

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

***Caracterização Espectroeletróquímica de
Polímeros Condutores Preparados a Partir de
Monômeros Bifuncionais***

TESE DE DOUTORADO

Elaine Pavini Cintra

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Susana I. Córdoba de Torresi

São Paulo, outubro de 2003

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Cintra, Elaine Pavini

C574c Caracterização espectroeletroquímica de polímeros
condutores preparados a partir de monômeros bifuncionais /
Elaine Pavini Cintra. -- São Paulo, 2003.
144p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Torresi, Susana Ines Córdoba de

1. Eletroquímica 2. Polímeros : Condutor I. T. II.
Torresi, Susana Ines Córdoba de, orientador.

541.37 CDD

***"Caracterização espectroeletróquímica de
polímeros condutores preparados a partir de
monômeros bifuncionais"***

ELAINE PAVINI CINTRA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Profa. Dra. SUSANA INÊS CORDOBA DE TORRESI
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. MARCIA LADELINA ARRUDA TEMPERNI
IQ - USP

Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS NART
IQ - SC - USP

Prof. Dr. CARLOS ARTHUR FERREIRA
UFRGS

Profa. Dra. SILMARA DAS NEVES
Universidade São Francisco

SÃO PAULO
24 DE OUTUBRO 2003.

*Este trabalho é dedicado à minha irmã Priscila,
pelo apoio nos momentos mais difíceis*

*Ao meu marido Colléti pelo apoio incondicional,
pela paciência e pelo carinho a mim dedicados*

Agradecimentos

À Prof^a. Susana pela amizade, dedicação e orientação deste trabalho.

Ao Prof. Guy Louarn pela acolhida, amizade e orientação durante o tempo passado na França.

Ao Prof. Roberto Torresi pelas discussões e ajuda, principalmente, nos experimentos de Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo.

Ao Institut des Materiaux de Nantes – França que me recebeu com grande solicitude e ofereceu condições para que eu realizasse parte deste trabalho.

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM), IQ-USP, pela disponibilidade e utilização do aparelho de Espectroscopia Raman – Renishaw.

A Alain Barreau e David Albertini pelas fotos de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Microscopia de Força Atômica, respectivamente.

Aos meus pais, Solange e Octávio, por tudo que me proporcionaram e ensinaram.

Aos amigos do IMN, Murielle Cochet, Arnaud Magrez, David Albertini, Pierre Marcoux, Nicolas Errien, Patrice, Fabrice e a grande amiga Bertha Aguilar que muito contribuíram para que eu tivesse uma agradável e inesquecível estadia em Nantes.

Às amigas e madrinhas Ana Paula e Andréa Aguilar pelos bate-papos descontraídos e pela força.

Aos Amigos do Laboratório de Materiais Eletroativos, Luiz Marcos, Luciana, Eduardo "Papito", Pablo, Edu, Márcio, Carlos, Karina, Tânia, pela agradável convivência.

Aos amigos, Fernanda e Luiz Henrique, que passaram pelo Laboratório e muitas saudades deixaram.

Ao Pablo pelas discussões sobre os biossensores, ao Nicolas pelo auxílio nos experimentos de XPS e ao Edu pela ajuda com os experimentos de Raman.

Às Profas. Márcia Temperini e Denise Petri pela participação na banca de Qualificação.

Aos funcionários do IQ-USP

À Capes pela bolsa de Doutorado Sanduíche outorgada.

Ao CNPq pela bolsa oferecida.

Resumo

O poli(5-amino 1-naftol) é um polímero que pertence à classe dos polímeros condutores e pode ser obtido através da oxidação do monômero bifuncionalizado, 5-amino 1-naftol, que possui dois grupos funcionais: $-NH_2$ e $-OH$. Neste trabalho é apresentado um estudo dos polímeros provenientes do referido monômero quando polimerizado na presença de diferentes ácidos. As influências do meio eletrolítico na eletrodeposição, na morfologia e nos processos redox dos filmes, são estudadas. As transformações electrocrômicas, consequência dos diferentes estados de oxidação dos filmes, são acompanhadas por experimentos espectroeletróquímicos na região do visível. É realizado um completo estudo espectroscópico, utilizando técnicas *"in situ"* e *"ex situ"* como Raman Ressonante, Infravermelho e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X, que permite a elucidação das distintas estruturas formadas durante a polimerização e a identificação das espécies encontradas nos diferentes estados de oxidação do filme. São também realizados testes para verificar a potencial aplicação do poli(5-amino 1-naftol) como componente na construção de biossensores, fazendo uso do grupamento funcional $-OH$ que não participa do processo de polimerização e permanece livre na cadeia polimérica.

Abstract

Poly(5-amino 1-naphthol) (poly(5-NH₂ 1-NAP)) is a polymer that belongs to the conducting polymer class obtained by the oxidation of a bifunctional monomer, 5-amino 1-naphthol, which presents two bifunctional groups: –NH₂ e –OH. In this work it is showed a study about polimerization of 5-amino 1-naphthol and their polymer formed in different electrolytic acid medium. Influences of the electrolyte in the electrodeposition, morfology and the redox process are studied. Electrochromic transformations that appear as consequences of different films oxidation states are followed by spectroelectrochemical experiments in the visible range. An entire spectroscopic study using “*ex situ*” and “*in situ*” techniques as Resonante Raman Spectroscopy, Infrared Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy is carried out. It allows the elucidation of distint structures formed during the polymerization and the identification of species in different oxidation states. Experiments are also carried out in order to verify the potential aplication of poly(5-amino 1-naphthol) as biosensor component. Poly(5amino 1-naphthol) is a candidate as polymeric matrix because of the –OH groups doesn't take part in the polymerization process and it remais free in the polymeric chain.

