférica.....53

Figura 41 - Amostras híbridas de ftalocianina de zinco (II) preparadas sem adição de solvente à pressão atmosférica.....54

Figura 42 - Amostras híbridas de ftalocianina de zinco (II) preparadas com adição de solvente à pressão atmosférica.....54

Figura 43 - Amostras híbridas de ftalocianina de magnésio (II) preparadas sem adição de solvente à pressão atmosférica.....55

Figura 44 - Amostras híbridas de ftalocianina de magnésio (II) preparadas com adição de solvente à pressão atmosférica.....55

Figura 45 - Adsorção de CO_2 em ftalocianina sulfonada à pressão atmosférica.....55

Figura 46: Adsorção de CO_2 em filmes a base de colódio e ftalocianina.....56

Figura 47 - Esquema da montagem Sievert#1, utilizada para a medição de pressão na carga e descarga efectuadas na amostra.....57

Figura 48 - Adsorção de CO_2 em ftalocianina de Cobre (II), até 5 bar.....58

Figura 49 - Adsorção de CO_2 em ftalocianina de Magnésio (II), até 5 bar.....58

Figura 50 - Adsorção de CO2 em ftalocianina não metalizada (livre), até 5 bar.....59

Figura 51 - Adsorção de CO_2 em ftalocianina sulfonada não metalizada (livre) e ftalocianina não metalizada (livre) até 5 bar.....59

Índice de Tabelas

Tabela 1- Valores de parâmetros geométricos definidos para a Fig. 9 para ftalocianina não substituídas.....23

Tabela 2 - Níveis energéticos teóricos dos orbitais moleculares HOMO e LUMO de ftalocianinas diiónicas.....26

Tabela 3 - Transições entre orbitais moleculares π→π* ocupados e vazios de ftalocianinas diiónicas.....26

Tabela 4 - Amostras de sílica incorporada com ftalocianina sem o uso de solvente.....49

Tabela 5 - Amostras de sílica incorporada com ftalocianina com o uso de solvente.....49

Tabela 6 - Amostras de sílica incorporada com ftalocianina sem o uso de solvente.....50

Tabela 7 - Amostras de sílica incorporada com ftalocianina com o uso de solvente.....51

Nomenclatura

Devidas suas propriedades únicas, as ftalocianinas receberam uma nomenclatura particular definida pela IUPAC em 1979. No caso das ftalocianinas todos os átomos devem ser numerados com excepção os átomos de carbono que ligam os anéis pirrólicos e os anéis benzénicos.

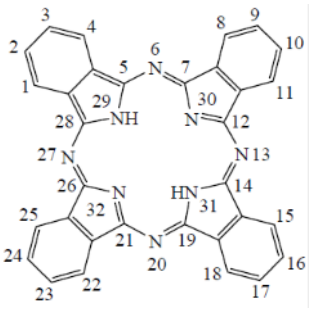

Figura 1: Numeração proposta pela IUPAC para ftalocianinas.

Desta maneira podemos saber se temos grupos substituintes na molécula, quantos grupos são e onde se encontram. Seguindo esse padrão de nomenclatura podemos nomear a molécula abaixo como 1,4,8,11,15,18,22,25-Octabutoxi-*29H,31H*-ftalocianina:

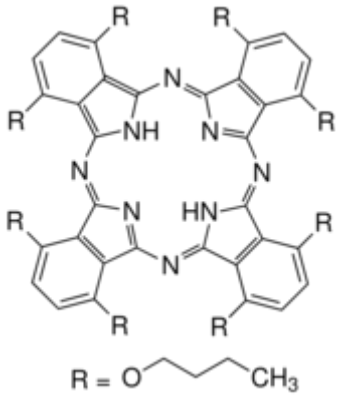

Figura 2: Ftalocianina octasubstituída.

Capítulo 1

1.Introdução

1.1 O dióxido de carbono e qualidade do ar

A qualidade do ambiente é resultado de vários processos que agem no sistema ambiental de maneira dinâmica. Esses factores podem ser conceituados como o estado em que o meio ambiente se encontra, em uma certa área, e pode ser visto objectivamente em função da medida da qualidade de alguns dos parâmetros que o compõem. Dessa forma podemos estabelecer critérios de qualidade ambiental para o sistema como um todo ou apenas para alguns dos factores que o compõem servindo, assim, de referência para acções futuras de gestão ambiental

Um dos factores que devemos levar em consideração quando falamos de qualidade do ambiente é o padrão de qualidade do ar. Um padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de uma certa substância e que garanta que o mesmo não irá influenciar no bem-estar da fauna e flora da região envolvida. Esses níveis máximos são estabelecidos a partir de estudos científicos e deverão uma margem de segurança adequada.

No Brasil, os padrões de qualidade do ar foram estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90 regido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente contemplando os parâmetros: partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozónio, dióxido de nitrogénio e fumaça. Os padrões estabelecidos são do tipo primários, que se refere à qualidade do ar quanto às concentrações de poluentes que, uma vez ultrapassadas, poderão afectar a saúde da população, e secundários que dizem respeito às concentrações de poluentes atmosféricos, abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. É importante salientar aqui uma falta de legislação regulamentadora quanto à produção de dióxido de carbono mostrando uma grande falha na legislação brasileira quanto à regulamentação das fontes emissoras de CO_2[1].

Em Portugal existem uma série de medidas regulamentadoras para a poluição atmosférica e, assim como no Brasil, visam controlar a emissão de dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozónio e dióxido de nitrogénio. Um grande avanço em relação à legislação brasileira é através da directiva 2004/107/CE do Parlamento Europeu que também regula a emissão de arsénio, cádmio, mercúrio, níquel e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Como estado participante do protocolo de Quioto, Portugal ainda conta com o PNAC, Programa Nacional para as Alterações Climáticas, que visa controlar a emissão de dióxido de carbono, metano, clorofluorcarbonetos, hidrofluorcarbonetos, perfluorcarbonetos e hexafluoreto de enxofre[2].

O problema do aquecimento global é uma questão de interesse público que interessa a todos, sem excepção. Já é sabido que altos níveis de CO_2 na atmosfera interferem, a longo prazo, na temperatura do globo como um todo. As evidências disponíveis sugerem que a concentração de CO_2 na atmosfera ao longo da vida geológica da Terra nunca foi constante (figura 3). Estudos feitos com gases presos em

bolhas de ar no interior das geleiras indicam uma concentração de CO_2 atmosférico de 180 ppm. Outros estudos apontam que a 500 milhões de anos atrás ou mais essa concentração ultrapassava os 4000 ppm. Essa variação nos níveis de gases atmosféricos ao longo de milhares de anos deve-se principalmente a actividades químicas, geológicas e biológicas. A composição da atmosfera mudou muito desde a última era glacial porém essa mudança foi drástica nos últimos 50 anos principalmente, com o advento da era industrial, sendo muitas vezes usado para a medição do nível de desenvolvimento, visto que a quantidade de combustível fóssil usado está intrinsecamente ligado com a produção de energia e consequentemente com a produção industrial e desenvolvimento de um país[3].

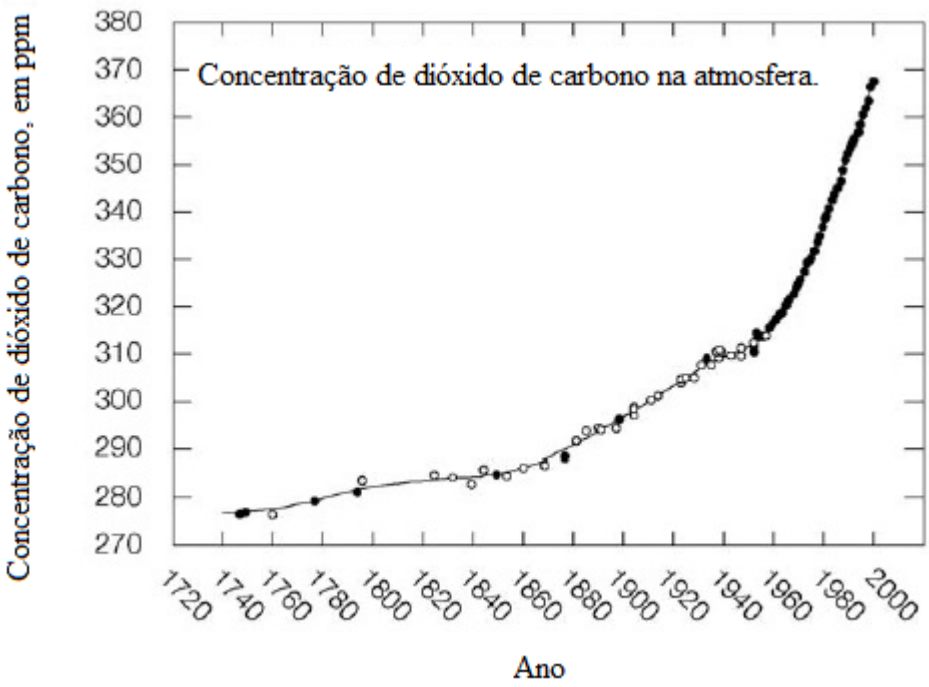

Figura 3: Concentração de CO_2, em ppm, de 1720 a 2000. Dados anteriores a 1957 foram extraídos a partir de bolhas de ar retiradas de geleiras em Law Dome, Antártida. Dados de 1957 a 1978 foram médias dos dados obtidos a partir das medições feitas no polo sul. Dados a partir de 1978 são médias obtidas de medições directas de ar[3].

As principais actividades antropogênicas responsáveis pela variação na concentração de CO_2 atmosférico são a queima de combustíveis fosseis e a derrubada da cobertura verde nativa para o desenvolvimento da agro-pecuária. O aumento da concentração de CO_2 atmosférico provoca um efeito chamado efeito de estufa. A Terra recebe energia do Sol através de radiação UV, visível, e infravermelho. Grande parte dessa energia passa sem ser absorvida pela atmosfera e incide directamente na superfície do planeta. A crosta terrestre aquecida emite radiação infravermelha com comprimentos de onda muito maiores, radiação essa que por sua vez é absorvida pelos gases da atmosfera e reemitida em todas as direcções para o planeta sendo reabsorvido pelo solo e oceanos provocando um maior aquecimento. Esse ciclo de reabsorção de radiação infravermelha leva ao aumento da temperatura da Terra como um todo. O CO_2 não é o único gás com essa capacidade. Já é sabido que o metano é muito mais eficiente

na absorção e emissão da radiação termal emitida pelo planeta, porém sua contribuição para o aquecimento global é pouco, devida à sua baixa concentração quando comparado com o CO_2[3].

1.2 Características físico-químicas do CO_2

O dióxido de carbono é um dos dois óxidos de carbono, é uma molécula de ocorrência natural, linear e é formada por dois átomos de oxigénio ligados covalentemente a um átomo de carbono. É um dos principais produtos formados a partir da combustão de hidrocarbonetos e da respiração celular. Possui a fórmula molecular CO_2 e à temperatura e pressão atmosférica é um gás inodoro e incolor, sendo solúvel em água, etanol e acetona; é um óxido levemente ácido por isso reage prontamente com soluções básicas[4].

O dióxido de carbono é solúvel em água em uma reacção reversível onde o principal produto é o ácido carbónico, com fórmula molecular H_2CO_3 porém ser um ácido fraco possui uma baixa constante de equilíbrio que implica que a maior parte do CO_2 está em sua forma molecular e portanto não afecta de maneira expressiva o pH.

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad \Delta H_f^o = -393.509\ kJmol^{-1}$$

A concentração de seus intermediários iónicos, HCO_3^-, e CO_3^{-2} depende do pH do meio. Sendo o H_2CO_3 ácido diprótico, possui duas constantes de dissociação[3]:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- \qquad K_{a1} = 4.3x10^{-7}\ molL^{-1}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{-2} \qquad K_{a2} = 5.6x10^{-11}\ molL^{-1}$$

Em solução neutra ou ligeiramente alcalina, pH maior que 6.5, a forma predominante encontrada é de bicarbonato (HCO_3^-) sendo a forma mais predominantemente encontrada nas águas oceânicas. Em águas muito alcalinas, pH maior que 10.5, a forma predominante é o carbonato (CO_3^{-2})[3].

À temperatura e pressão atmosférica o CO_2 possui uma densidade de 1.98 kgm^{-3} sendo levemente mais denso que o ar. A 1 atm o gás solidifica directamente a temperaturas menores que 194.7 K. Nesse estado o dióxido de carbono é comummente chamado de gelo seco. Dióxido de carbono líquido só é formado a pressões superiores a 5.1 atm[3].

Plantas, algas e cianobactérias usam energia solar para produção de carboidratos a partir de dióxido de carbono e água, com oxigénio como um dos subprodutos da reacção. Durante a noite CO_2 é produzido pelas plantas como parte do seu ciclo de respiração, assim como na queima de combustíveis derivados do carvão e hidrocarbonetos, na fermentação de açúcares e na respiração de quase todos os organismos vivos. É emitido por vulcões, fontes termais, ou qualquer outro lugar onde a crosta terrestre é suficientemente fina, sendo também liberto das rochas calcárias através de dissolução. É um dos principais produtos formados de uma combustão completa juntamente com a água. Abaixo temos um exemplo de combustão do metano[4,5].

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \; \Delta Hc^o = -890.3 \; kJmol^{-1}$$

Apesar de ser uma molécula apolar, o carbono central possui um dipolo positivo devido à elevada electronegatividade dos átomos de oxigénio, que atraem a nuvem electrónica em sua direcção. Tem carácter diamagnético devido ao emparelhamento dos seus electrões segundo a Teoria das Orbitais Moleculares (TOM).

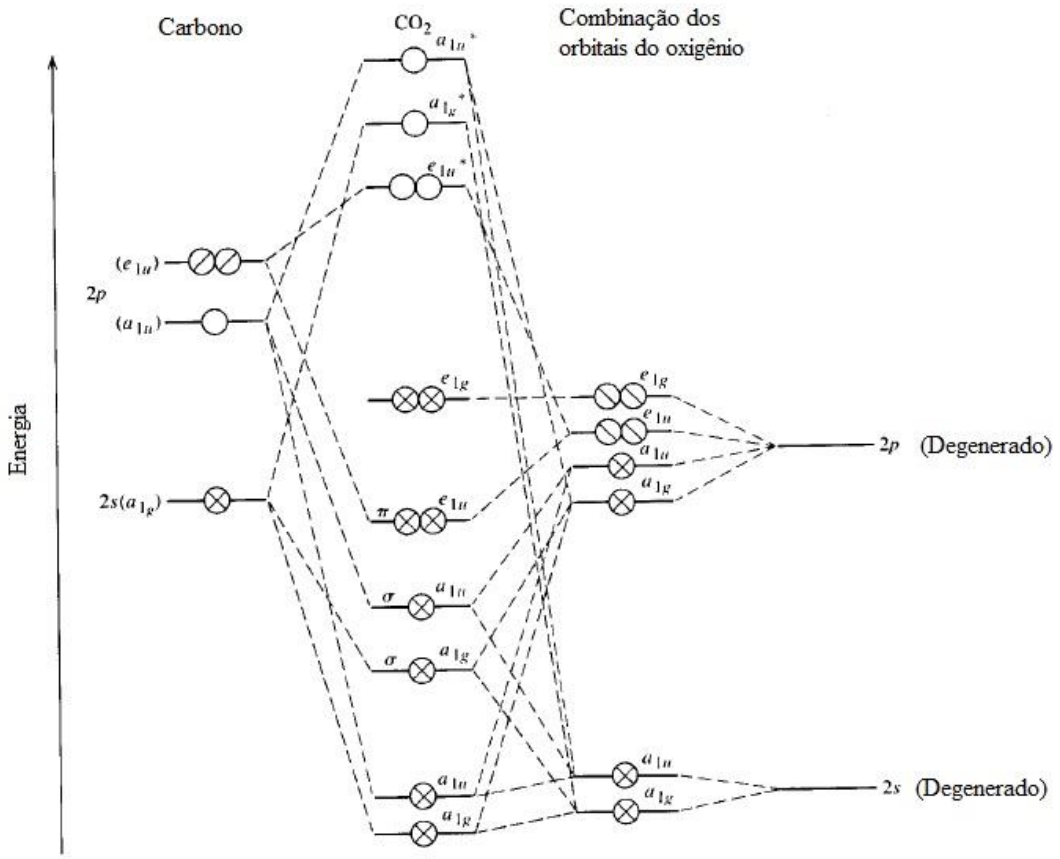

Figura 4: Diagrama do nível de energia do orbital molecular para CO_2.

Esta teoria considera a molécula como formada de um conjunto de núcleos positivos orbitais que se estendem por toda a molécula. Os electrões que ocupam estes orbitais moleculares não pertencem a qualquer dos átomos individuais, mas à molécula como um todo (figura 4).

1.3 O CO_2 como matéria-prima de maior valor

Devido ao relativo problema que a alta concentração de CO_2 pode causar, uma série de alternativas vêm sendo estudadas seja para a diminuição da emissão, com o estudo de novas fontes de energia, ou seja a diminuição de sua concentração na atmosfera, através do sequestro usando as mais diversas técnicas. Um dos grandes problemas para o sequestro de CO_2 é que a matriz na qual ele se encontra é muito complexa, formada por diversos gases assim como grande quantidade de vapor de água. Portanto a selectividade é um factor importante quando se pensa em sua captura, sendo

que esse é um ponto-chave no desenvolvimento de métodos para redução de CO_2 atmosférico[6].

Porém, uma vez separado do restante dos gases atmosféricos, o CO_2 pode ser usado nas mais diversas áreas. Desde sua conversão em produtos de maior valor agregado como o ácido fórmico ou isopropanol, assim como em hidrocarbonetos como metano ou etileno. Logicamente a tecnologia por detrás dessas técnicas de produção ainda encontram inúmeros obstáculos a serem transpostos, não obstante diversas linhas de investigação nessa área estão sendo desenvolvidas de forma a aproveitar uma fonte abundante de carbono que existe na atmosfera[6,7].