Índice

Lista de Figuras.....	i
Lista de Esquemas.....	viii
Lista de Tabelas.....	xi
Abreviações.....	xii
1. Introdução	
1.1. Polímeros Condutores.....	1
1.2. Polímeros Condutores Contendo Anéis Aromáticos.....	3
1.2.1. Polímeros Derivados de Monômeros Mononucleares.....	3
1.2.2. Polímeros Derivados de Monômeros Polinucleares.....	5
1.2.2.1. Filmes Derivados de Monômeros Naftlênicos Contendo Grupamentos –OH.....	7
1.2.2.2. Filmes Derivados de Monômeros Naftlênicos Contendo Grupamentos –NH ₂	8
1.3. Polímeros Multifuncionalizados.....	9
1.3.1. 5-amino 1-naftol.....	14
1.4. Algumas Aplicações dos Polímeros Condutores Funcionalizados.....	19
1.5. Eletrodos Modificados.....	23
1.6. Algumas Técnicas Utilizadas na Caracterização de Polímeros Condutores.....	24

1.6.1. Espectroscopia Raman	24
1.6.2. Espectroeletróquímica de Absorção.....	27
1.6.3. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X.....	28
1.6.4. Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo.....	29
2. Objetivos.....	31
3. Parte Experimental.....	32
3.1. Reagentes.....	32
3.1.1. Reagentes.....	32
3.1.2. Estruturas de Alguns dos Reagentes Utilizados.....	33
3.2. Formação dos Polímeros e Preparação das Amstras.....	34
3.2.1. .Polimerização do Monômero 5-NH ₂ 1-NAP.....	34
3.2.1.1. Eletropolimerização.....	34
3.2.1.2. Síntese Química.....	34
3.2.2. Amostras para Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X.....	35
3.2.3. Preparo do Biossensor.....	36
3.2.4. Sublimação do Monômero.....	36
3.2.5. Recristalização do Ácido Canforsulfônico.....	36
3.3. Aparelhagem e Instrumentação.....	37
3.3.1. Medidas Eletroquímicas.....	37
3.3.2. Medidas Espectroeletróquímicas no Visível.....	37
3.3.3. Espectroscopia Raman.....	38
3.3.4. Espectroscopia FT-IR.....	39

3.3.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	39
3.3.6. Microscopia de Força Atômica.(AFM).....	40
3.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
3.3.8. Microbalança Eletroquímica À Cristal de Quartzo (EQCM).....	40
4. Resultados	42
4.1. Eletropolimerização do poli(5-NH ₂ 1-NAP).....	42
4.1.1. Mecanismo de Polimerização.....	42
4.1.2. Síntese Eletroquímica.....	44
4.1.3. Estudo da Eletropolimerização com MECQ.....	46
4.1.3.1. Validação da Equação de Sauerbrey.....	47
4.1.3.2. Estudo da Eletrodeposição do Poli(5-NH ₂ 1-NAP).....	48
4.1.4. Influência do Ácido.....	52
4.1.5. Microscopia Eletrônica.....	56
4.2. Comportamentos Eletroquímico e Espectroscópico do poli(5-NH ₂ 1-NAP).....	59
4.2.1. Estudo Eletroquímico.....	59
4.2.1.1. Estudo da influência da velocidade de varredura	61
4.2.2. Estudo Espectroeletroquímico.....	65
4.2.2.1. Espectrovoltametria Cíclica.....	67
4.3. Estudo do processo redox utilizando Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo.....	75
4.3.1. Introdução.....	75
4.3.2. Processo Redox estudado por MECQ.....	77

4.4. Espectroscopia Raman.....	83
4.4.1. Monômero 5-NH ₂ 1-NAP.....	83
4.4.2. Espectroscopia Raman “ <i>in situ</i> ”.....	89
4.4.2.1. Espectroscopia Raman utilizando radiação no azul (457,9 e 488nm) e no verde (514, 5nm).....	90
4.4.2.2. Espectroscopia Raman utilizando radiação no vermelho (632,8 e 647,1 nm).....	93
4.4.2.3. Espectroscopia Raman utilizando radiação no Infravermelho Próximo (1064 nm).....	102
4.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X – XPS.....	104
4.5.1. Introdução.....	104
4.5.2. XPS do Poli(5-NH ₂ 1-NAP).....	105
4.6. Poli(5-NH ₂ 1-NAP) na Construção de Biossensores.....	114
4.6.1. Introdução.....	114
4.6.1.1. Aspectos Gerais de um Biossensor.....	115
4.6.1.2. Transdutores.....	116
4.6.1.3. Biocomponentes.....	117
4.6.1.4. Imobilização de Biocomponentes.....	117
4.6.2. Filmes Poliméricos na Confecção de Biossensores.....	119
4.6.3. Utilização do Poli(5-NH ₂ 1-NAP) na Construção de Biossensores.....	120
4.6.3.1. A Escolha do Biocomponente: Glucose Oxidase.....	121
4.6.3.2. Resposta do biossensor.....	123

4.6.4. Poli(5-NH ₂ 1-NAP) como Barreira Permeável.....	125
5. Conclusão	128
6. Bibliografia	130
7. Currículo	140

Lista de Figuras

Figura 1.3.1:	Espectro Raman " <i>in situ</i> " obtido para o poli(5-NH ₂ 1-NAP) em pH=0, filme preparado na presença de HClO ₄ 2M e Monômero 1mM. Figura publicada na referência 67.....	17
Figura 3.3.1	Modelo da célula eletroquímica utilizada nos experimentos Raman " <i>in situ</i> ".....	39
Figura 3.1.2:	Cristal de quartzo com depósito de ouro e célula eletroquímica utilizada nos experimentos de MECQ.....	41
Figura 4.1.1:	Eletropolimerização do poli(5-NH ₂ 1-NAP), monômero 1mM, HCl 1M, 50 mVs ⁻¹ , eletrodo de Au.....	45
Figura 4.1.2:	Eletropolimerização do poli(5-NH ₂ 1-NAP), monômero 1mM, HCl 1M, 50 mVs ⁻¹ , eletrodo de Au, potencial de inversão mantido em +0,90V.	46
Figura 4.1.3:	Eletropolimerização do poli(5-NH ₂ 1-NAP), monômero 1mM, HCl 1M, 20 mVs ⁻¹ , eletrodo de Au, potencial de inversão mantido em +0,90V.	46
Figura 4.1.4:	Resultados de impedância eletroacústica para o filme polimerizado e ciclado em HCl 1M.	47