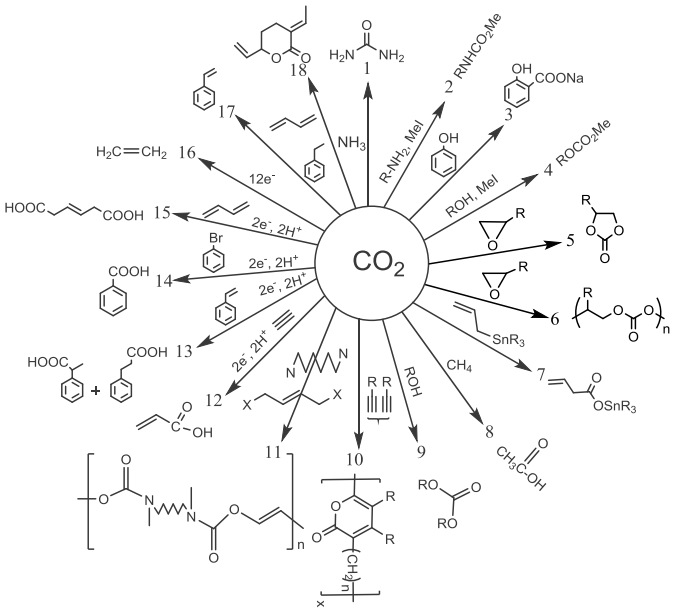

Figura 5: Principais transformações químicas de interesse industrial do CO_2.

1.4 Materiais porosos para adsorção de CO_2

Na linha de frente entre os materiais mais estudados para a adsorção de gases se encontram os MOFs (estrutura orgânica metálica, MOFs do inglês *Metal Organic Frameworks*), COFs (estrutura orgânica covalente, COFs do inglês *Covalent Organic Frameworks*) e ZIF´s (estrutura zeólita de imidazolato, ZIFs do inglês *Zeolitic imidazolate Frameworks*) que são abreviações usadas para classificar esses três materiais preparados a partir de uma rede orgânica polimérica intercalada por átomos metálicos. A pesquisa destes materiais teve início quando começaram as investigações sobre polímeros coordenados, que durante seu desenvolvimento começaram a produzir materiais que continham grupos inorgânicos ligados a grupos orgânicos, produzindo estruturas que possuíam uma certa periodicidade. Ao contrário dos polímeros de coordenação, possuem uma estrutura neutra e ligações fortes entre sua rede cristalina, sendo dessa forma possível a retirada do solvente de seu interior e consequentemente a criação de um material com porosidade permanente. Essa classe de compostos apresenta alta porosidade e boa estabilidade térmica e química sendo amplamente estudado quanto à sua utilização para separação e armazenamento de gases como H_2, CO_2 e CH_4[8,9,10].

Figura 6: Estruturas espaciais de um MOF, COF e ZIF respectivamente[11].

A principal diferença entre os materiais em questão é quanto à sua rede cristalina. Enquanto os MOF´s possuem um metal como parte de formação de sua estrutura, os COF´s se valem apenas de ligações covalentes para a sua formação usando um não-metal, normalmente boro, como link de sua rede cristalina. Os ZIF´s foram elaborados de maneira muito inteligente. O grupo imidazol é uma base orgânica muito comum e os imizolatos de cobre, zinco e cobalto são conhecidos há muitos anos, porém são não porosos e de alta densidade. Esse grupamento metálico possui uma característica interessante que é o mesmo ângulo de ligação que os silicatos, ambos em torno de 145º[29] (figura 7).

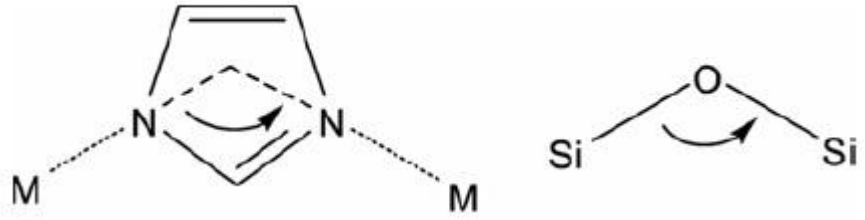

Figura 7: Grupos imizolato, M-Im-M, e silicato, Si-O-Si, respectivamente[11].

Com as condições certas os imidazolatos podem imitar a formação de zeólitos dos silicatos fornecendo estruturas de alta porosidade e extensa rede cristalina[11].

Outra classe de materiais que estão sendo investigados quanto ao seu potencial de adsorção é a sílica gel que é muito utilizada como matriz precursora para síntese de novos materiais através de reacções simples, baseadas no ancoramento de agentes aos grupos silanóis. Possui alta resistência térmica e mantém sua estrutura cristalina mesmo quando submetida a altas pressões, assim como grande estabilidade química. Sua alta afinidade com a água se deve ao facto dessa ser adsorvida pelos grupos silanóis através de pontes de hidrogénio. Quando o sólido é submetido a uma temperatura superior a 150ºC os silanóis começam a se condensar formando os grupos siloxanos, reduzindo a actividade da superfície. Inúmeros estudos de investigação estão sendo feitos para verificar o grau de adsorção de CO_2 em sílica gel principalmente devido ao seu reduzido custo e grande abundância. Porém grande parte dos estudos reportam o uso de sílica gel apenas como um suporte para a impregnação com outros materiais[12].

A sílica gel é a forma vítrea e granular de dióxido de silício preparado sinteticamente a partir de silicato de sódio. Na maioria dos silicatos o átomo de Si possui uma coordenação tetraédrica e sua forma mais comum é vista nos cristais de quartzo onde cada átomo de silício está rodeado tetraedricamente por 4 átomos de oxigénio sendo que esses estão ligados a outros átomos da rede cristalina nos dando a formula molecular SiO_2. Possui um número distinto de formas cristalinas assim como sua forma amorfa. É usado como suporte inorgânico e contém dispersa em sua superfície diversos grupos silanóis (Si-OH) sensíveis a diversas reacções. Esses grupos agem como um ácido de Bronsted-Lowry e desempenha um papel importante na reactividade superficial da sílica. Porém esses grupos não apresentam uma distribuição regular tornando assim sua densidade electrónica irregular[12]

1.5 Uma breve introdução às ftalocianinas

A ftalocianina foi acidentalmente descoberta no início do século passado quando uma solução de 2-cianobenzamida foi aquecida, fornecendo um composto escuro e insolúvel ao qual foi dada pouca atenção. Em 1928 uma empresa escocesa chamada Scottish Dye Works preparava rotineiramente ftalimida a partir de uma mistura de anidrido ftálico e perceberam que seu produto era constantemente contaminado por uma substância de cor azul-escuro altamente insolúvel e termicamente estável. Um ano antes um cientista alemão chamado *de Diesbach* obteve um composto semelhante ao aquecer ftalonitrilo com um sal de cobre. Coube ao químico inglês *Sir Patrick Linstead*, em 1932, mostrar que tanto o pigmento obtido pela Scottish Dye Works quanto o obtido por *de Diesbach* eram na verdade complexos de ftalocianinas de ferro e cobre respectivamente. Foi seu trabalho que nos anos subsequentes que possibilitou a produção a nível industrial desse composto uma vez que foram eles que desenvolveram métodos básicos para sua síntese[13].

As ftalocianinas (figura 8) são uma classe de compostos de origem sintética em que o núcleo base é constituído por quatro unidades de isoindol ligadas através de pontes de azoto. Esta é uma das únicas maneiras que as moléculas de isoindol podem ligar-se em um sistema altamente conjugado apresentando propriedades electrónicas únicas assim como sua cor característica. Possuem características interessantes como uma grande estabilidade química e térmica, assim como uma grande eficiência na transferência electrónica. Sua principal utilização, até há poucos anos atrás, era unicamente na indústria de tintas e pigmentos. No entanto, devido a essas características, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos no uso desses compostos para a criação de novos materiais com as mais diversas utilidades, desde sensores químicos à criação de equipamentos para emissão de luz e em fotosensibilizadores para a terapia fotodinâmica usados no tratamento do cancro[14].

Portanto, devido a essas propriedades particulares, as ftalocianinas despertaram interesse em outras áreas como também no campo da electrónica no fabrico de semicondutores, polímeros, sistemas de armazenamento e cristais líquidos. Da mesma forma as metaloftalocianinas, que são obtidas a partir da substituição dos protões do

interior do macrociclo por um metal, vêm sendo utilizadas como catalisadores pois apresentam actividade enzimática em muitas reacções[15].

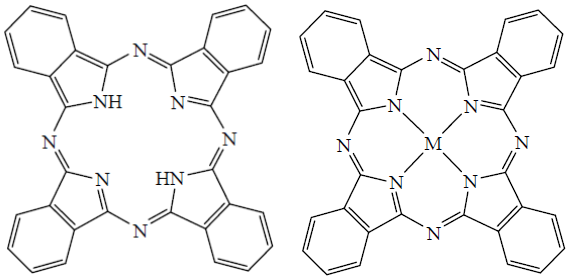

Figura 8: Estrutura da Ftalocianina livre e de uma metaloftalocianina respectivamente.

De facto, uma das características mais interessantes das ftalocianinas é a possibilidade de substituição dos protões do interior do macrociclo por mais de mais de 70 tipos de elementos diferentes dando origem às mais diferentes metaloftalocianinas[16].

As ftalocianinas livres de metais no interior de sua cavidade possuem de maneira geral uma simetria planar. Dependendo do estado de oxidação do metal introduzido no interior do macrociclo a variação no raio atómico pode causar deformações na planariade da molécula devido aos diferentes comprimentos de ligação entre o nitrogénio e o metal. Esse comprimento pode variar, de acordo com o estado de oxidação do metal, entre 50 e 150 pm[16].

1.6 Simetria Molecular

A geometria das ftalocianinas não substituídas já é conhecia com uma grande detalhes e foi descrita por diversos autores baseados em análises cristalográficas. A figura abaixo (figura 9) apresenta os parâmetros geométricos para uma ftalocianina não substituída e os valores relativos apresentam-se na tabela a seguir (tabela 1):

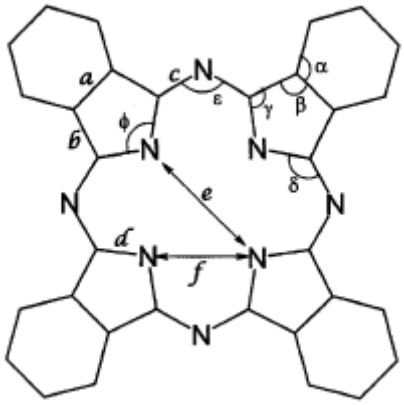

Figura 9: Definição dos parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura molecular[16].

Tabela 1:Valores de parâmetros geométricos definidos para a Fig 9 para ftalocianina não substituídas[16].

Parâmetro	Comprimento (pm)	Ângulo (graus)
a	140	-
b	150	-
c	140	-
d	1135	-
e	365-450	-
f	260-285	-
α	-	120
β	-	105
γ	-	110
δ	-	120-130
ε		115-125
ϕ	-	100-110

A alta simetria da ftalocianina não substituída permite que possamos descrever a geometria do anel ftalocianínico completamente com apenas um pequeno número de parâmetros geométricos. Alguns parâmetros se encontram em um intervalo, pois dependem do tamanho do elemento de coordenação central. A grande variedade de valência e tamanho que o átomo central pode assumir nos dá a possibilidade de uma vasta gama de diferentes simetrias para as metaloftalocianinas. O valor padrão de oxidação do anel central é de -2. Isso implica a coordenação de um átomo bivalente ou um agregado MX_n quando M possui um estado de oxidação diferente de +2 que é o caso do complexo de ftalocianina de alumínio onde o átomo central pode estar também coordenado a um átomo de cloro (figura 10). O elemento coordenado ao átomo central pode variar dependendo dos reagentes de partida que deram origem à ftalocianina[16].

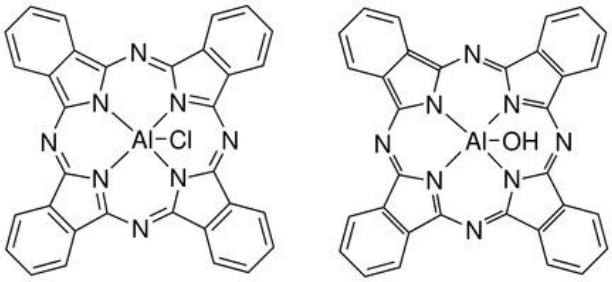

Figura 10: Complexos ftalocianínicos de alumínio coordenados de cloro de hidróxido respectivamente.

Para complexos com o átomo central monovalente o anel pode comportar até dois elementos, como é o caso das ftalocianinas de hidrogénio (ftalocianina livre) ou lítio [estrutura (a) da figura 11 onde M= H_2, Li_2], assim como se coordenar em lados opostos do plano do anel central, como o caso da ftalocianina de tálio [estrutura (g) da figura 11]. Átomos centrais divalentes podem formar estruturas do tipo (a) ou (b) da figura 11 dependendo do tamanho do M^{+2}. Átomos centrais trivalente normalmente coordenam com o anel ftalocianínico formando uma geometria piramidal, [estrutura (c) da figura 11], quando um ligante monovalente, X, está ligado a M^{+3}. Na ausência de

ligantes X, estruturas do tipo *sandwich*, [estrutura (h) da figura 11] são observadas quando o metal central M^{+3} é suficiente grande. Com o aumento do estado de oxidação para +4 o número de possíveis estruturas para ftalocianinas do tipo PcM_mX_n aumentam. Átomos tetravalentes podem coordenar ao anel central formando estruturas do tipo (c), (d), (e), (f), ou (i) da figura 11, dependendo da presença ou não de um ligante X. Compostos com a fórmula $PcM^{+4}X$ onde o X é um ligante divalente possuem a estrutura piramidal (c) da figura 11. Ftalocianinas dissubstituidas do tipo $PcM^{+4}X_2$ podem ter o elemento X ligado ao metal central tanto nas posições *cis* quanto *trans* consoante ao plano do macrociclo, tal como se obserna nas estruturas (d) e (f) da figura 11 respectivamente. Na ausência de um ligante X a ftalocianina do tipo, PcM^{+4} pode formar estruturas do tipo *sandwich*, como a estrutura (e) da figura 11, dando assim um complexo bis-metaloftalocianato com uma formula Pc_2M, ou na fórmula $(PcM)_2$ representada na estrutura (i) da figura 11. Átomos pentavalentes como molibdénio, tântalo, tungsténio e rénio formam complexos com a formula $PcM^{+5}X$ ou $PcM^{+5}X_3$ onde o ligante X é trivalente ou monovalente respectivamente. A geometria das espécies $PcM^{+5}X$ é piramidal, representada na estrutura (c) da figura 11. As espécies $PcM^{+5}X_3$ possuem uma estrutura bipiramidal [estrutura (l) da figura 11] onde o M^{+5}é o vértice comum de duas pirâmides onde as bordas se tocam e suas bases são constituídas pelo macrociclo da ftalocianina e o plano formado pelos três ligantes monovalentes X[16].

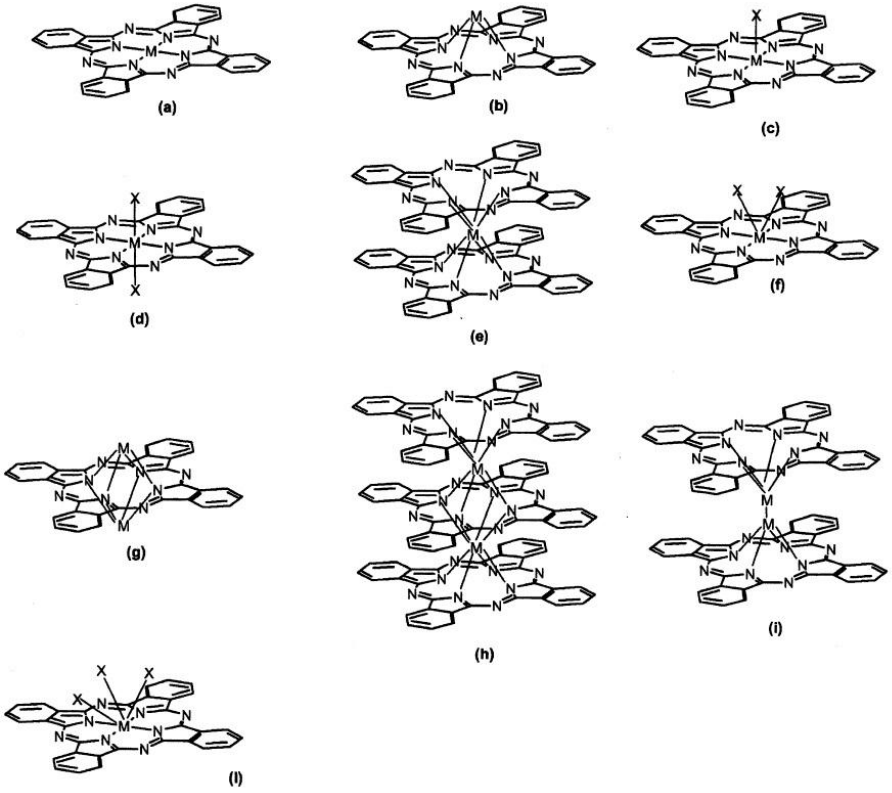

Figura 11: Estrutura de vários complexos de fórmula geral PcM_mX_n, assumindo M com vários estados de oxidação[16].

1.7 Características gerais e espectroscopia de absorção

A aromaticidade das ftalocianinas é a principal responsável pela estabilidade química das ftalocianinas. Entretanto, como são compostos aromáticos podem sofrer quaisquer das reacções de substituição aromática electrofílica ou nucleofílica que um composto aromático poderia sofrer. No entanto quando se procede à substituição aromática no macrociclo na maioria das vezes terminamos com uma mistura de compostos com diversos graus de substituição que são de difícil separação tornando assim qualquer funcionalização posterior de difícil caracterização[16,17].