Figura 4.1.5:	Perfis potenciodimâmicos: j/E (a), $\Delta m/E$ (b), $\Delta m/t$ (c), q/E (d) e q/t (e) do 5-NH ₂ 1-NAP, 1mM ¹ , em HCl 1M, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, eletrodo Au.	50
Figura 4.1.6:	Relação entre a porcentagem de sítios eletroativos e massa depositada dos filmes polimerizados e ciclados em HCl 1M....	51
Figura 4.1.7:	Carga (■) e massa (O) em função do tempo. Deposição do (5-NH ₂ 1-NAP) em (a): na presença de HCSA 1M, em (b): HCl 1M.	53
Figura 4.1.8:	MEV da superfície dos filmes poli(5-NH ₂ 1-NAP). Em A , eletrodo de Pt, polimerização em HCl; em B : eletrodo de Au, polimerização em HCSA.....	56
Figura 4.1.9:	MEV da superfície dos filmes poli(5-NH ₂ 1-NAP).Em A filme polimerizado em HCl em Au(A) e em Pt (B).....	56
Figura 4.1.10:	AFM do poli(5-NH ₂ 1-NAP). Filmes preparados por voltametria cíclica, monômero 1mM + ácido 1M. Em (a) polimerização em HCl, em (b) polimerização em HCSA.....	58
Figura 4.2.1:	Filme polimerizado e ciclado em HCl 1 M, 50 mV s^{-1} , eletrodo ITO, $C=5,05 \cdot 10^{-3} \text{ C cm}^{-2}$	60
Figura 4.2.2:	Filme polimerizado em HClO ₄ e ciclado na presença de diferentes ácidos.Eletrodo: ITO, $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$, carga do filme: $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ C cm}^{-2}$	61

Figura 4.2.3:	Filme polimerizado em HCSA e ciclado na presença de diferentes ácidos. Eletrodo: ITO, $v=50 \text{ mVs}^{-1}$, carga do filme: $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ C cm}^{-2}$.	61
Figura 4.2.4:	Corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da velocidade de varredura (v). Filme polimerizado e ciclado em (a): HCl 1M, $C=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ C cm}^{-2}$, em (b) HCSA 1M, $C=4,0 \cdot 10^{-4} \text{ C cm}^{-2}$. Eletrodo ITO.	62
Figura 4.2.5:	Corrente de pico anódica (i_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). Filme polimerizado e ciclado em (a) HCl 1M, em (b) HCSA 1M.	64
Figura 4.2.6:	Espectros de absorção do poli(5-NH ₂ 1-NAP) polimerizado e ciclado em (a): HCl 1M, (b): HCSA 1M. As figuras inseridas: voltamogramas cíclicos obtidos simultaneamente com os espectros a 10 mVs^{-1} . Eletrodo ITO.	66
Figura 4.2.7:	Comportamento espectroeletródico em diferentes comprimentos de onda: 470, 525, 590, 623, 660nm. Em a, c, e, g, e i Absorbância e corrente em função do potencial. Em b, d, f, h e j derivada da absorbância e corrente em função do potencial. Filme polimerizado e ciclado em HCl 1M, ITO, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.	69

Figura 4.2.8:	Influência da velocidade de varredura (v) na resposta eletroquímica (linha sólida) e na derivada da absorbância (linha pontilhada). Filme polimerizado e ciclado em HCl 1M, eletrodo ITO, 10 mVs^{-1} , 660nm.....	72
Figura 4.2.9:	Resposta eletroquímica (linha sólida) e derivada da absorbância (linha pontilhada). Filmes polimerizados em HCl 1M e ciclados em (a) HCSA 1M, (b) PTSA 1M; filmes polimerizados em HCSA 1M e ciclados em (c) HCl 1M e (d) HCSA 1M, eletrodo ITO, 50 mVs^{-1}	73
Figura 4.3.1:	Perfis potenciodinâmicos: j/E (—) e $\Delta m/E$ (-o-o-o-) dos filmes polimerizado e ciclado em HCl 1M em (a) e polimerizado e ciclado em HCSA 1M em (b), 10 mVs^{-1}	78
Figura 4.3.2:	j/E (—), $\xi_{\text{prótons}}/E$ (-o- -o-) e $\xi_{\text{ânions}}/E$ (-•-•-) Em (a) filme formado e ciclado em HCl 1M, em (b) formado em HCl e ciclado em HCSA.....	81
Figura 4.3.3:	j/E (—), $\xi_{\text{prótons}}/E$ (-o- o-) e $\xi_{\text{ânions}}/E$ (-•-•-) Em(a) filme formado e ciclado em HCSA 1M, em (b) formado em HCSA e ciclado em HCl.....	81
Figura 4.4.1:	Espectro FTIR-ATR do 5-NH ₂ 1-NAP sublimado.....	84
Figura 4.4.2:	Espectros Raman do 5-NH ₂ 1-NAP em várias excitações. Monômero sublimado.....	86

Figura 4.4.3:	Espectro nas regiões do Visível e IR Próximo do poli(5-NH ₂ 1-NAP) polimerizado e ciclado em HCl, com aplicação de potencial, onde são mostradas as linhas de excitação usadas na Espectroscopia Raman.....	90
Figura 4.4.4:	Espectros Raman “ <i>in situ</i> ”, em diferentes potenciais: -0,20V(—), +0,30V (—), +0,50V (—) e +0,70V (—); $\lambda_o=457,9\text{nm}$ em (a) e (b); $\lambda_o=488\text{nm}$ em (c) e (d), eletrodo de Au. Espectros com linha de base corrigida.....	92
Figura 4.4.5:	Espectros Raman “ <i>in situ</i> ”, em diferentes potenciais: -0,20V(—), +0,30V (—), +0,50V (—) e +0,70V (—), $\lambda_o=514,5\text{nm}$, eletrodo de Au. Espectros com linha de base corrigida.....	93
Figura 4.4.6:	Espectros Raman “ <i>in situ</i> ”, em diferentes potenciais: -0,20V(—), +0,30V (—) e +0,50V (—), $\lambda_o=632,8\text{ nm}$, eletrodo de Au. Espectros com linha de base corrigida.....	94
Figura 4.4.7:	Espectros Raman “ <i>in situ</i> ”, $\lambda_o=647,1\text{nm}$, com aplicação de potencial -0,20V (—), +0,30V (—), +0,50V (—) e +0,70V (—), eletrodo de Au, $v=10\text{ mV s}^{-1}$, Concentração dos ácidos 1M. Espectros com linha de base corrigida.....	95

Figura 4.4.8:	Espectros Raman <i>"in situ"</i> , $\lambda_o=647,1\text{nm}$, com aplicação de potencial -0,20 (—), +0,30 (—) e +0,70 (—). Eletrodo de Au, $\nu=10\text{ mV s}^{-1}$, Concentração dos ácidos 1M. Espectros com linha de base corrigida.....	99
Figura 4.4.9:	Espectros Raman <i>"in situ"</i> , $\lambda_o=1064\text{nm}$, com aplicação de potencial -0,20 (—), +0,30 (—) e +0,70 (—).....	103
Figura 4.4.10:	Espectros Raman <i>"in situ"</i> , $\lambda_o=1064\text{nm}$ com aplicação de +0,30V nos filmes: (a) pHCSA/HCl, (b)pHCSA/HCSA, (c) pHCl/HCSA.....	103
Figura 4.5.1:	Espectro largo dos filmes em (a): filme polimerizado em HCl, no estado oxidado; em (b): filme polimerizado em HCSA no estado reduzido.....	106
Figura 4.5.2:	Espectros XPS N1s dos filmes nos estados reduzido em HCl (a), em HCSA (c); e oxidado em HCl(b) e em HCSA(d).....	107
Figura 4.5.3:	Espectros XPS N1s dos filmes nos estados reduzido (em HCl: (a); em HCSA (c)) e oxidado (em HCl(b), em HCSA(d))..	111
Figura 4.6.1:	Resposta do biossensor elaborado com poli(5-NH ₂ 1-NAP) após sucessivas adições de glicose 0,1M, em tampão fosfato (pH=7,3, 0,1M), eletrodo de Au, potencial aplicado 0,65V.....	123
Figura 4.6.2:	Resposta do biossensor elaborado com poli(5-NH ₂ 1-NAP) em função da concentração de glicose, tampão fosfato (pH=7), eletrodo de Au, potencial aplicado 0,65V.....	124

- Figura 4.6.3: Resposta da corrente em função adição de alíquotas de ácido ascórbico, eletrodo de Au sem nenhum tipo de recobrimento, tampão fosfato (pH=7), potencial aplicado +0,65V..... **126**
- Figura 4.6.4: Resposta da corrente em função adição de alíquotas de ácido ascórbico, com eletrodo de Au recoberto com o poli(5-NH₂ 1-NAP) polimerizado em HCSA 0,9.10⁻³ C cm⁻² (vermelho), e HCl 3,2.10⁻³ C cm⁻² (preto), tampão fosfato (pH=7), potencial aplicado +0,65V..... **126**

Lista de Esquemas

Esquema 1.1.1: Alguns dos principais Polímeros Condutores.....	2
Esquema 1.2.1: Fórmula geral das polianilinas.....	5
Esquema 1.2.2: Alguns monômeros polinucleares e seus derivados.....	6
Esquema 1.2.3: Estruturas resultantes da eletropolimerização do 1-naftol.....	7
Esquema 1.2.4: Estruturas dos diferentes acoplamentos possíveis na eletrooxidação da 1-naftilamina.....	9
Esquema 1.3.1: Alguns monômeros funcionalizados derivados do naftaleno.	10
Esquema 1.3.2: Poli(1,8-diaminonaftaleno) com grupamento NH ₂ livre após a polimerização.....	12
Esquema 1.3.3: Possíveis estruturas para o polímero resultante da eletropolimerização do monômero 1,5-diaminonaftaleno.....	13
Esquema 1.3.4: Possíveis estruturas propostas para o poli(5-NH ₂ 1-NAP) na primeira publicação.....	15
Esquema 1.3.5: Estrutura do tipo “polianilina” sugerida para o poli(5-NH ₂ 1-NAP).....	16
Esquema 1.3.6: Comportamento do poli(5-NH ₂ 1-NAP) quando oxidado em solução aquosa ácida.....	18
Esquema 1.4.1: Complexo do poli(1,8-diaminonaftaleno) com Ag ⁺	20