A ftalocianina é constituída por uma macrociclo planar composto por 18 electrões π conjugados, que lhe conferem a aromaticidade pois obedecem à regra de Huckel assim como em outros grupos tetrapirrólicos que possuem alto grau de planaridade[16,17].

As ftalocianinas possuem uma grande absorção no UV-próximo e visível do espectro electromagnético sendo que, a região do visível é a de maior absorção (figura 12). Consequentemente, os métodos mais usados na caracterização de compostos orgânicos, nomeadamente o infravermelho e a espectroscopia UV-VIS , são apropriados para todas as ftalocianinas. A primeira banda de absorção, que ocorre entre 300 e 400 nm , chamada de banda B, é de grande importância pois é influenciada tanto pelos substituintes quanto pelo metal ligado ao seu interior. Por outro lado , a análise cristalográfica de difracção de raios-X também teve grande importância histórica principalmente por ter ajudado a elucidar as estruturas das primeiras ftalocianinas[16,17]

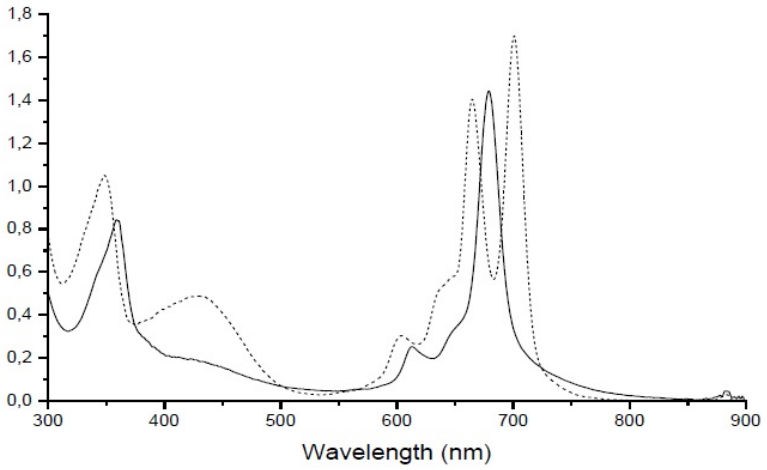

Figura 12: Espectro UV-Vis de ftalocianina livre(Pc) linha pontilhada e de uma metaloftalocianina(MPc) linha contínua.

Os anéis das ftalocianinas livres não substituídas são constituídos por 32 átomos de carbono e 8 átomos de nitrogénio. Possuem 40 electrões π distribuídos em uma área de 55 x 10^{-20} m^2. A estrutura electrónica do sistema foi calculada considerando apenas os orbitais *2p* dos nitrogénios e os orbitais *2p* e *2s* dos átomos de carbono que contribuem para a formação dos orbitais moleculares[24-25]. Contribuições posteriores para um melhor entendimento da estrutura electrónica das ftalocianinas foram desenvolvidas através de diversas linhas de investigação usando-se os modelos de Huckel, de Huckel estendida, Pariser-Parr-Pople e CNDO. Todos eles basicamente focam a atenção na determinação das energias do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e no desocupado de menor energia (LUMO). O resultado desses

modelos computacionais pode ser condensado e apresenta-se na tabela 2, onde se mostra a energia relativa dos orbitais moleculares HOMO e LUMO para ftalocianinas diiónicas juntamente com a simetria de seus orbitais moleculares[16,17].

Tabela 2:Niveis energéticos teóricos dos orbitais moleculares HOMO e LUMO de ftalocianinas diiónicas[16].

Simetria	Energia Relativa (Ev)
$b_{2u}(\pi)$	-4.7
$e_g(\pi)$	-4.5
$a_{2u}(\pi)$	-3.4
$a_{1u}(\pi)$	-1.4
$e_g(\pi^*)$	+2.2
$b_{1u}(\pi^*)$	+3.3
$b_{2u}(\pi^*)$	+3.5
$a_{2u}(\pi^*)$	+3.6
$e_g(\pi^*)$	+3.6

Todos os orbitais moleculares mostrados na tabela 2 possuem uma simetria π-π e não incluem o par isolado de maior energia dos átomos de nitrogénio. As transições electrónicas descritas na tabela 3 originam uma série de transições electrónicas características entre orbitais ligantes ocupados e antiligantes vazios. Essas transições são as formadoras de quatro tipos de absorção que são características de ftalocianinas denominadas de bandas Q, B (conhecidas como bandas Soret em porfirinas) , N e L (figura 13). Todas as transições electrónicas responsáveis pela geração dessas bandas de absorção são geradas em sua maioria no interior do macrociclo ftalocianínico[16,17].

Tabela 3: Transições entre orbitais moleculares π→π* ocupados e vazios de ftalocianinas diiónicas16,17.

Transição $\pi \rightarrow \pi^*$	Energia de transição (Ev)	Denominação
$a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$	3.6	Banda Q
$a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi)$	5.6	Banda B
$b_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$	6.9	Banda N
$a_{2u}(\pi)/ b_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$	10.5	Banda L

Temos como exemplo a banda Q que é originada por transferências eletrónicas entre os grupos pirrólicos e os aneis benzénicos. As variacões de densidade eletrónica devido às transições da banda Q não induzem a uma carga pontual, mas ao invés disso se espalham por toda a molécula. Por outro lado a banda B produz uma redistribuição de densidade eletrónica que provoca uma aumento na densidade eletrónica ao redor dos atomos de nitrogénio que ligam os grupos pirrólicos. A natureza da banda N está relacionada com as variações de densidade eletrónica nos átomos de nitrogénio dos gupos pirrólicos que fazem parte do interior do macrociclo. Esses átomos são responsáveis pela coordenação do átomo central que forma o complexo ftalocianínico.

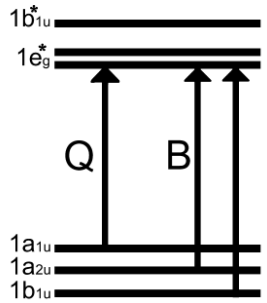

Figura 13: Transição π-π* responsável pelas bandas B e Q.

Uma grande limitação ao uso das ftalocianinas se deve ao fato de sua baixa solubilidade na maior parte dos solventes orgânicos. Isso se deve à alta planaridade da molécula que lhe confere uma tendência natural em sofrer empilhamento. Esse fenómeno também é conhecido por *stacking*. A maior parte dos metais não causa uma grande distorção no macrociclo porém para certos elementos, como o Pb^{+2}, a cavidade da molécula de ftalocianina não é suficientemente grande para acomodar o ion, que deve permanecer acima do plano do macrociclo. A introdução de metais que perturbem a planaridade da estrutura do ciclo aumenta a solubilidade em solventes orgânicos polares pois diminui as forças intermoleculares entre as ftalocianinas[18].

Uma outra maneira muito usada de amenizar o problema da solubilidade é a adição de grupos substituintes à molécula. Essa adição é feita principalmente no reagente precursor usado na síntese. Contudo, isso pode levar à criação de vários isómeros (figura 14).

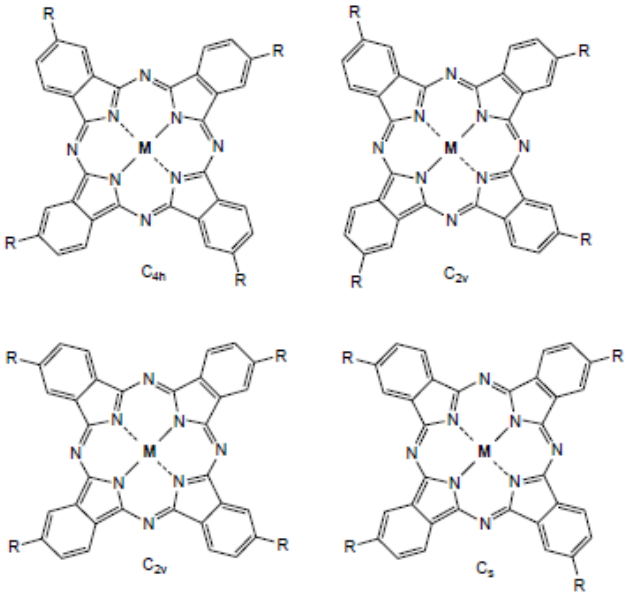

Figura 14: Isómeros formados a partir de percursores monosubstituídos.

As ftalocianinas mais estudadas são as tetra e octasubstituídas. Seria de se esperar que uma aumento no grau de substituição aumentaria a solubilidade porém não é o que se observa na realidade. É sabido que ftalocianinas tetrasubstituídas são mais

solúveis que as octasubstituídas(figura 15). Isso se deve ao facto de que na formação de ftalocianinas tetrasubstituídas é constituída uma mistura de isómeros que diminui o grau de ordem tanto em solução quanto nos cristais formados, aumentando sua solubilidade quanto comparado com as ftalocianinas octasubstituidas[18].

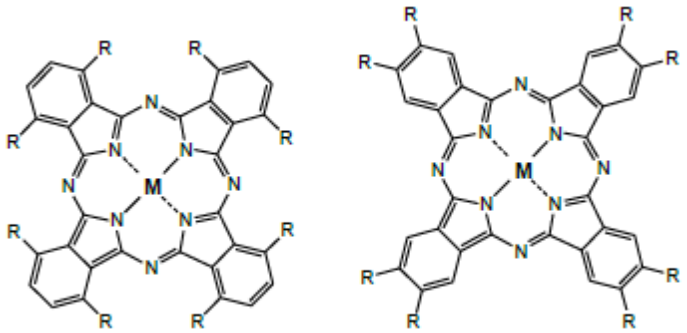

Figura 15: Ftalocianinas obtidas a partir de precursores dissubstituídos simétricos.

A insolubilidade das ftalocianinas simples, isto é sem a existência de grupos substituintes em seu macrociclo, é notória. É sabido que ftalocianinas quando muito simétricas, e sendo assim muito insolúvel, podem ser solubilizadas com o uso de ácidos minerais fortes como o ácido sulfúrico ou nítrico concentrado. O problema com o uso de ácidos fortes é a criação de espécies protonadas de ftalocianinas que dependendo da concentração á que se encontra o ácido podem ser mono, di, tri, ou tetra protonadas. A protonação das ftalocianinas livres se dá nos átomos de nitrogénio das pontes aza que fazem a ligação entre os grupos pirrólicos do macrociclo sendo que esses átomos agem como o sítio básico da molécula, enquanto os átomos de hidrogénio no interior do macrociclo são levemente ácidos dando assim um carácter anfótero à molécula. A protonação da ftalocianina conduz a um deslocamento batocrômico das bandas Q que nada mais é que um desvio da banda de absorção para um comprimento de onda maior[18,19].

1.8 Síntese de ftalocianinas

Existe um grande número de métodos disponíveis para a síntese de ftalocianinas. Um dos materiais comummente utilizados como reagente é o ftalonitrilo. Um método bastante comum usando o ftalonitrilo como precursor é sua condensação com pentanoato de lítio e pentanol em refluxo, fornecendo dilitioftalocianina (figura 16), que pode ser convertida na sua forma livre após um tratamento ácido. Uma outra maneira seria o tratamento do ftalonitrilo em solução de metóxido de sódio em metanol à temperatura ambiente para sua conversão em 1,3-diiminoisoindolina. Esse produto pode ser convertido em uma ftalocianina através de um aquecimento em refluxo com N,N-dimetil-2-aminoetanol (DMAE)[17].

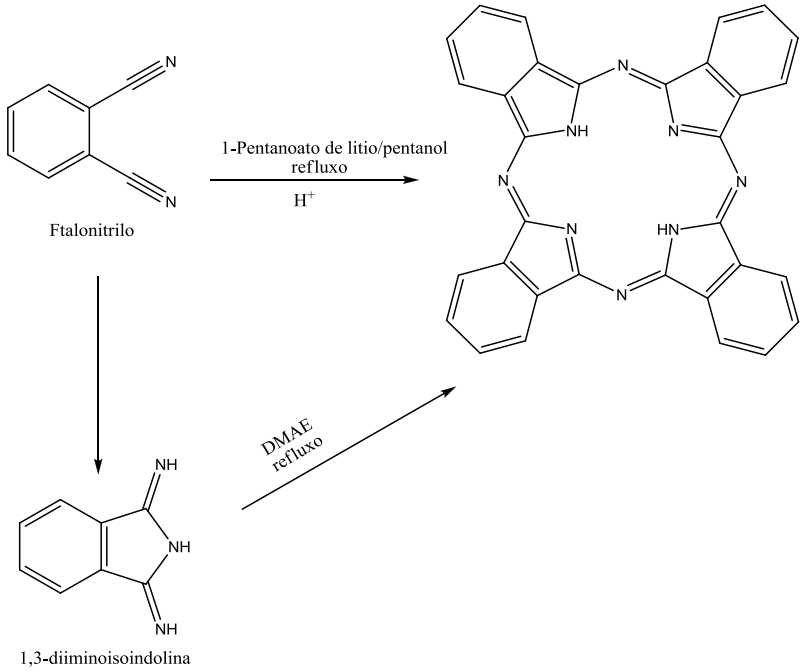

Figura 16: Síntese de ftalocianina a partir de dois dos precursores mais utilizados.

Sua síntese pode ser levada com a fusão de ftalonitrilo com sódio ou magnésio metálico a temperaturas superiores a 150Cº que resulta na ftalocianina metalizada, que então pode ser tratada com ácido para a retirada do metal de seu macrociclo. Nem todos os metais podem ser retirados do interior do macrociclo por tratamento ácido sendo que apenas os íons Na^{+}, Li^{+}, K^{+}, Mg^{+2}, Be^{+2}, Ag^{+} Cd^{+2}, Hg^{+2} e Pb^{+2} possuem esse comportamento. Uma outra maneira de síntese de ftalocianina livre com a utilização de um único passo simples é o aquecimento do ftalonitrilo com uma base, como o NH_3 ou 1,8-diazabiciclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU), e um solvente , como o n-pentanol, podendo também ser usado um solvente básico como o DMAE, retirando assim a necessidade da adição de base ao solvente. A ftalocianina metalizada pode ser prontamente sintetizada, usando um metal apropriado como template, juntamente com os precursores ftalonitrilo ou 1,3-diiminoisoindolina na presença de um solvente orgânico de alto ponto de ebulição[20].

1.9 Precursores das ftalocianinas

As ftalocianinas na maioria das vezes são formadas por precursores via ciclotetramerização usando o metal como template sendo que a adição de substituintes, de maneira a melhorar algumas de suas propriedades, é muito mais fácil de ser controlada usando os devidos reagentes substituídos do que a sua adição posterior ao macrociclo. As ftalocianinas livres, ou seja sem um metal ligado no interior de seu macrociclo, são normalmente preparadas via a desmetalização de uma ftalocianina complexada com um metal alcalino ou um metal alcalino terroso. Estes por sua vez são formados através de reacções com o ftalonitrilo e um sal metálico ou outros reagentes formadores do macrociclo[20].

O mecanismo de formação, apesar de não estar completamente elucidado, vem sendo extensamente examinado e provavelmente envolve uma polimerização dos

reagentes precursores, seguida de coordenação do metal central e fecho do anel no macrociclo. O fecho do anel acontece não só pelo efeito template do metal, e a inerente estabilização que essa coordenação implica, mas também pela estabilização termodinâmica e a introdução da aromaticidade que envolve a formação do macrociclo[17,20].

As ftalocianinas podem ser preparadas através dos derivados de ácidos orto-dicarboxílicos e nesses podemos incluir os ftalonitrilos, anidridos ftalicos, ftalamidas, diiminoisoindolinas e *o*-cianobenzamidas (figura 17).

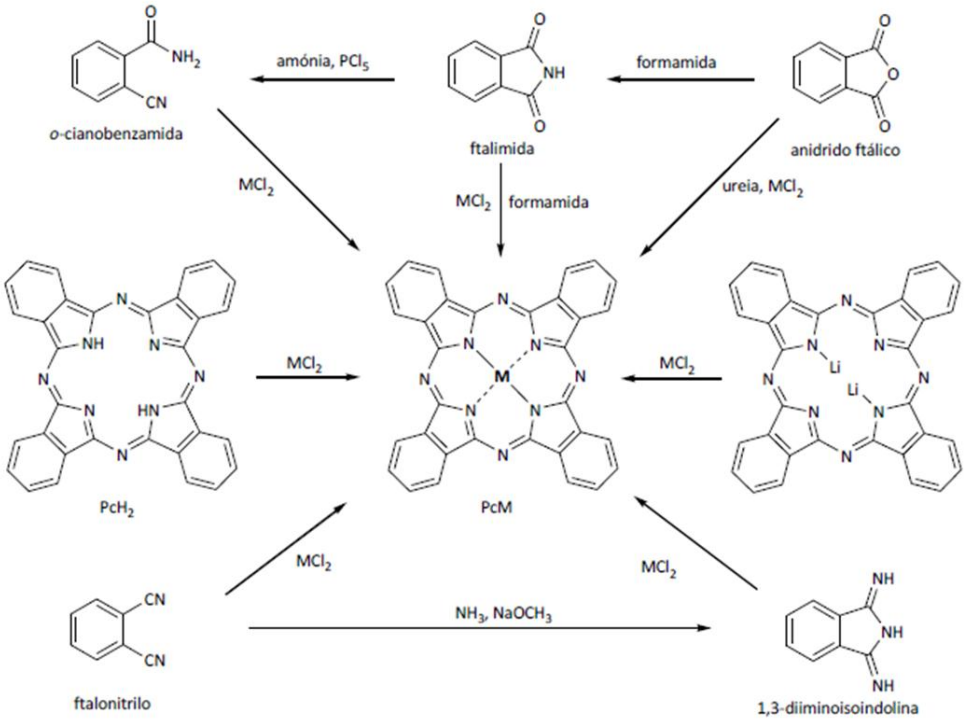

Figura 17: Ftalocianina e seus diversos precursores.

A substituição na posição orto é um pré-requisito. O ácido carboxílico, por exemplo, pode não ser separado do sistema aromático por um átomo saturado ou pela extensão da insaturação. Deve também haver uma ligação dupla entre os átomos formadores dos grupos funcionais, ou deve haver a possibilidade de formação dessa dupla ligação durante a reacção de condensação. Portanto compostos como o ácido isoftálico, 1,2-bis(cianometil)benzeno, carboxifenilacetonitrila e 1,2-dicianociclohexano não conseguem completar a reacção de condensação. Uma outra maneira de se proceder a essa síntese seria com compostos como o 1-ciclohexeno que formam tetraciclohexenotretraazoporfirina, que pode então ser desidratada por sublimação a 300-320Cº , aquecida com enxofre e posteriormente com paládio em cloronaftaleno ou tratado com 2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) para formar ftalocianina. Complementando a lista de derivados de ácidos ftálicos já mencionados podemos mencionar o o-halobenzonitrilo e o o-dihalobenzenos que também produzem ftalocianinas quando aquecidos na presença de cianeto de cobre, provavelmente devido a geração *in situ* de ftalonitrilo[17].

Claramente a natureza e estrutura dos precursores das ftalocianinas são um pouco restritas limitando a modificação do núcleo estrutural das ftalocianinas mesmo quando alguns derivados azo e uns poucos sistemas não aromáticos foram preparados. A despeito disso, a facilidade com que as ftalocianinas submetem-se à substituição em seus quatro anéis benzénicos e as possibilidades envolvidas na adição de substituintes ao ftalonitrilo e outros precursores das ftalocianinas agregam uma incrível flexibilidade estrutural a esses compostos. Apesar dos pré-requisitos restritivos em relação à síntese de ftalocianinas, foi desenvolvido um diversificado ramo na química da preparação de precursores apropriados[17].

1.10 Ftalonitrilos como precursores

Um dos mais úteis precursores das ftalocianinas são sem dúvida os ftalonitrilos. Esses compostos prontamente produzem ftalocianinas com um bom rendimento com a maioria dos metais. As reacções em sua grande maioria envolvem o aquecimento do ftalonitrilo na presença do metal com os reagentes. A reacção é aquecida de maneira a fundir o ftalonitrilo ou, à reacção, é acrescentado um solvente com alto ponto de ebulição. Reacções usando precursores como os anidridos ftálicos ou ftalimidas precisam da adição de um reagente que seja fonte de azoto, como a ureia, e um catalisador como o moblidato de amónio ou ácido bórico de maneira a se proceder à reacção de ciclotetramerização . O uso de ftalimidas e alguns derivados do ácido ftálico produzem, na sua maioria das vezes, resultados irregulares. Esses factores limitam a utilidade desses compostos como precursores, especialmente consoante a natureza dos grupos funcionais que podem estar presentes durante a reacção de condensação[17].

Contudo os anidridos ftálicos são extensamente usados para a produção em larga escala de ftalocianinas especialmente por causa de seu baixo custo. Os ftalonitrilos por sua vez levam a reacções com um maior grau de pureza mas devido ao seu maior custo do reagente, seu uso é restrito à síntese em pequena escala e à criação de materiais de alta tecnologia onde a qualidade é o interesse principal. Os ftalonitros são os precursores de escolha para a síntese de ftalocianinas pois podem ser preparados de maneira relativamente fácil por diversas rotas sintéticas e a sua condensação no macrociclo normalmente acontece com melhores rendimentos quando comparado com outros precursores. Como irá ser abordado mais adiante, os ftalonitrilos são transformados em ftalocianinas através do uso de um metal como template para a reacção de ciclotetramerização. Em geral a reacção acontece em elevadas temperaturas onde os reagentes se encontram em sua forma fundida ou com o uso de um solvente de alto ponto de ebulição como o clorobenzeno, nitrobenzeno, quinolina ou o 1-cloronaftaleno. A formação do macrociclo pode ser levada a cabo refluxando o 1-pentanol, ou outro álcool similar de alto ponto de ebulição, na presença de uma base orgânica, como o DBU ou piridina[17].

Contudo, não sendo sempre necessário, ureia e mobilidato de amónio é adicionado ocasionalmente à reacção para ajudar na ciclotetramerização. As ftalocianinas livres podem ser preparadas a partir de uma mistura de ftalonitrilo e amónia em DMAE. Compostos de mobilidênio, titânio e ferro são conhecidos por

catalisar as reacções de ciclotetramerização diminuindo, em certos casos, de maneira significativa os tempos de reacção assim como a temperatura em que a síntese deve ocorrer[17].

Ftalonitrilos reagem prontamente com várias fontes de metais como seus sais, sulfeto, óxidos, haletos ou os próprios metais para formar ftalocianinas metalizadas sendo que o uso de ftalonitrilo é preferencialmente optado por produzir produtos mais limpos, menor contaminação com subprodutos, e por dar melhores rendimentos, normalmente na casa dos 30 a 50%. Contudo as reacções de ciclotetramerização envolvendo ftalonitrilos são sensíveis ao solvente e a temperatura de reacção. Mesmo com esses inconvenientes os ftalonitrilos são os precursores de preferência na preparação de ftalocianinas e, sendo assim, a maioria das pesquisas envolvendo ftalocianinas envolve ftalonitrilos como precursores[17].

1.11 Mecanismo de reacção

O mecanismo pelo qual as ftalocianinas são formadas ainda não está bem esclarecido. Um mecanismo proposto para a formação de ftalocianina na presença de um alcóxido de lítio envolve um ataque nucleofílico para formar um intermediário de alcoxiiiminoisoindolina **1**. Esse intermediário reage com outra molécula de ftalonitrilo para fornecer um intermediário dimérico **2** que pode subsequentemente reagir com outra molécula de ftalonitrilo produzindo um intermediário trimérico **3** ou, como alternativa, se auto-condensar para produzir o intermediário tetramérico **4**. Como alternativa **3** pode ainda reagir com outra molécula de ftalonitrilo para produzir **4**. A espécie tetramérica sofre então uma ciclização com a perda de 2 electrões do macrociclo produzindo a molécula de ftalocianina[20] (figura 18).

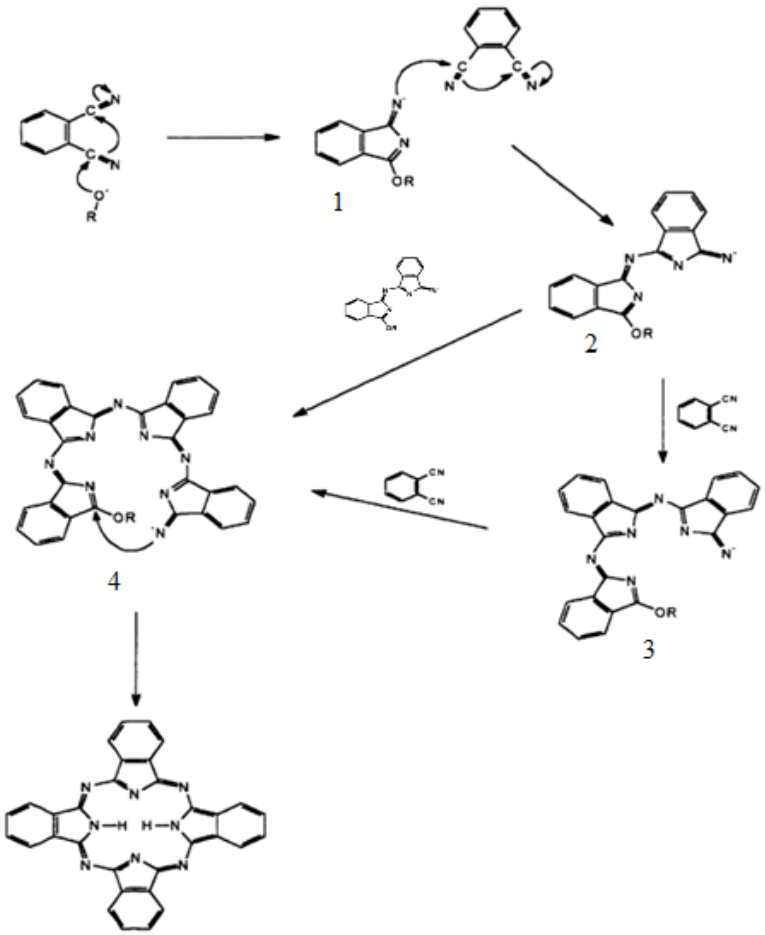

Figura 18: Mecanismo proposto para a síntese de ftalocianinas[20].

O fecho do anel envolve um ataque nucleofílico no grupo aril-éter pelo grupo imida seguido pela subsequente perda do éter como aldeído. Um íon hidrogénio é libertado no processo e prontamente capturado pelo excesso de íons alcóxido na mistura. Um intermediário monomérico derivado do sódio metoxiiminoisoindolina **5** e um sal dimérico de lítio **6** foram também isolados dando suporte ao mecanismo proposto[20] (figura 19).

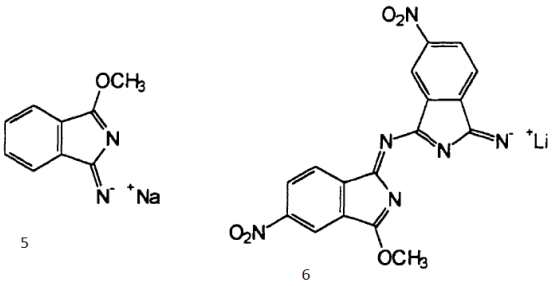

Figura 19: Intermediários isolados na síntese de ftalocianinas[20].

Capítulo 2

2.Objectivos

Várias técnicas e materiais já são conhecidos e usados para o sequestro de CO_2 antes que esse seja introduzido no ambiente na forma de gases de combustão de fornos, caldeiras ou provenientes de reacções industriais. Porém os métodos empregados apresentam um elevado custo e consequentemente são de pouco interesse comercial. As ftalocianinas são moléculas que nos últimos anos vêm apresentando uma incrível flexibilidade quanto à sua utilização. Prova disso são os inúmeros estudos e as diversas aplicações que esses compostos têm apresentado.

O principal objectivo deste trabalho é o estudo das ftalocianinas para a adsorção de CO_2 assim como uma análise de seus métodos de preparação utilizando-se principalmente técnicas espectroscópicas para sua caracterização. O trabalho analisa as formas de síntese empregadas bem como as possibilidades de incorporação das ftalocianinas em outros materiais e seu uso para a adsorção de CO_2.

Sendo assim, nosso objectivo é a criação de materiais novos que, seja por adsorção no interior ou à superfície, pudesse evidenciar uma capacidade de coordenação com o CO_2 e dessa forma possam no futuro (isoladamente ou em conjunto com outros materiais) constituir uma solução eficiente no sequestro e captura de CO_2.

Capítulo 3

3.Secção experimental

3.1 Materiais e reagentes.

O solvente usado para a síntese de ftalocianinas foi o N,N-dimetil-2-aminoetanol (DMAE) comprado à Sigma Aldrich. O mesmo sofreu um tratamento com sulfato de sódio anidro para a retirada de água. O tratamento consiste em sua agitação na presença de sulfato de sódio e posterior filtração para a retirada de material particulado.

Os sais dos diversos sais metálicos usados nas sínteses foram secos em estufa a 105Cº por no mínimo 8 horas. Após esse período o sal que não foi totalmente utilizado na reacção foi mantido em dessecador com sílica gel para evitar a contaminação por água.

A sílica gel (Fluka H_{60} e H_{40}) usada na incorporação de ftalocianinas não sofreu qualquer tratamento prévio antes de sua utilização nem algum tratamento especial em seu armazenamento.

Para a caracterização das moléculas sintetizadas foi utilizado a espectroscopia Uv-Vis. Para a espectroscopia foi usado o espectrofotómetro OceanOptics Usb 4000-UV-Vis e o programa SpectraSuite versão 1.6. Para fonte de radiação foram usadas lâmpadas de deutério e halogénio DH-2000-BAHL Mikropack®.

A solução de colódio foi fornecida pela empresa Merk® e não sofreu qualquer tipo de tratamento prévio antes de sua utilização.

3.2 Síntese de ftalocianinas

3.2.1 Síntese de ftalocianina de cobre (II)

Para essa síntese foram pesados 0.143 g (1.06 mmol) de cloreto de cobre, previamente seco em estufa a 105ºC por 24 horas, juntamente com 0.515 g (4.02 mmol) de ftalonitrilo e 10 ml de DMAE seco. Todos os reagentes foram postos em um balão e em um sistema de refluxo a 160ºC com agitação constante por 24 horas. Após esse período a solução foi arrefecida à temperatura ambiente e foi adicionado 40 ml de uma solução de metanol/ água (40 ml/5 gotas). A solução foi filtrada com um filtro sinterizado de porosidade 4 com a ajuda de uma bomba de vácuo. O precipitado foi lavado com mais 40 ml de uma solução de metanol/água (40 ml/5 gotas) e posteriormente com 10 ml de acetona resultando em um precipitado de cor azul-escuro.

3.2.2 Síntese de ftalocianina de zinco (II)

Para a síntese da ftalocianina de zinco foram usados 10 ml de DMAE seco, 0.211 g (1.55 mmol) de cloreto de zinco e 0.510 g (4 mmol) de ftalonitrilo. O cloreto de zinco foi posto para secar à 105ºC por 24 horas e mantido em um dessecador até o momento do uso. Os reagentes foram colocados em um balão e mantidos a 150ºC por 24 horas em sistema de refluxo com agitação constante. Após esse período o balão foi

posto para arrefecer à temperatura ambiente e foi adicionado 40 ml de uma solução de metanol/água (40 ml/5 gotas). Essa mistura foi então filtrada com um filtro sinterizado de porosidade 4 com a ajuda de uma bomba de vácuo. Ao precipitado retido no filtro foi adicionada mais 40 ml da solução de metanol/água (40 ml/5 gotas) e lavado com mais 10 ml de metanol anidro sendo o precipitado então seco e guardado para uso posterior.

3.2.3 Síntese de ftalocianina de magnésio (II)

Procedeu-se à secagem de acetato de magnésio em estufa a 105ºC por 8 horas e após esse período o sal foi mantido em um dessecador até o momento do uso. A seguir 1.5 g de sal (10.53 mmol) foi pesado e colocado em um balão juntamente com 2.2 g de ftalonitrilo (17.17 mmol) e 8 ml de DMAE seco. A mistura foi posta para reagir a 150ºC com agitação constante em sistema de refluxo por 24 horas. A filtração da solução deu-se após as 24 horas de reacção. A solução foi arrefecida à temperatura ambiente e ao balão contendo a mistura reaccional foi adicionado uma solução de metanol/água (40 ml/5 gotas). Essa solução foi adicionada de modo a solubilizar os reagentes que não foram consumidos até o momento. Toda essa solução foi então filtrada com um filtro sinterizado de porosidade 4 e com a ajuda de uma bomba de vácuo. Ao precipitado retido no filtro foi adicionada mais 40 ml da solução de metanol/água (40 ml / 5 gotas) e lavado com mais 10 ml de acetona.

3.2.4 Síntese de ftalocianina sem metal (livre)

Para essa síntese foram pesados 2 g de ftalonitrilo (15.06 mmol) e adicionado a um balão. Então 5 ml de DMAE seco foi adicionados ao balão e todo o conjunto posto em um sistema de refluxo com agitação constante a 150ºC por 24 horas. Após esse período o balão foi deixado arrefecer à temperatura ambiente e uma solução de metanol/água (40 ml/5 gotas) foi adicionada ao balão. Toda essa solução foi filtrada usando-se um filtro sinterizado com porosidade 4. O precipitado retido no filtro foi lavado mais uma vez com uma solução de metanol/ água (40 ml/5 gotas) e posteriormente foi procedido a lavagem com mais 10 ml de acetona.

3.2.5 Síntese de ftalocianina sulfonada sem metal (livre)

Para essa síntese foi adicionado a um balão 0.262 g de ftalocianina livre (0.509 mmol) juntamente com 7.5 ml de ácido sulfúrico concentrado (65% SO_3). O sistema foi mantido fechado e com agitação constante por 24 horas. Após esse período todo o conteúdo do balão foi vertido em 100 ml de uma solução saturada de NaCl arrefecida com a ajuda de um banho de gelo. A solução resultante foi então filtrada e lavada com 50 ml de solução saturada de NaCl, 50 ml de etanol 70%, 50 ml de etanol 90% e 50 ml de etanol anidro respectivamente. Ao produto retido no filtro foi procedida a extracção com DMF que foi adicionado até o mesmo não mais conseguir solubilizar o precipitado. O solvente foi então evaporado e o precipitado recolhido seco.

Capítulo 4

4.Resultados e Discussão

4.1 Síntese de materiais

A primeira parte do trabalho refere-se à síntese dos materiais assim como à criação dos materiais híbridos desenvolvidos para os possíveis estudos de CO_2. Nessa primeira parte abordamos os pormenores que os passos da preparação do material apresentaram bem como uma discussão de sua caracterização. Mais adiante vamos abordar a criação de materiais e os passos para a incorporação de ftalocianinas noutra matriz. Na terceira parte do trabalho temos os estudos de adsorção de CO_2 que foram conduzidos tanto à pressão atmosférica quanto a pressões de variavam de 1 a 5 bar.