Esquema 1.4.2: Métodos de imobilização de biocomponentes através da formação de ligações covalentes.....	22
Esquema 1.6.1: Esquemas dos mecanismos de espalhamento de fótons.....	26
Esquema 1.6.2: Princípio da Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X.....	28
Esquema 4.1.1: Mecanismo de polimerização do poli(5-NH ₂ 1-NAP).....	43
Esquema 4.1.2: Estrutura resultante do acoplamento C-N na polimerização do 5-NH ₂ 1-NAP.....	43
Esquema 4.1.3: Acoplamento C-C do 5-amino 1-naftol.	44
Esquema 4.1.4: Representação esquemática do comportamento do filme polimerizado na presença de dopantes hidrofílicos e hidrofóbicos, em meio aquoso. Adaptado do modelo proposto por Mitchell e cols.	55
Esquema 4.3.1: Esquema ilustrativo da compensação de cargas durante o processo de oxidação do filme.	76
Esquema 4.4.1: Seguimento do poli(5-NH ₂ 1-NAP) onde é mostrada a estrutura intermediária entre as formas reduzida e a oxidada do polímero.	96
Esquema 4.4.2: Seguimento do poli(5-NH ₂ 1-NAP) onde é mostrada a estrutura naftalênica oxidada.	97
Esquema 4.4.3: Estruturas do poli(5-NH ₂ 1-NAP) decorrentes de diferentes acoplamentos. Estrutura do tipo <i>polianilina</i> resultado do acoplamento em <i>pára</i> , e estrutura do tipo <i>ladder</i> resultante da acoplagem em <i>orto</i>	101

Esquema 4.5.1: Principais grupos contendo N das estruturas estudadas.....	109
Esquema 4.5.2: Formação de segmentos cíclicos na Polianilina.....	112
Esquema 4.5.3: Nitrogênios em anel heterocíclico.	113
Esquema 4.6.1: Modelo de funcionamento simplificado de um biossensor.....	116
Esquema 4.6.2: Representação de alguns dos principais métodos de imobilização de enzimas (círculos vermelhos) em matrizes sólidas.....	118
Esquema 4.6.3: Reações no processo de “ancoramento” da glicose oxidase no poli(5-NH ₂ 1-NAP).	122

Lista de Tabelas

Tabela 4.1.1:	Resultados de Impedância Eletroacústica para filmes eletropolimerizados e ciclados em HCSA e/ou HCl.....	48
Tabela 4.4.1:	Principais bandas presentes no espectro Infravermelho do monômero 5-NH ₂ 1-NAP e suas respectivas atribuições.....	85
Tabela 4.4.2:	Principais bandas presentes no espectro Raman do monômero 5-NH ₂ 1-NAP e suas respectivas atribuições.....	87
Tabela 4.5.1:	Porcentagem relativa de cada pico no estudo do N1s.....	108
Tabela 4.5.2:	Porcentagem relativa de cada pico no estudo do N1s, após processo de desprotonação.....	110

Abreviações

1,5-DAN	1,5 diaminonaftaleno
1,8-DAN	1,8 diaminonaftaleno
5-NH ₂ 1-NAP	Poli(5-amino 1-naftol)
AFM	Microscopia de Força Atômica
Au	Ouro
E _{pa}	Potencial de Pico Anódico
E _{pc}	Potencial de Pico Catódico
E _λ	Potencial de inversão
F	Constante de Faraday
FT-IR	Espectroscopia Infravermelho
HCl	Ácido Clorídrico
HCSA	Ácido Canforsulfônico
I _{pa}	Corrente de Pico Anódico
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
MECQ	Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIRFTIRS	Espectroscopia de FT-IR de Múltipla Reflexão Interna
OXID	Oxidado
PANI	Polianilina

PBD	Probe Beam Deflection
Pt	Platina
PTSA	Ácido p-toluenosulfônico
q	carga
RED	Reduzido
UV-VIS	UV-Visível
VC	Voltamograma Cíclico
W_{A^-}	Massa Molar de ânions
W_{H^+}	Massa Molar de prótons
W_s	Massa Molar de solvente
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Δm	Variação de massa
λ_o	Comprimento de onda do laser
v	Velocidade de Varredura
ξ	Quantidade de espécies trocadas

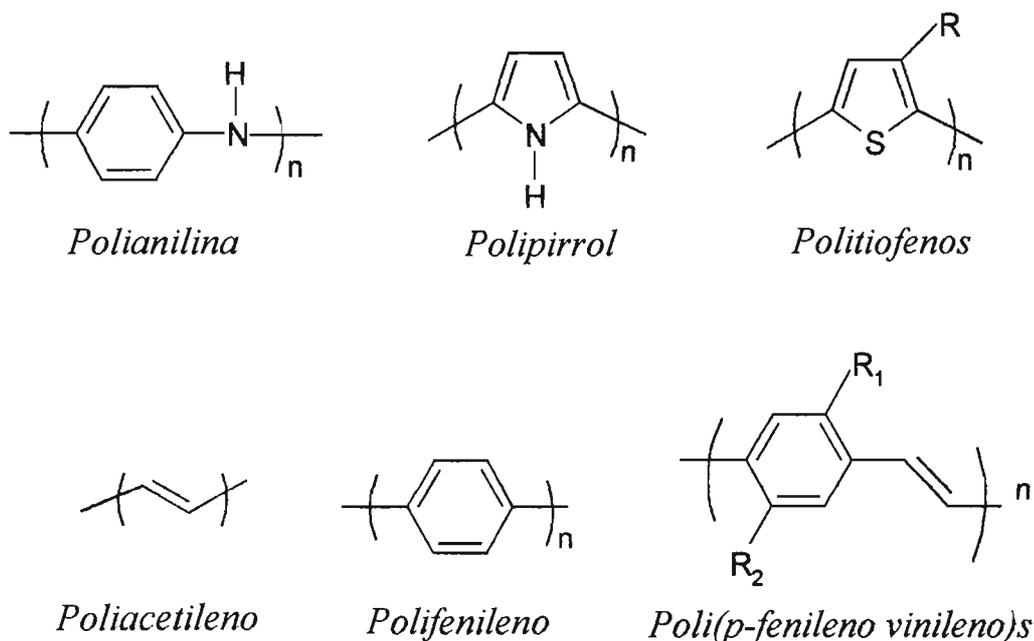
1. INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros Condutores

A busca de polímeros com as propriedades condutoras dos metais e semicondutores possui uma longa trajetória. Entretanto, somente quando em 1977, Shirakawa, MacDiarmid, Heeger e cols. [1] relataram o considerável aumento da condutividade do poliacetileno, através do tratamento com ácido ou base de Lewis, é que se iniciou a concretização do sonho de combinar as propriedades mecânicas e de processamento dos polímeros com as elétricas e ópticas dos metais. Atualmente, os polímeros condutores são considerados como uma nova classe de materiais, são os chamados "metais sintéticos" [2].