4.1.1 Síntese de ftalocianina de cobre (II)

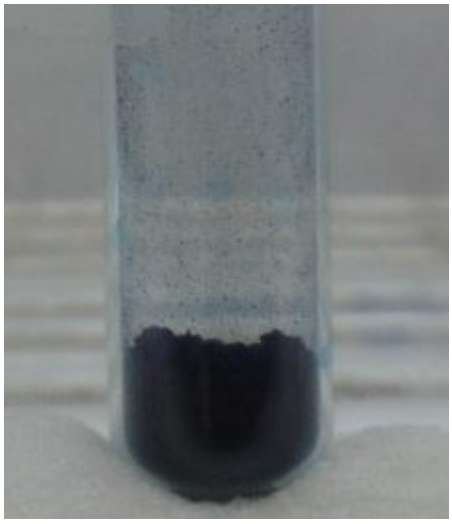

Figura 20: Produto final recuperado após síntese (ftalocianina de Cobre (II)).

As primeiras tentativas de síntese se mostraram de baixo rendimento. O uso de sais hidratados, a baixa temperatura e o diminuto tempo de reacção foram os principais responsáveis. As primeiras reacções foram realizadas a 130ºC, com o tempo de 2 horas e apresentavam as mesmas características visuais do princípio da reacção. Para contornar essas dificuldades alguns cuidados foram tomados. O primeiro foi a secagem dos sais utilizados em estufa à 105ºC. O solvente usado foi igualmente seco adicionando cerca de 2 g de sulfato de sódio anidro e após agitação procedeu-se à filtração para a retirada de material particulado. Esse passo é importante para a retirada de traços de água, visto o solvente ser higroscópico porém, isto também pode ser evitado com o uso de um solvente que tenha sido recentemente aberto.

Outra mudança importante foi o aumento da temperatura de 130ºC para 160ºC tendo assim o sistema energia suficiente para vencer a barreira energética. Essa atitude pode ser tomada devido à alta robustez das moléculas de ftalocianinas frente à temperatura. A última melhora foi o aumento do tempo de reacção de algumas horas para 24 horas. Alguns estudos citam o uso de duas ou três gotas de 1,8-diazabiciclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) como catalisador e tempos de 10 a 15 horas. Visto que nas primeiras reacções de ftalocianinas o catalisador não foi utilizado, o tempo de reacção foi estendido para 24 horas[21].

Portanto, levando em conta as devidas considerações foi procedida a síntese de ftalocianina de cobre em um sistema de refluxo usando quantidades equimolares de ftalonitrilio e cloreto de cobre. Após as 24 horas de reacção o sistema foi arrefecido à temperatura ambiente e o precipitado recolhido (figura 20) e lavado e um espectro Uv-Vis do precipitado foi feito usando-se células de quartzo.

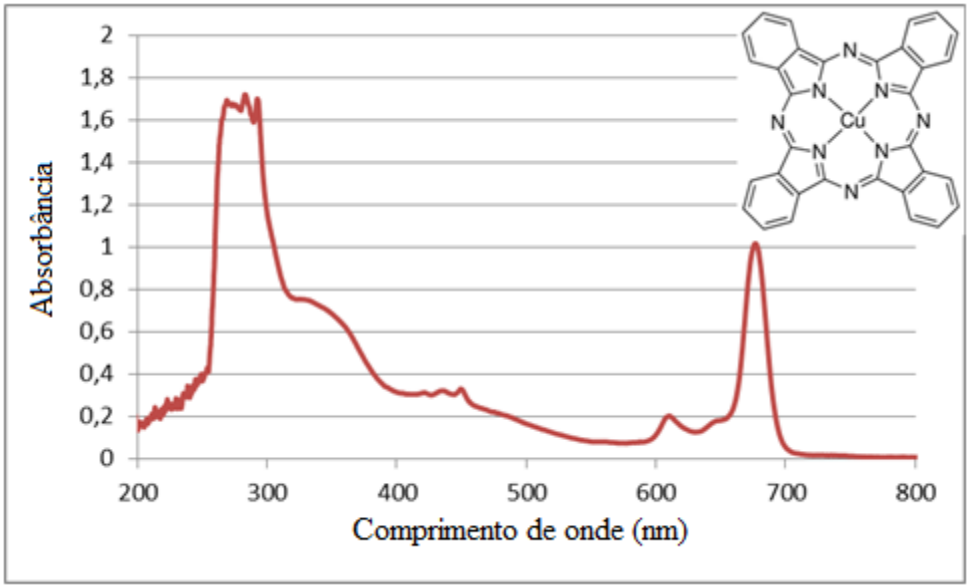

Figura 21: Espectro UV-Vis da Ftalocianina de Cobre II em DMSO.

Uma das formas de caracterização mais usadas quando se trabalha com síntese de derivados ftalocianínicos é o uso de espectros Uv-Vis pois a forma do espectro está ligada com a estrutura molecular e electrónica da ftalocianina. O uso de espectros de absorção na química das ftalocianinas é de tão relevante importância quanto as técnicas de RMN ou infravermelho para o restante dos químicos orgânicos, visto que o aparecimento das bandas de absorção características entre 600 e 700 nm é um forte indício de formação do esqueleto ftalocianínico. O espectro do material obtido apresentado na figura 21, é um espectro característico de metaloftalocianina[22].

Esse espectro pode ser comparado com o obtido pelos pesquisadores M. A. Rauf S. Hisaindee, J. P. Graham e M. Nawaz em seu estudo sobre o efeito de diversos tipos de solventes na absorção e fluorescência da ftalocianina de Cobre II e é apresentado na figura 22[23]:

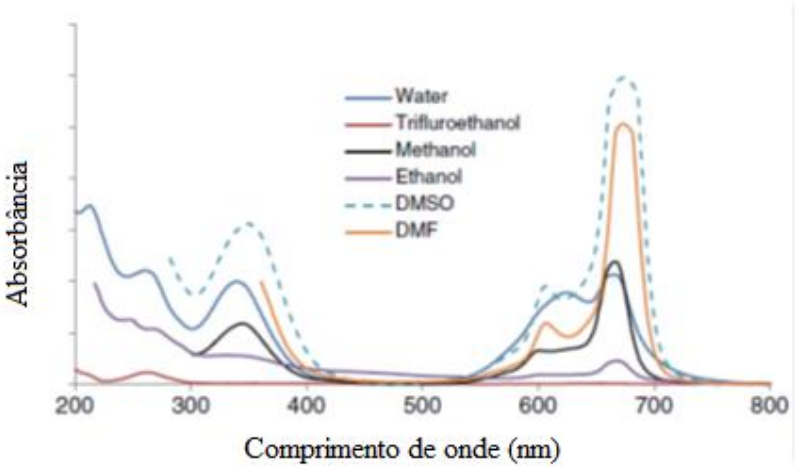

Figura 22: Espectro de absorção da ftalocianina de cobre II em diversos solventes[23].

Podemos ver que o espectro da figura 21 apresenta-se ligeiramente diferente do apresentado no artigo. Porém as bandas de absorção características de ftalocianinas, entre 600 e 700nm, estão presentes e podemos notar certa similaridade quando comparamos o espectro obtido com o espectro de absorção em DMSO que o artigo apresenta. No espaço entre 200 e 300 nm onde deveríamos esperar uma zona de absorção suave característica da banda B temos uma grande absorção que provavelmente trata-se de contaminantes que não foram retirados na lavagem do precipitado. Essa hipótese é reforçada quando analisamos um espectro feito com a solução de reagentes do início da reacção quando nenhuma quantidade de ftalocianina foi formada (figura 23).

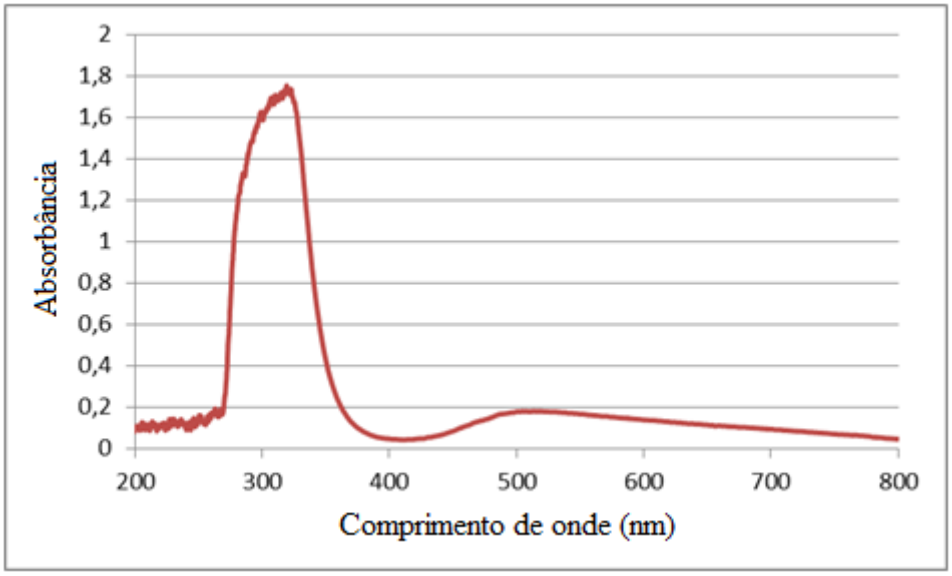

Figura 23: Espectro dos reagentes no início da reacção (ftalonitrilo, cloreto de cobre e DMAE) em DMAE.

4.1.2 Síntese de ftalocianina de zinco (II)

Para a síntese da ftalocianina de zinco (ZnPc) foram usados os mesmos cuidados que os usados para a síntese da ftalocianina de cobre. O uso de sal e solvente livres de água, assim como uma alta temperatura e tempo longo de reacção. Portanto de maneira similar a reacção anterior, quantidades equimolares de cloreto de zinco e ftalonitrilo foram colocados em um sistema de refluxo juntamente com DMAE. A reacção foi mantida nessas condições por 24 horas e após esse período o precipitado resultante foi filtrado e lavado (figura 24). Foi tirado um um espectro de UV-VIS usando uma célula de quartzo e DMSO como solvente e se apresenta na figura 25.

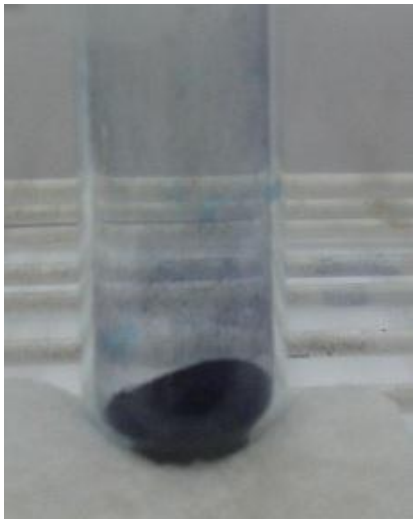

Figura 24: Produto final recuperado após síntese (ftalocianina de Zinco (II)).

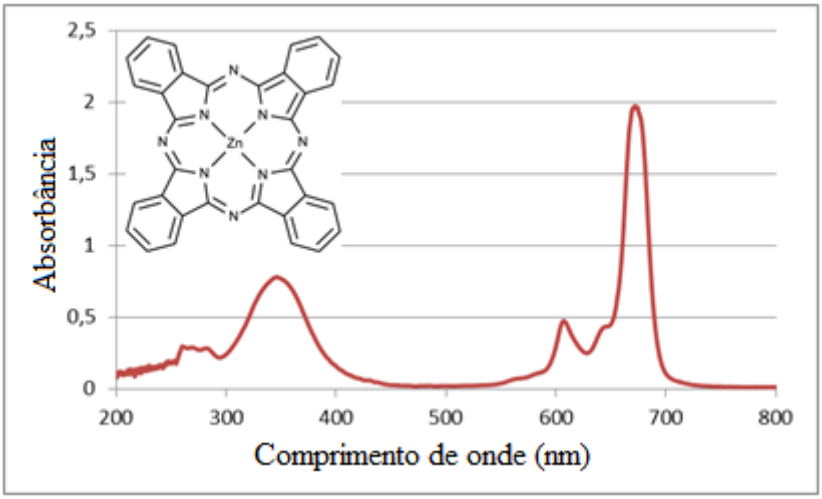

Figura 25: Espectro UV-Vis da Ftalocianina de Zinco.

O material obtido apresenta-se levemente solúvel em DMSO e DMF. Podemos comparar o espectro acima com o da literatura (figura 26) e podemos notar os picos característicos de ftalocianina metalizada entre 600 e 700 nm[24].

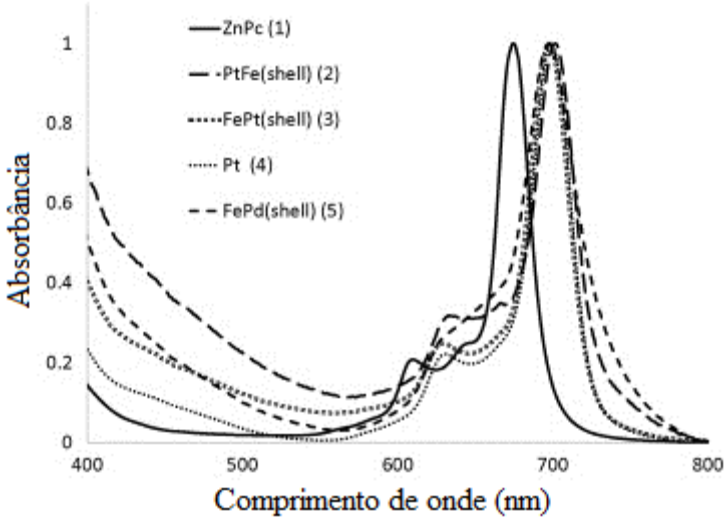

Figura 26: espectro comparativo da ftalocianina de Zinco e alguns de seus complexos[24].

A ftalocianina de zinco não complexada pode ser vista na linha sólida do gráfico. Podemos notar que mesmo conjugadas com ligantes complexos os espectros obtidos permanecem o mesmo na sua essência, tendo as linhas de absorção entre os 600 e 700 nm, faixa essa típica de ftalocianinas, bem definidas. Portanto podemos ver que na maioria dos casos os espectros de ftalocianinas de diferentes metais ou que possuem substituintes apenas desloca as bandas de absorção tanto para a direita quanto para a esquerda do espectro, dependendo do tipo de ligante[24].

4.1.3 Síntese de ftalocianina de magnésio (II)

Foi escolhido ser feita a síntese dessa ftalocianina principalmente pelo fato de que existe a possibilidade de ser retirado o magnésio do interior do macrociclo através de um tratamento ácido, nos dando uma ftalocianina livre, e posteriormente a introdução de um novo metal em seu interior. Para tal, quantidades equimolares de ftalonitrilo e acetado de magnésio foram postas em um balão com um sistema de refluxo juntamente com DMAE a alta temperatura. Após o tempo de reacção de 24 horas a mistura reaccional foi filtrada e lavada para a retirada de material não reagido (figura 27). Um espectro UV-Vis em DMSO foi feito e apresenta-se na figura 28.

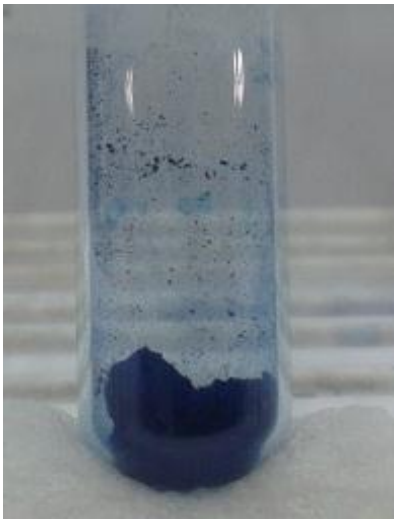

Figura 27: Produto final recuperado após síntese (ftalocianina de magnésio (II)).

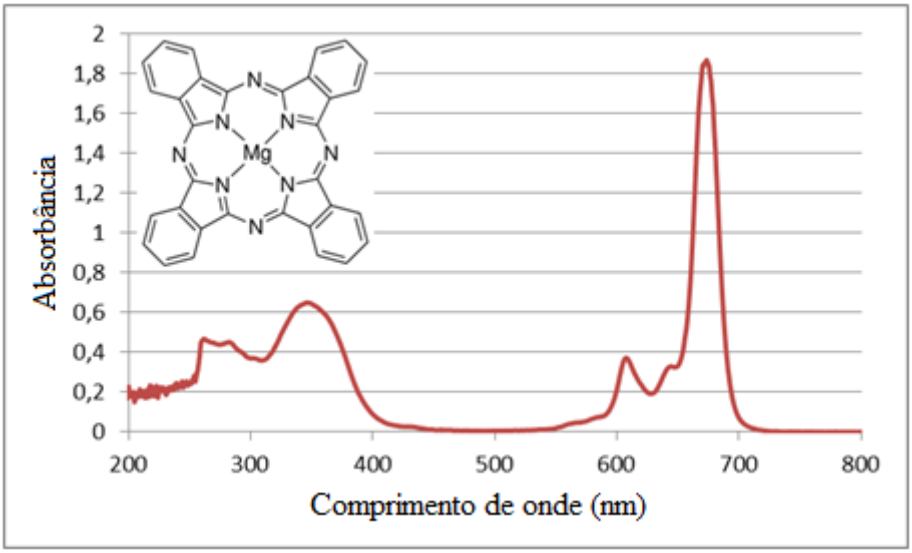

Figura 28: Espectro UV-Vis da ftalocianina de magnésio.

Juntamente com o espectro em DMSO foram feitos outros espectros usando a mesma ftalocianina em outros solventes. Essa abordagem foi feita de forma a verificar o nível de interferência que o solvente pode provocar no espectro e seus respectivos desvios. O resultado apresenta-se na figura 29.