Os polímeros condutores são materiais orgânicos constituídos por anéis aromáticos ou cadeias lineares que possuem uma estrutura conjugada, ou seja, uma alternância de ligações simples, que asseguram a coesão entre os carbonos da cadeia polimérica, e duplas, com elétrons π

deslocalizados ao longo da cadeia [3]. Atualmente, vários sistemas poliméricos condutores são conhecidos e dentre os mais estudados pode-se citar: a polianilina (PANI), o politiofeno (PT), o polipirrol (PPy), o poliacetileno e todos os seus respectivos derivados (esquema 1.1.1).



Esquema 1.1.1: Alguns dos principais Polímeros Condutores

Nos polímeros condutores a ocorrência de ligações duplas conjugadas confere características especiais a estes polímeros, oferecendo a possibilidade deles serem reduzidos ou oxidados através de seus elétrons π mantendo, entretanto, a integridade da cadeia através da presença de ligações simples.

A passagem de um polímero do estado isolante para o estado condutor se dá através da oxidação ou redução da cadeia polimérica, processos conhecidos como dopagem do tipo p ou n , respectivamente. Estes processos resultam na formação de cargas, positivas ou negativas, deslocalizadas ao longo da cadeia polimérica, as quais são neutralizadas pela incorporação de ânions ou cátions, respectivamente.

A descoberta desta nova classe de polímeros estimulou um grande grupo de pesquisadores não só na busca de novos materiais e no conhecimento de suas propriedades, mas também nas suas possíveis aplicações. Além da condutividade, a possibilidade destes materiais alterarem suas propriedades químicas e ópticas, através de mudanças no seu estado de oxidação e de intercalação de íons, e a facilidade de deposição destes polímeros em substratos com topografias variadas, muitas vezes complexas, contribuíram de maneira significativa para a ampliação do leque de aplicações.

Dentre as várias aplicações de grande importância tecnológica dos polímeros condutores pode-se destacar a utilização na construção de baterias recarregáveis [4], blindagem contra radiação eletromagnética [5], dissipadores de cargas (usados na microeletrônica, em litografia) [6], construção de dispositivos eletrocromáticos como janelas inteligentes, “*smart windows*”, e displays (que faz uso da intensa mudança de cor e da resposta relativamente rápida frente às mudanças no estado de oxidação do filme) [7,8], proteção à corrosão [9,10], sensores como, por exemplo, “língua eletrônica” [11] e, finalmente, como biossensores nos quais os polímeros condutores podem ser usados como camada ativa (camada catalítica ou mediador redox), como barreira para interferentes ou, ainda, como matriz polimérica [12,13].

1.2 Polímeros Condutores contendo anéis aromáticos

1.2.1 Polímeros derivados de monômeros mononucleares

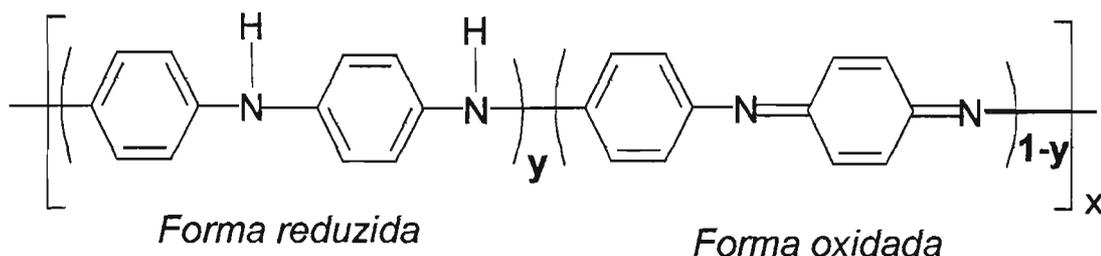
O primeiro polímero condutor amplamente estudado, o poliacetileno, possuía uma alta condutividade, entretanto, apresentava uma inerente instabilidade ao ar e uma difícil processabilidade, o que levou muitos pesquisadores a procurarem sistemas poliméricos mais estáveis e de fácil

processabilidade [15]. Os anos 80 foram marcados pelo intenso estudo dedicado a polímeros como polipirrol, politiofenos (e seus derivados), polifenilvinileno e o mais o versátil destes polímeros: a polianilina.

O polipirrol e politiofeno são polímeros contendo unidades monoméricas aromáticas heterocíclicas de cinco membros. Polimerizam-se através da oxidação anódica produzindo polímeros condutores, onde a condutividade pode variar de 10^{-5} a 10^2 S cm^{-1} . Dos polímeros heterocíclicos o polipirrol é o mais estudado. É estável ao ar e pode ser facilmente dopado, porém, não apresenta boas propriedades mecânicas sendo seus filmes rígidos, quebradiços e insolúveis. Os politiofenos têm sido amplamente estudados devido à variedade de derivados de tiofenos disponíveis comercialmente, enquanto que polipirróis 3-mono e 3,4-disubstituído são difíceis de serem sintetizados. O politiofeno possui uma grande estabilidade frente ao ar e água, tanto na forma condutora (polímero dopado) como na forma isolante (forma desdopada) e, assim como o polipirrol, pode ser levado do estado oxidado condutor ao estado reduzido isolante várias vezes [16,17].

Embora a polianilina seja conhecida desde o século XIX [18] foi somente a partir da década de 80 que seus atributos de polímero condutor começaram a ser relatados e estudos começaram a ser realizados, para explicar a condutividade elétrica na família deste material [19]. O grande interesse na polianilina deve-se à sua condutividade elétrica, estabilidade química de sua forma condutora e síntese relativamente simples [20]. Ela pode ser sintetizada, em solução aquosa, quimicamente (formando precipitado) e eletroquimicamente (resultando em filmes finos) [18]. A classe das polianilinas designa materiais com estruturas que apresentam y unidades repetitivas na forma reduzida e $(1-y)$ unidades repetitivas na forma oxidada, com $(0 \leq y \leq 1)$. Quando $y=1$ a polianilina encontra-se na sua forma completamente reduzida, sendo chamada de leucoesmeraldina; quando $y=0$ tem-se a forma totalmente oxidada, sendo chamada de pernigranilina. A forma semi-oxidada ocorre quando $y=0,5$ e a polianilina é chamada de esmeraldina. A condutividade da polianilina é dependente do estado de

oxidação e do grau de protonação do material. A forma esmeraldina protonada exibe o maior grau de condutividade atingindo valores próximos a 5 S cm^{-1} [21,22].

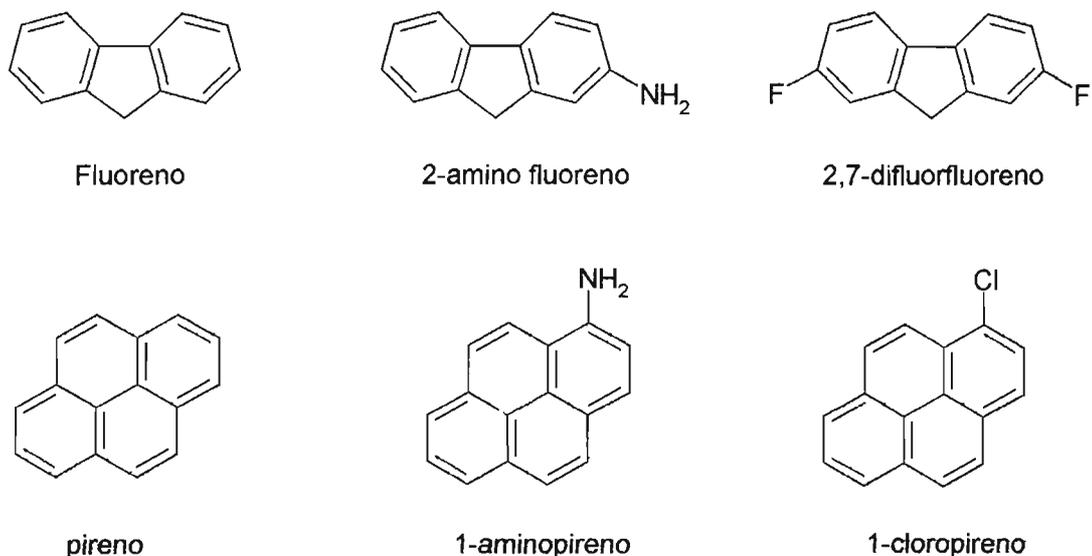


Esquema 1.2.1: Fórmula geral das polianilinas

1.2.2 Polímeros derivados de monômeros polinucleares.

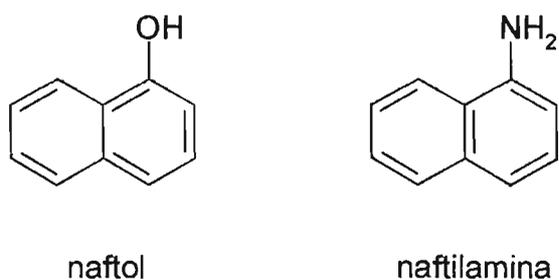
Se por um lado existe uma literatura realmente ampla sobre os polímeros derivados de monômeros aromáticos mononucleares, não são numerosos os estudos consagrados aos polímeros derivados de monômeros aromáticos polinucleares.

Alguns trabalhos na literatura relatam a formação de polímeros provenientes de monômeros contendo de 3 a 4 anéis, como é o caso dos pirenos, fluorenos [23, 24, 25] e antracenos [26,27]. Estes trabalhos descrevem que a condutividade nestes polímeros é dependente do substituinte presente no anel aromático e apresenta valores da ordem de 10^{-1} a 1 S cm^{-1} , para filmes derivados do pireno [24], e de 10^{-5} a $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, para os filmes formados a partir do fluoreno [24]. A maioria das polymerizações com estes monômeros é realizada eletroquimicamente, em meio orgânico, e problemas com baixo grau de polymerização são relatados [28]. O esquema 1.2.2 apresenta alguns dos monômeros polinucleares contendo 3 e 4 anéis.



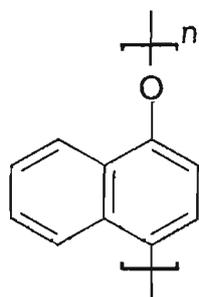
Esquema 1.2.2: Alguns monômeros polinucleares e seus derivados [23,24].

Nesta classe dos polímeros condutores polinucleares a literatura correspondente aos polímeros condutores contendo unidades naftalênicas é um pouco melhor estabelecida, apesar de estar muito abaixo do volume de publicação, por exemplo, da polianilina. Os monômeros naftalênicos utilizados na produção de polímeros condutores possuem um grupamento funcional, normalmente, um $-OH$ ou $-NH_2$ através do qual é possível realizar a polimerização. Os exemplos mais simples destes monômeros são o naftol e a naftilamina.