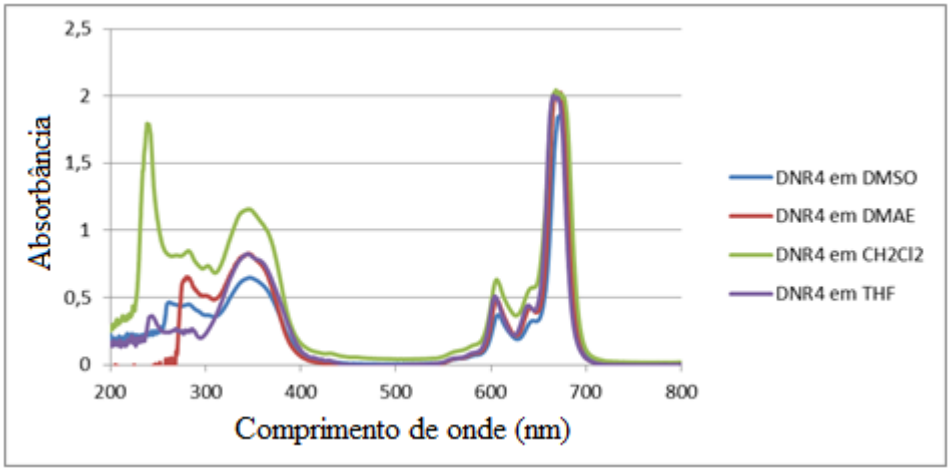

Figura 29: Espectro UV-Vis da ftalocianina de magnésio em vários solventes.

Podemos notar que a mudança do solvente produz pequenas variações no espectro. Dependendo da natureza do solvente utilizado pode haver um desvio, tanto para o Uv-próximo quanto para o visível, dos picos característicos de absorção que se encontram entre 600 e 700 nm. Logicamente essa abordagem não deve ser extrapolada para todos os macrociclos ftalocianínicos. É sabido que dependendo do tipo e do estado de oxidação do metal coordenado no interior do macrociclo ou da natureza dos substituintes do composto poder haver agregação da ftalocianina consoante o solvente utilizado. Esse comportamento pode ocasionar espectros muito diferentes daqueles esperados para ftalocianinas, como será observado mais adiante neste trabalho[25].

O desvio para um maior comprimento de onda pode ser devido a desestabilização do orbital molecular ocupado mais energético (HOMO) ou da estabilização do orbital molecular desocupado menos energético (LUMO). Foi sugerido que a interacção entre as coordenações de solventes e as moléculas de ftalocianinas estabiliza o LUMO de certo tipo de complexos[23].

4.1.4 Síntese de Ftalocianina sem metal (livre)

Várias foram as tentativas para a produção de ftalocianina livre usando-se a ftalocianina de magnésio como produto material inicial. Todas as técnicas mostraram-se trabalhosas e com o envolvimento de muitos passos e consequentemente muitas perdas ao longo do processo. Portanto uma outra alternativa foi testada com relativo sucesso. Para a síntese da ftalocianina livre foi utilizada uma rota simples e de apenas um passo que se baseia no aquecimento apenas do ftalonitrilo com um solvente básico de alto ponto de ebulição.

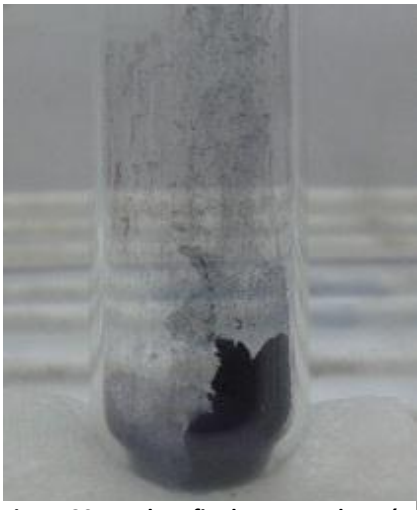

Figura 30: Produto final recuperado após síntese (ftalocianina sem metal).

Nesse método de síntese deve-se escolher com cautela o solvente utilizado. O 1-pentanol é um

solvente muito usado para sínteses desse género porém, caso essa fosse a escolha deveria juntamente com o solvente ser adicionado também uma base, como o DBU por exemplo. A necessidade de tal se deve ao fato de que formalmente para ocorrer a ciclotretramerização do ftalonitrilo em ftalocianina são necessários dois electrões.[10] Uma outra alternativa ao 1-pentanol é o uso do DMAE. Esse solvente, além do alto ponto de ebulição, possui um grupamento básico em sua estrutura e portanto pode servir como o doador de electrões necessário para a reacção, sendo o solvente óptimo para tal passo.

A síntese foi feita tomando-se os mesmos procedimentos usados para as sínteses anteriores, exceptuando o fato da utilização de um sal contendo metal, e deu-se com o aquecimento em um sistema de refluxo de ftalonitrilo juntamente com DMAE. Após 24 horas de reacção foi obtido um precipitado, que depois filtrado, lavado e seco, foi recolhido e apresenta uma coloração azul escura (figura 30). O precipitado mostrou-se insolúvel nos solventes das mais diversas polaridades, nomeadamente, hexano, diclorometano, DMF, THF, DMSO e metanol e se mostrou de difícil caracterização. Isso é um bom indicativo da formação de ftalocianina livre pois, devida a alta simetria que essas moléculas apresentam, o material é de difícil dissolução devido ao efeito de empilhamento (*stacking)*. Tudo leva a crer que o precipitado obtido seria realmente uma ftalocianina porém, sem a caracterização por Uv-vis ou outro método é impossível afirmar com certeza. Sua baixíssima solubilidade torna difícil sua caracterização mesmo com o uso de técnicas mais sofisticadas como RMN-1H. Não obstante foi procedida sua solubilização em ácido sulfúrico concentrado e o espectro de UV-Vis obtido encontra-se na figura 31:

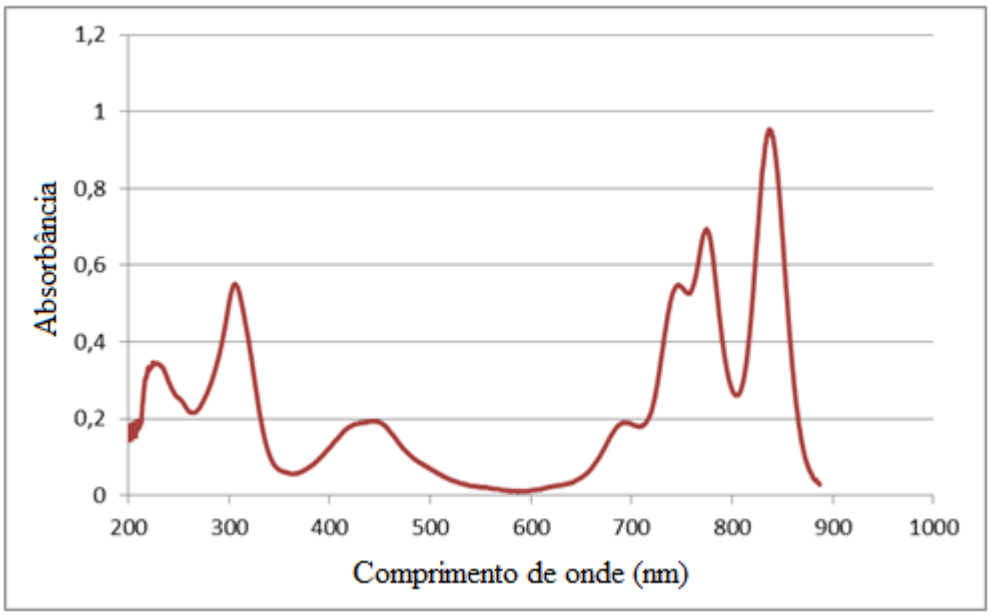

Figura 31: Espectro de uma ftalocianina livre em H_2SO_4.

Podemos observar claramente o efeito batocrômico que a protonação provocou nas bandas Q. Os picos previstos para a faixa entre 600 e 700 nm encontram-se entre 750 e 900 nm, o que já era esperado. O espectro possui duas bandas de absorção

separadas e de intensidades relativamente equivalentes, que realmente é o esperado para ftalocianinas livres. Essa divisão das bandas Q ocorre devido aos dois prótons diagonais que ocupam o interior do macrociclo e que aumentam a degenerescência do LUMO[22].

4.1.5 Síntese de ftalocianina livre sulfonada

Para a síntese de ftalocianina sulfonada foi escolhido o processo de sulfonação directa do macrociclo. Essa abordagem foi escolhida primeiramente para verificar os efeitos que um substituinte teria no potencial de adsorção de CO_2 do macrociclo. Uma outra vantagem dessa abordagem seria a possibilidade de mais uma forma de caracterização do material obtido na tentativa de síntese de ftalocianina livre. A adição de grupos sulfônicos à molécula diminui sua simetria e a torna mais solúvel tornando assim possível a obtenção de um espectro sem sua solubilização em meio ácido.

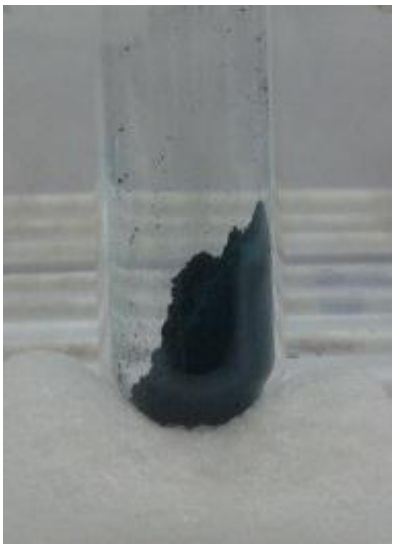

Figura 32: Produto final recuperado após síntese (ftalocianina sem metal e sulfonada).

Para a sulfonação da ftalocianina livre foi usado o precipitado obtido da reacção de síntese de ftalocianina livre e ácido sulfúrico concentrado (65% SO_3). Os reagentes foram postos em um balão com agitação constante à temperatura ambiente durante 24 horas. O sistema permaneceu fechado durante esse período para prevenir a saída de vapores tóxicos. Findo esse tempo a mistura reaccional foi precipitada em uma solução saturada de cloreto de sódio arrefecida em um banho de gelo. Essa mistura foi então filtrada e o sólido retido foi lavado com uma solução saturada de cloreto de sódio, etanol 70%, etanol 90%, etanol anidro e posteriormente extraído o sólido restante usando-se DMF. Dessa forma o cloreto de sódio que ainda estivesse presente, por possuir uma baixa solubilidade frente ao DMF, ficaria retido deixando-se apenas o produto de interesse solubilizado no solvente. O mesmo foi recolhido e o solvente evaporado dando um precipitado verde solúvel em água (figura 32). Um espectro do precipitado obtido foi feito em água e DMF e apresenta-se na figura 33.

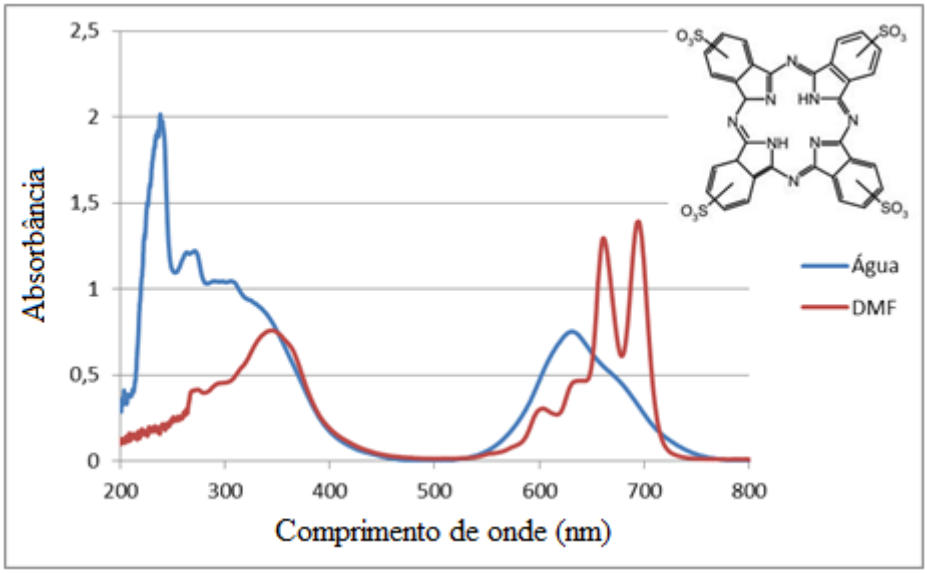

Figura 33: Espectro UV-Vis da Ftalocianina livre sulfonada em água e DMF.

Algumas considerações importantes devem ser feitas frente ao resultado obtido. Primeiramente a representação da ftalocianina não está expressa de forma precisa. É sabido que quando ocorre a substituição directa no macrociclo existe a possibilidade de que a mesma ocorra de forma a se obter ftalocianinas mono, di , tri ou tretrasubstituidas assim como a possibilidade de uma substituição de dois grupos sulfonados por anel benzénico aumentando ainda mais o número de possíveis isómeros. Portanto o produto obtido é uma mistura de ftalocianinas sulfonadas nos mais diversos graus, mesmo que isso não afecte de maneira significativa a conformação das bandas Q[22]. Depois podemos observar que as duas bandas Q produzidas do espectro em DMF possuem intensidades equivalentes. Isso é mais um indício que o produto de partida usado para a sulfonação era de facto uma ftalocianina livre e que o produto adquirido é uma ftalocianina livre sulfonada. E por fim, podemos observar a diferença entre o espectro obtido em água e em DMF. Isso se deve às interacções dos grupos sulfônicos e as moléculas de água provocando uma agregação das moléculas ftalocianínicas[26]. A técnica seleccionada para a sulfonação foi semelhante à usada por *R. P. Linstead* e publicada em seu trabalho de 1950 e apresenta apenas algumas modificações[27].

4.2 Criação de materiais híbridos

4.2.1 Ftalocianina de zinco (II) em sílica gel

O procedimento para a incorporação de ftalocianina de zinco (II) (ZnPc) em sílica foi feito de duas formas. Primeiramente foram usados dois tipos de granulometria para as sílicas a H_{60} e $H_{40,}$ que corresponde ao tamanho das partículas que se encontra entre 35 a 70 µm e 200 a 500 µm respectivamente, e duas quantidades de ftalocianina que foram 10 e 20 mg. Em seguida foram preparadas 4 amostras com esses dois tipos de sílica em 2 concentrações diferentes usando-se apenas agitação mecânica para sua homogeneização (tabela 4).

Tabela 4: Amostras de sílica incorporada com ftalocianina sem o uso de solvente.

Amostras	Sílica H_{60}	Sílica H_{40}	Ftalocianina de zinco(II)
1	0.1g	-	20mg
2	0.1g	-	10mg
3	-	0.1g	20mg
4	-	0.1g	10mg

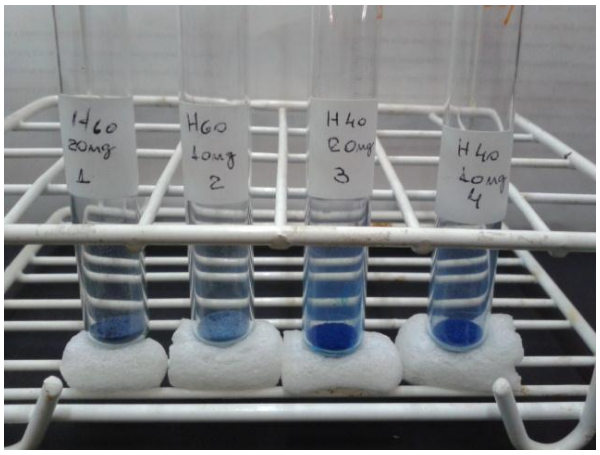

Figura 34: Amostras de sílica gel incorporada com ZnPc sem o uso de solvente.

De maneira análoga foram preparadas mais 4 amostras de maneira semelhante à forma descrita anteriormente porém, ao final da preparação as amostras foram postas em placas de Petri individuais e foram adicionados 0.5 ml de DMF a cada placa. Após sua homogeneização, com a ajuda de uma espátula, as amostras foram postas em repouso para a evaporação do solvente. Após um período de 72 horas, à temperatura ambiente, as amostras se encontravam secas e foram transferidas para tubos de ensaio conforme se segue abaixo na tabela 5.

Tabela 5: Amostras de sílica incorporada com ftalocianina com o uso de solvente.

Amostras	Sílica H_{60}	Sílica H_{40}	Ftalocianina de zinco (II)
5	0.1g	-	20mg
6	0.1g	-	10mg
7	-	0.1g	20mg
8	-	0.1g	10mg

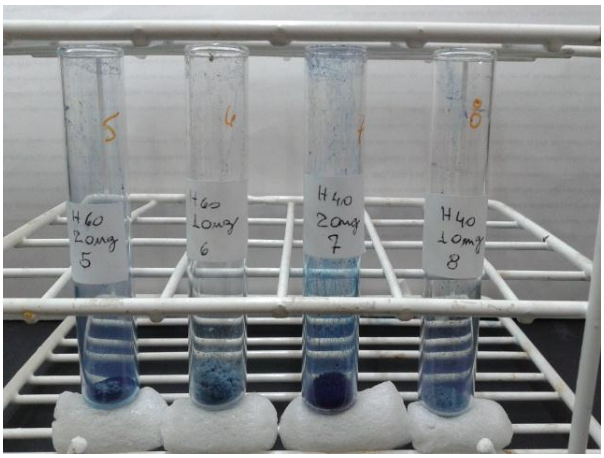

Figura 35: Amostras de sílica gel incorporada com ZnPc com o uso de solvente.

4.2.2 Ftalocianina de magnésio (II) em sílica gel

De maneira semelhante à ocorrida com a ftalocianina de zinco (ZnPc) foram preparadas algumas amostras combinando-se ftalocianina de magnésio (II) (MgPc) e sílica gel. As primeiras 4 amostras foram preparadas sem o uso de qualquer tipo de solvente usando-se somente a agitação mecânica para sua homogeneização. As amostras foram preparadas seguindo a mesma granulometria e as mesmas concentrações usadas no preparo da ftalocianina de zinco com sílica gel (figura 36) e se apresentam segundo a tabela 6.

Tabela 6: Amostras de sílica incorporada com ftalocianina sem o uso de solvente.

Amostras	Sílica H_{60}	Sílica H_{40}	Ftalocianina de Magnésio (II)
1*	0.1g	-	20mg
2*	0.1g	-	10mg
3*	-	0.1g	20mg
4*	-	0.1g	10mg

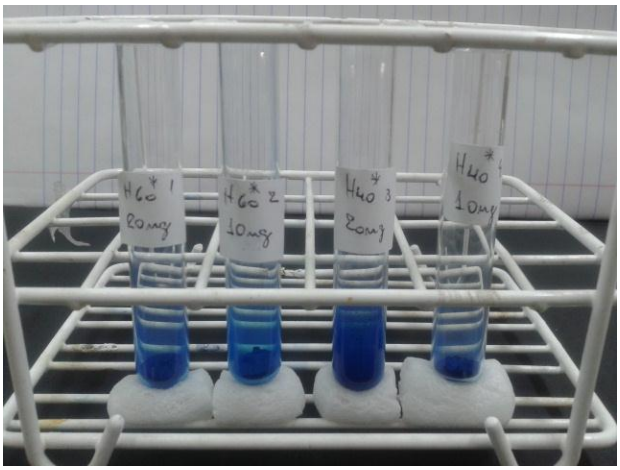

Figura 36: Amostras de sílica gel incorporada com MgPc sem o uso de solvente.

Para a preparação das amostras com o uso de solvente, as amostras foram pesadas e postas em uma placa de Petri juntamente com 2 ml de THF (tabela 7). Esse solvente foi escolhido devido a melhor solubilização da ftalocianina no mesmo. Após 72 horas as amostras foram colocadas em tubos de ensaio como mostrado na figura 37.

Tabela 7: Amostras de sílica incorporada com ftalocianina com o uso de solvente.

Amostras	Sílica H_{60}	Sílica H_{40}	Ftalocianina de Magnésio(II)
5*	0.1g	-	20mg
6*	0.1g	-	10mg
7*	-	0.1g	20mg
8*	-	0.1g	10mg

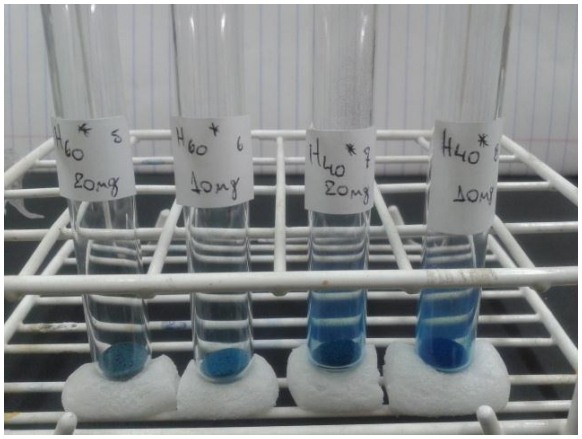

Figura 37: Amostras de sílica gel incorporada com MgPc com o uso de solvente.

Todas as amostras foram armazenadas à temperatura ambiente ao abrigo da luz e todas em um ambiente com iguais características e foram assim mantidas até que fossem feitos os estudos de adsorção de CO_2

4.2.3 Filmes de ftalocianinas à base de colódio

Para a criação desse material foi usado como base colódio 4% composto por uma solução de etanol, dietiléter e nitrocelulose à 4%, e as ftalocianinas de zinco (II) e magnésio (II). Foram criados dois filmes adicionando-se 5 ml de colódio em erlenmeyers individuais e 10 mg de ftalocianinas em cada um deles. Em seguida as soluções foram homogeneizadas com a ajuda de um ultra-som por 5 minutos e vertidas em placa de Petri resultando, após a evaporação do solvente, em dois filmes distintos (figura 38).

Figura 38: Filme de ftalocianina de zinco (II) a base de colódio.

Apesar da homogeneização por ultra-som somente o filme de ftalocianina de magnésio (II) apresentou uma coloração uniforme sendo que, o filme de ftalocianina de zinco (II) apresentou sinais de aglutinação na forma de pequenos pontos por toda sua extensão dando a sugerir que o material não foi solubilizado de maneira apreciável e sim apenas disperso na matriz.

4.3 Estudos de adsorção de CO_2

Os ensaios de adsorção foram feitos em duas partes. Primeiramente foi estudado a adsorção à pressão atmosférica. Para tanto foi usado uma câmara vedada com apenas uma entrada enquanto um fluxo contínuo de CO_2 era adicionado. A amostra com a massa devidamente registada ficava então nessa atmosfera por um certo período e sua massa era posteriormente medida. Outra fase envolve o estudo de adsorção até 5 bar. As amostras passam por um pré-tratamento de secagem e posteriormente vão para uma câmara onde uma quantidade controlada de CO_2 lhes é aplicada.

4.3.1 Adsorção à pressão atmosférica

Para os estudos de adsorção à pressão atmosférica foram usadas as ftalocianinas de zinco e magnésio, assim como os materiais preparados de sílica gel e ftalocianina. As amostras testadas não sofreram qualquer tratamento prévio sendo usadas directamente para os testes. Para os estudos a pressão de 1 bar foi usada uma câmara de vidro com uma entrada para o CO_2 proveniente de um cilindro (figura 39). A quantificação do fluxo nessa fase do experimento não foi levada em consideração sendo apenas levado em conta o monitoramento de um fluxo constante. As amostras eram pesadas e

colocadas na câmara onde um fluxo constante de CO_2 era introduzido por 5 minutos. Após esse tempo a câmara era selada por 15 mim e então a amostra era retirada da câmara e pesada em intervalos regulares de tempo. No primeiro minuto era registada a massa em intervalos de 15 segundos, no segundo minuto em intervalos de 30 segundos e após o terceiro minuto em intervalos de 60 segundos, sendo que as amostras foram monitoradas em um espaço total de 5 minutos. A diferença de massa antes e depois da entrada das amostras na câmara de CO_2 indicaria a quantidade adsorvida pelo material.

Figura 39: Equipamentos usados para medição de CO_2 a baixa pressão composto por balança, câmara selada e monitorador de fluxo de CO_2.

Os primeiros testes foram conduzidos com as ftalicianinas de zinco (II) e magnésio (II) e uma representação gráfica pode ser feita a partir dos dados obtidos (figura 40).

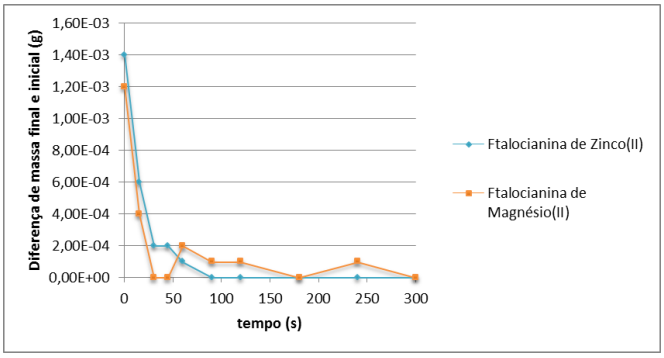

Figura 40: Adsorção de CO_2 em ftalocianinas a pressão atmosférica.

Pode-se notar que praticamente não houve mudança considerável na massa das ftalocianinas à pressão atmosférica. Há uma rápida mudança de massa nos primeiros 15 segundos mas não podemos afirmar com segurança se o material adsorveu qualquer quantidade de CO_2 devido às pequeníssimas variações na massa. A medição fica comprometida está na faixa de erro da própria balança.

Os mesmos estudos foram conduzidos com os materiais híbridos de ftalocianinas de zinco (II) e magnésio (II) onde o procedimento usado foi o mesmo para as

ftalocianinas puras. As amostras de ftalocianina de zinco (II) e sílica gel preparadas sem a ajuda de solvente foram nomeadas de 1 a 4 e as amostras preparadas com a adição de solvente de 5 a 8. As amostras de ftalocianina de magnésio (II) e sílica gel preparadas sem a adição de solvente foram nomeadas de 1* a 4* e aquelas preparadas com a adição de solvente foram nomeadas de 5* a 8*. Os resultados obtidos entre a diferença de massa antes e após a exposição à atmosfera de CO_2 encontram-se nas representações gráficas abaixo (figuras 41 e 42).

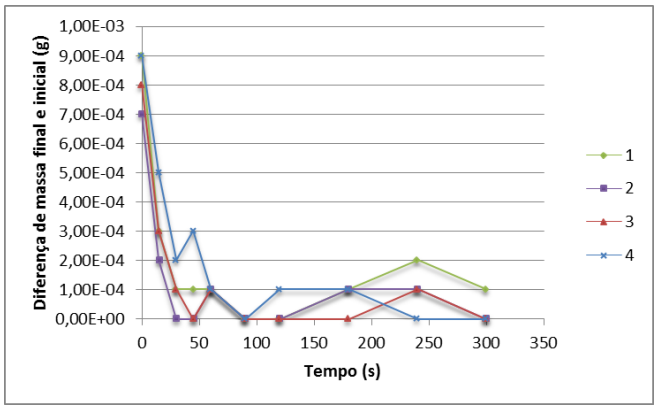

Figura 41: Amostras híbridas de ftalocianina de zinco (II) preparadas sem adição de solvente à pressão atmosférica.

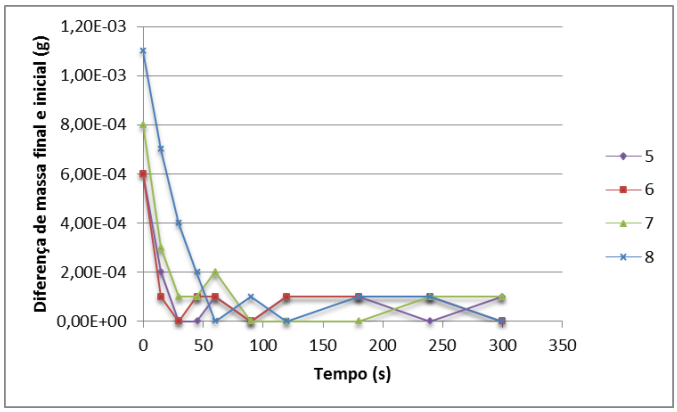

Figura 42: Amostras híbridas de ftalocianina de zinco (II) preparadas com adição de solvente à pressão atmosférica.

É possível notar que, de maneira análoga as ftalocianinas puras, os materiais híbridos de ftalocianina de zinco (II) não adsorveram de maneira considerável qualquer quantidade de CO_2 à pressão atmosférica. Podemos ver isso devido ao facto de a variação na massa final e inicial ser da ordem de 0.1 mg, pois o erro da própria balança pode afectar os resultados obtidos da pesagem.

Resultados semelhantes foram obtidos quando feitos os ensaios com as amostras híbridas de ftalocianina de magnésio (II) e CO_2 à pressão atmosférica. As variações obtidas são de maneira tal que entram na margem de erro da própria balança. Os resultados obtidos estão apresentados nos gráficos abaixo (figuras 43 e 44):

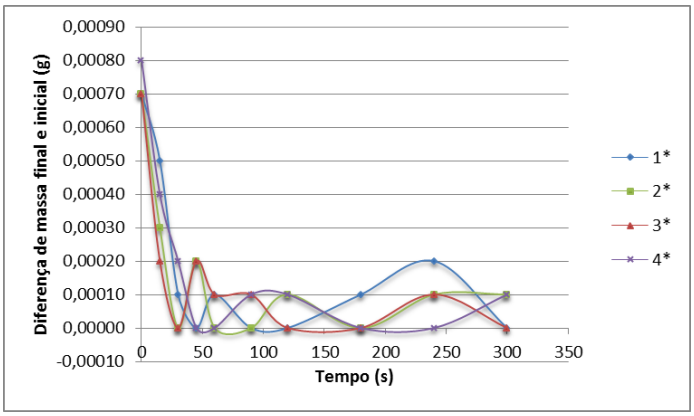

Figura 43: Amostras híbridas de ftalocianina de magnésio (II) preparadas sem adição de solvente à pressão atmosférica.

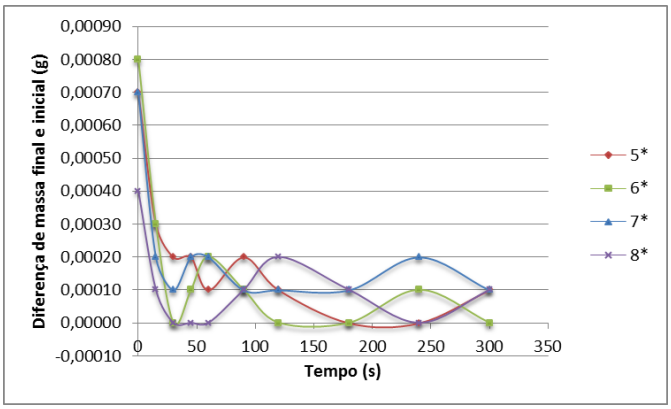

Figura 44: Amostras híbridas de ftalocianina de magnésio (II) preparadas com adição de solvente à pressão atmosférica.

De maneira semelhante foi procedido o teste de adsorção com a ftalocianina sulfonada e foi obtido resultado semelhante ao encontrado nos ensaios anteriores. Não houve adsorção de CO_2 em uma extensão apreciável e a diferença de massa da amostra antes e depois de entrar na câmara selada é de tal maneira pequena que não podemos fazer afirmações seguras quanto ao grau de adsorção do composto. O resultado do ensaio pode ser observado na figura 45.

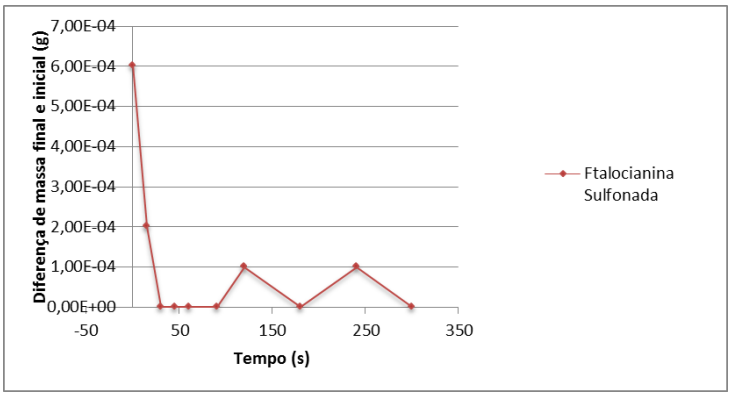

Figura 45: Adsorção de CO_2 em ftalocianina sulfonada à pressão atmosférica.

Foram realizados os testes de adsorção de CO_2 nos filmes de colódio, porém os mesmos apresentaram resultados semelhantes aos anteriores. Nenhum dos filmes apresentou significativa variação em sua massa depois de imerso em uma atmosfera saturada de CO_2. Os resultados obtidos podem apresentam-se na figura 46.

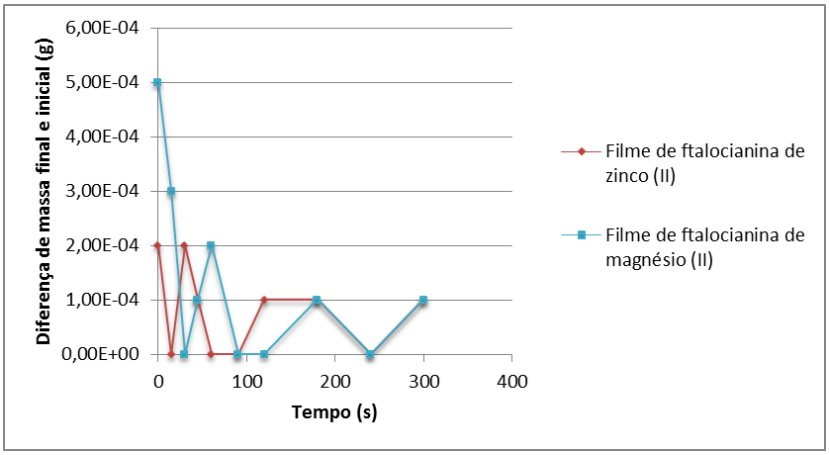

Figura 46: Adsorção de CO_2 em filmes a base de colódio e ftalocianina.

4.3.2 Estudos de adsorção a pressão até 5 bar

Para o desenvolvimento dos ensaios de adsorção a pressão até 5 bar as amostras primeiramente passaram por um processo de secagem e pesagem minuciosos. A secagem serve para eliminar possíveis gases atmosféricos contaminantes e humidade que se encontrem adsorvidos na amostra. As amostras foram colocadas em um tubo de quartzo e cobertas com lã de quartzo de maneira a não interromper o fluxo de gases e ainda assim manter a amostra no interior do tubo. Após esse sistema estar montado as amostras foram pesadas e postas em estufa a 100ºC por 1 hora. Após esse tempo a amostra foi pesada em intervalos regulares de tempo desde a abertura da estufa. Assim uma representação gráfica do ganho de massa da amostra pode ser feito e dessa maneira com a extrapolação desse gráfico pode ser obtido o peso das amostras no tempo 0, ou seja da amostra seca. Esse procedimento foi tomado em relação a todas as amostras que foram utilizadas para esse ensaio nomeadamente ftalocianina complexada de cobre (II), magnésio (II), não metalizada (livre) e não metalizada sulfonada.

Para os estudos de CO_2 foi usado o equipamento Sistema de Sievert (figura 47). É neste aparelho que são feitos os processos de carga e descarga de CO_2 sobre as amostras. As amostras são introduzidas na câmara, onde a entrada e saída dos gases é controlada por válvulas. Existe também um conjunto de tubagem que serve para controlo de volume de gás, designado por volume de referência, em que este volume é controlado por um transdutor electrónico de pressão.

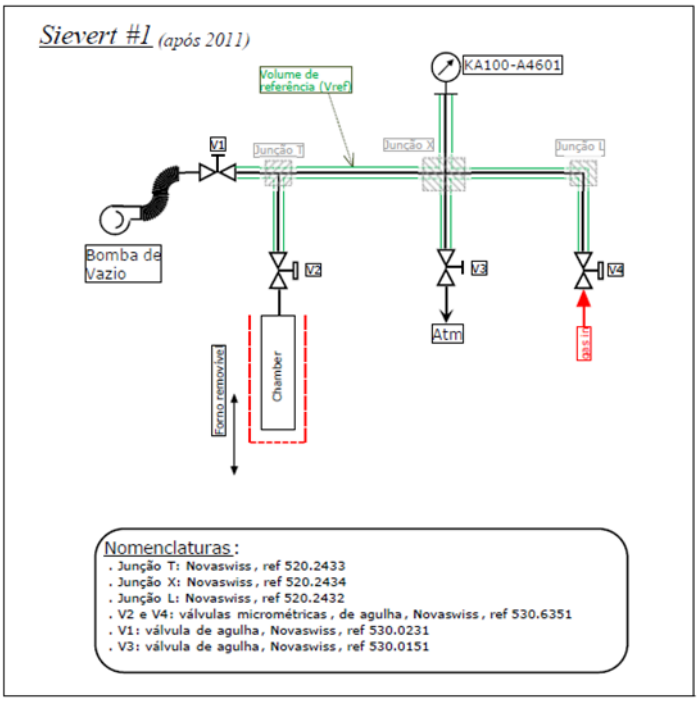

Figura 47: Esquema da montagem Sievert#1, utilizada para a medição de pressão na carga e descarga efectuadas na amostra.

Os estudos foram realizados em três etapas, a medição da massa seca das amostras, a determinação do "volume morto" e por último os ensaios de adsorção / desadsorção de CO_2 à temperatura ambiente. A determinação do "volume morto" é feita através de cargas de He, por este ser um gás inerte. O volume ocupado por este gás é designado por "volume morto", admitindo que não há adsorção na superfície dos poros. Uma vez conhecido este volume, também chamado Volume Livre da Câmara ou Volume Vazio, podemos saber qual o volume de CO_2 que é efectivamente adsorvido no material. Para derivar as quantidades adsorvidas dos dados de pressão e temperatura é usado a equação de estado de *Benedict-Webb-Rubim*, num *software* especificamente desenvolvido onde estão inseridas as correcções de calibração e variações de temperatura. A isoterma de adsorção de *Benedict-Webb-Rubim* nada mais é que um tratamento matemático aos dados e que nos permite interpretar o comportamento do gás frente ao material adsorvente. A pressão máxima de trabalho foi de 5 bar e os dados obtidos encontram-se nos gráficos abaixo (figuras 48 à 51).

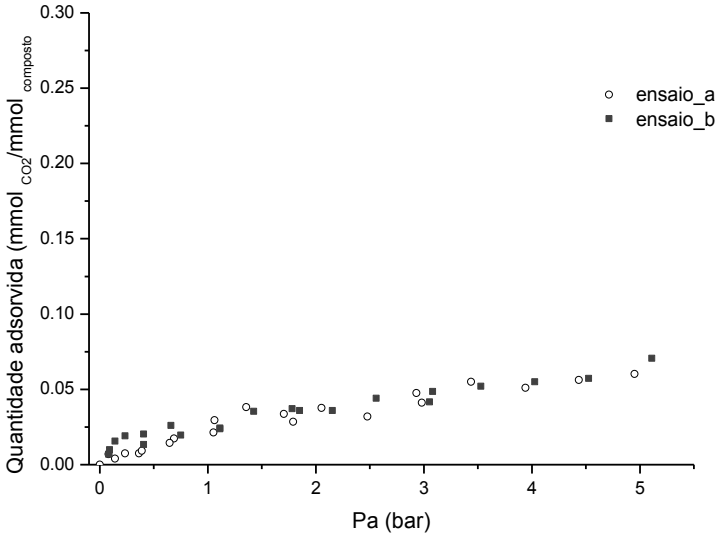

Figura 48: Adsorção de CO_2 em ftalocianina de Cobre (II), até 5 bar.

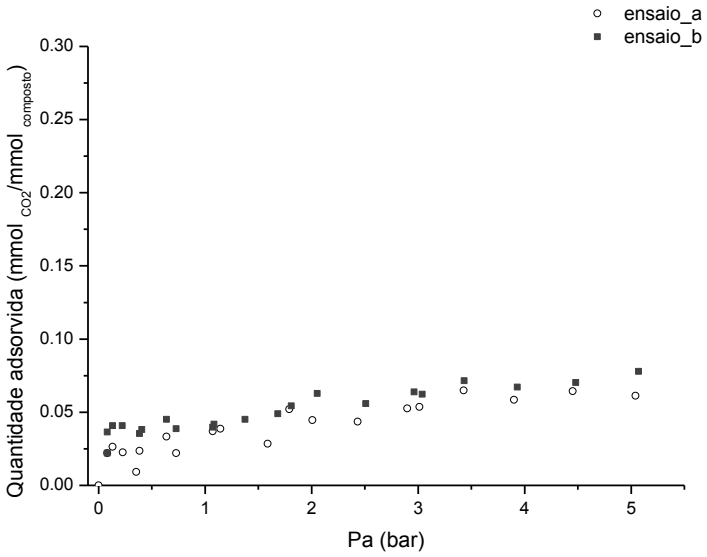

Figura 49: Adsorção de CO_2 em ftalocianina de Magnésio (II), até 5 bar.

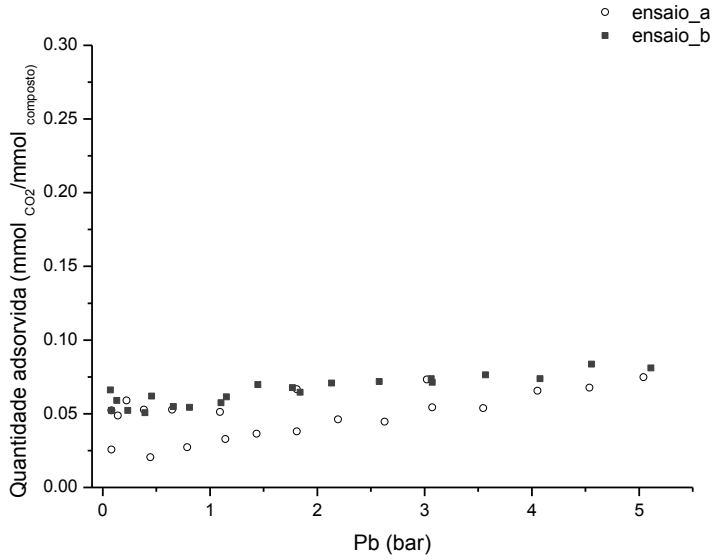

Figura 50: Adsorção de CO_2 em ftalocianina não metalizada (livre), até 5 bar.

Nas ftalocianinas de cobre (II), magnésio (II) e não metalizada vemos que a adsorção de CO_2 foi inexpressiva chegando a valores de 0.05 mmol de CO_2 por mmol de ftalocianina apenas. Isso mostra que mesmo a pressões maiores que 1 bar não ocorre interacção entre o gás em questão e a ftalocianina.

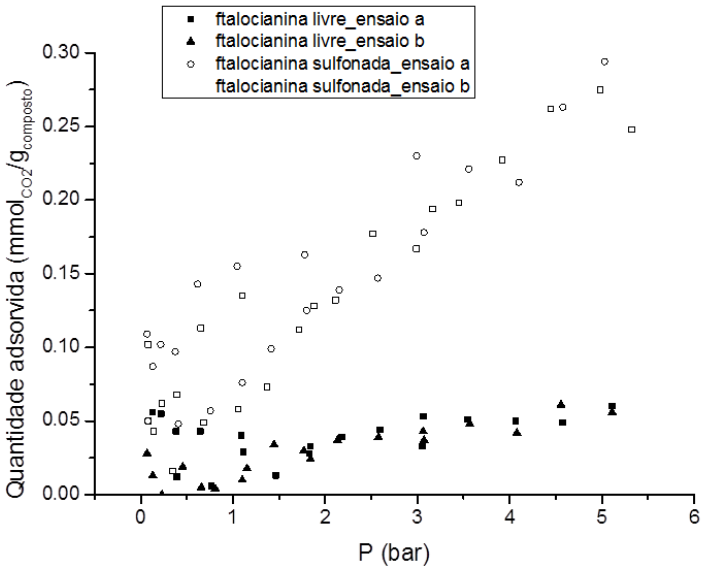

Figura 51: Adsorção de CO_2 em ftalocianina sulfonada não metalizada (livre) e ftalocianina não metalizada (livre) até 5 bar.

Um comportamento muito mais interessante foi visto na ftalocianina sulfonada. Vemos um aumento considerável no grau de adsorção de CO_2, quando comparado com outras ftalocianinas, chegando a valores de 0.30 mmol de CO_2 por grama de ftalocianina a uma pressão máxima de 5 bar. Para reacções onde não houve apreciável adsorção apenas dois ensaios foram realizados. Porém como a ftalocianina não metalizada

sulfonada demostrou um comportamento diferente foram realizados 3 ensaios como forma de assegurar um bom resultado.

Devemos salientar as diferenças de unidades usadas nos gráficos. Para a construção do gráfico de adsorção da ftalocianina sulfonada foi utilizado a razão mmol de CO_2 para cada grama de ftalocianina. Essa mudança na unidade usada teves de ser feita devido a incerteza da massa molar da ftalocianina sulfonada obtida, consequência da substituição directa do macrociclo e produção de compostos com diferente grau de substituição.

Estes resultados mostram um efeito muito positivo por parte dos grupos sulfónicos de cerca de 5 vezes maior capacidade para adsorver CO_2. Um aumento de 5 vezes é bastante significativo e abre caminho a novas experiências enquanto confirma o sucesso dos nossos objectivos iniciais, em fazer um estudo da relação entre a estrutura e actividade na família das ftalocianinas no processo de interacção com o CO_2

Estes estudos com a ftalocianina sulfonada requerem agora uma análise do mecanismo de interacção com vista a interpretação destes novos dados.

5. Conclusão

As ftalocianinas são uma classe de moléculas de uma flexibilidade impressionante. Desde de sua descoberta como pigmento muitas outras utilidades lhes foram atribuídas nos mais diversos ramos tecnológicos. O estudo de adsorção de gases é apenas mais uma linha de investigação que vem agregar mais conhecimento a um tipo de composto que não deixa de apresentar novas propriedades. Nos estudos de adsorção as ftalocianinas não substituídas praticamente não apresentaram capacidade de adsorção de CO_2. Sua alta planaridade e o efeito de empilhamento (*stacking)* produzem forças intermoleculares fortes que as ligam de tal maneira a produzir um material de alta densidade e baixa porosidade impossibilitando assim uma adsorção eficiente.

O efeito do metal no interior da ftalocianina não foi tao relevante como podíamos supor porém com a adição de um grupo funcional ocorre uma mudança na configuração da estrutura cristalina e assim, a ftalocianina sulfonada, mesmo substituída nos mais diversos graus, apresenta uma capacidade de adsorção relativamente maior que as outras ftalocianinas sintetizadas nesse trabalho. Podemos também concluir que a pressão tem um papel importante na adsorção, visto a similaridade no comportamento das ftalocianinas frente ao CO_2 à pressão atmosférica e à mudança de comportamento a medida que a pressão começa a elevar-se. Portanto, mais estudos sobre como a diferença de pressão atua no grau de adsorção são necessários, assim como uma abordagem de como é feita essa adsorção, seja por o CO_2 ser adsorvido pelos grupos sulfónicos ou pelo facto de ao adicionarmos grupos sulfónicos à molécula criamos uma rede cristalina eficientemente porosa para possibilitar adsorção.

Perspectivas Futuras.

A área de novas matérias é um ramo excitante e promissor para os químicos da próxima geração sendo que o futuro da nossa sociedade depende do sucesso dessa linha de investigação, visto que estamos sempre em uma corrida contra o tempo no que diz respeito aos recursos naturais do planeta. Procuramos portanto meios que possam suprir nossas necessidades sem prejudicar o já sobrecarregado meio ambiente.

Após uma reflexão sobre os dados obtidos com este estudo, muitas perguntas ainda permanecem por responder sendo que a primeira delas é saber se outras ftalocianinas substituídas possuem o mesmo comportamento que a ftalocianina sulfonada e em que grau os grupos substituintes influenciam nessa adsorção. Saber se um grupo substituinte influencia no grau de adsorção puramente pela modificação da rede cristalina ou se ele se torna um sítio activo para a adsorção de gás, ajudaria nos futuros projectos de criação de materiais adsorventes de CO_2 baseados em ftalocianinas. Entender como a adição de um grupo funcional muda tão radicalmente o comportamento de uma substância é imprescindível, sendo que este estudo é apenas um dos muitos outros que devem ser conduzidos para a produção de um material que seja eficiente na captura e remoção do excesso de CO_2 que se encontra em nossa atmosfera.

Os próximos passos agora são os estudos a pressões superiores a 5 bar não só da ftalocianina sulfonada mas de seus respectivos materiais híbridos assim como o estudo do comportamento que outros grupos funcionais teriam na adsorção de CO_2 e o estudo detalhado da interacção do CO_2 com os grupos sufônicos.

Referência

1 Activo em Setembro de 2013 http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html

2 S. Moreira, *"Procedimentos regionais de informação e alerta no âmbito da qualidade do ar" activo* em Setembro de 2013 http://www.apambiente.pt/_cms/view/page_doc.php?id=455

3 J. R. Ehleringer, T. E. Cerling, M. D. Dearing "*A History of Atmospheric CO_2 and Its Effects on Plants, Animals, and Ecosystems"*, 2005, Ecological Studies **177**, Editora Ehleringer

4 J. B. Russel, *"Química Geral Voume. 1"*, 1994, Editora Makron Books

5 D. L. Nelson, M. M. Cox, *"Lehninger: Princípios de Bioquímica"*, 2000, Editora Sarvier

6 Y. H. Hu "*Advances in $C0_2$ Conversion and Utilization"* 2010, **1056**, Editora American Chemical Society

7 H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. R. Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, "*Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities"* Chem. Rev. 2001, **101**, 953-996

8 Y. Liu, D. Liu, Q. Yang, C. Zhong, J. Mi, *"Comparative Study of Separation Performance of COFs and MOFs for $CH_4/CO_2/H_2$ Mixtures"* Ind. Eng. Chem. Res., 2010, **49** (6), 2902-2906

9 S. S. Han, H. Furukawa, O. M. Yaghi, W. A. Goddard, *"Covalent Organic Frameworks as Exceptional Hydrogen Storage Materials"* J. Am. Chem. Soc., 2008, **130** (35), 11580-11581

10 Y. Li, F. Liang, H. Bux, W. Yang, J. Caro, *"Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation"* J. Mem. Sci., 2010 **354** (1,2), 48-54

11 M. O´Keeffe, O. M. Yaghi, *"New Microporous Crystalline Materials: MOFs, COFs and ZIFs"*

12 L.T. Zhuravlev, *"The surface chemistry of amorphous silica",* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 200, **173**(1-3)

13 L.R. Milgrom "*The Colours of Life: An Introduction to the Chemestry of Porphyrins and Related Compunds",* 1997, Editora Unversidade de Oxford

14 K. Sakamoto, E. O. Okumura, "*Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines",* Materials 2009, **2**, 1127-1179

15 S. Kim, G. Kwang, "*Increased Catalytic Activity of Iron Phthalocyanine on the Electrochemical Nitrite Reduction upon Heat-Treatment Probed by X-ray Absorption Fine Structure"*, Bull. Korean Chem. Soc. 2002, **23**, No. 1, 25-26

16 K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, "*The Porphyrin Handbook Phthalocyanines: Properties and Materials",* 2002, **17**, Editora Academic Press

17 K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, "*The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis",* 2002, 15, Editora Academic Press

18 L. Jianbo, Z. Yu, Z. Fuqun, Z. Fushi, T. Yingwu, S. Xinqi, "*Effects of Protonation and Deprotonation on Phthalocyanines´s Spectra",* Acta Phys. Chim. Sin, 1996, **12** (03), 202-207

19 A. Beeby, S. FitzGerald, C. F. Stanley, "*Protonation of Tetrasulfonated Zinc Phthalocyanine in Aqueous Acetonitrile Solution"*, Photochemistry and Photobiology. 2001, **74** (04), 566-569

20 S. W Oliver, T. D. Smith, "*Oligomeric cyclization of dinitriles in the synthesis of phthalocyanines and related compounds: the role of the alkoxide anion"* J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1987, 1579

21 M. Calvete, "*Binuclear Phthalocyanines: Synthesis, Characterisation and Optical Limiting Properties",* 2004

22 K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, "*Handbook of Porphyrin Science with applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine"* 2002, **9**, Editora Academic Press

23 M. A. Rauf, S. Hisaindee, J.P. Graham, M. Nawaz, "*Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Cu(II)-phthalocyanine and DFT calculations".* Journal of Molecular Liquids, **168**, 2012, 102-109

24 E. Antunes, N. Rapulenyane, M. Ledwaba, C. Litwinski, W. Chidawanyika, T. Nyokong, "*The synthesis and characterisation of magnetic nanoparticles and their*

interaction with a zinc phthalocyanine", Inorganic Chemistry Communications, **29**, 2013, 60-64

25 A. I. Adebayo, T. Nyokong, "*Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties of manganese, nickel and iron octakis-(2-diethylaminoethanethiol)-phthalocyanine",* Polyhedron, 2009, **28** (14), 2831-2838

26 A. Jarota, B. Brozek-Pluska, W. Czajkowski, H. Abramczyk, "*Water Confined in Films of Sulphonated Phthalocyanines",* J. Phys. Chem. C, 2011, **115** (50), 24920-24930

27 R. P. Linstead, F. T. Weiss, "*Phthalocyanines and related compounds. Part XX. Further investigations on tetrabenzporphin and allied substances"*, J. Chem. Soc., 1950, pp 2975-2981