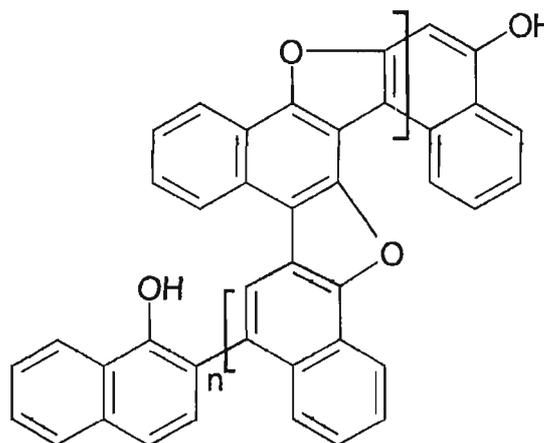
1.2.2.1 Filmes derivados de monômeros naftalênicos contendo grupamentos –OH

Os mecanismos de eletropolimerização anódica dos monômeros naftóis foram estudados por Pham e cols. [29-32]. De acordo com estes estudos as condições reacionais presentes na eletropolimerização vão definir as características e estruturas dos filmes formados. Em meio orgânico básico, o grupamento –OH presente no 1-naftol se oxida a potenciais relativamente baixos (sobre eletrodo de platina, o potencial de oxidação do 1-naftol é $-0,04V$ e do 2-naftol em $+0,15V$) resultando em filmes muito estáveis e aderentes [33], com uma estrutura do tipo "óxido de naftaleno" sendo, entretanto, isolantes (estrutura (I) do esquema 1.2.3). Em acetonitrila, o filme apresenta uma estrutura com alternância de unidades de naftaleno e furanos [34] (estrutura (II), esquema 1.2.3), com valores de condutividade que variam de 10^{-2} a $10^{-1} S cm^{-1}$.



Estrutura do tipo
"óxido de naftaleno"

(I)



Estrutura alternando anéis
de naftaleno e furano

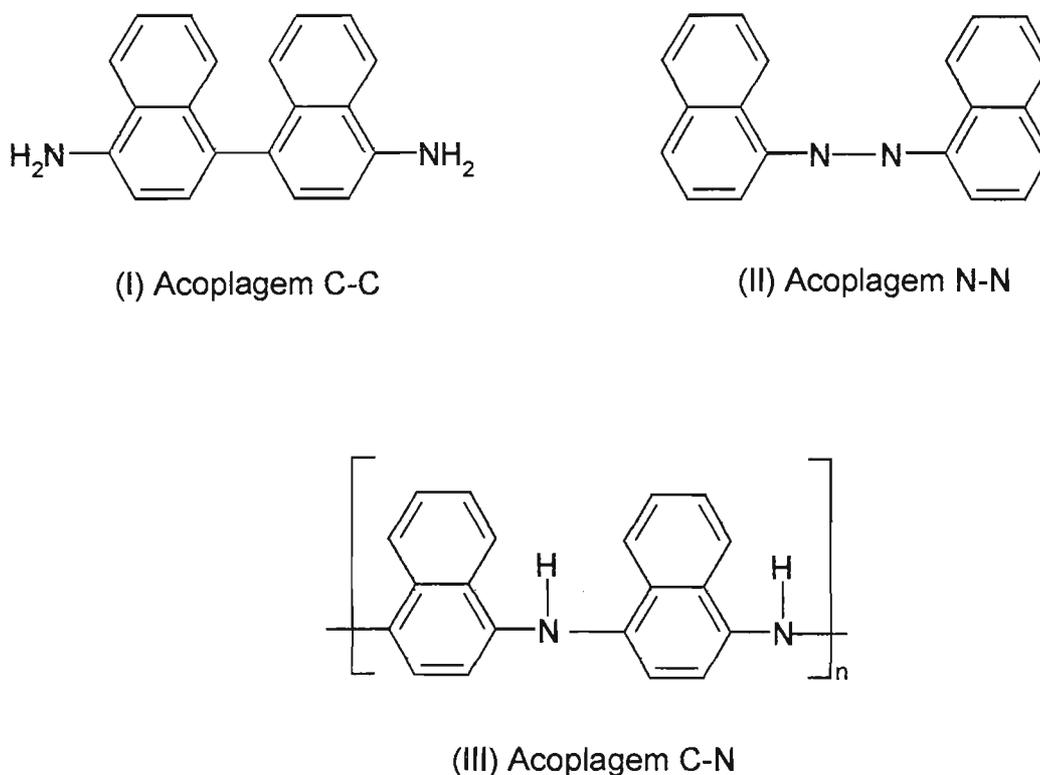
(II)

Esquema 1.2.3: Estruturas resultantes da eletropolimerização do 1-naftol.

1.2.2.2 Filmes derivados de monômeros naftalênicos contendo grupamentos $-NH_2$

A eletrooxidação da 1-naftilamina foi estudada em diferentes meios eletrolíticos. Novamente, a estrutura do produto oxidado é altamente dependente do meio reacional. Em geral os cátions radicais provenientes de derivados aminoaromáticos reagem rapidamente formando dímeros que apresentam potenciais de oxidação menores que os respectivos monômeros. Os dímeros são formados fundamentalmente pelas acoplagens C-C, C-N e N-N que são altamente dependentes da acidez do meio. A eletropolimerização em meio reacional contendo a mistura de NH_4F e HF resulta num depósito formado pelo dímero naftidina (estrutura (I) do esquema 1.2.4), insolúvel neste meio e, de acordo com os estudos de espectroscopia de massa, este depósito é formado essencialmente de oligômeros [35].

A eletropolimerização em meio aquoso ácido resulta na formação de um filme aderente com estrutura formada, preferencialmente, pela acoplagem C-N, em (III) esquema 1.2.4 [36]. As condições experimentais presentes na eletropolimerização irão governar o tipo e o rendimento dos diferentes acoplamento para a formação dos dímeros. Em solventes como acetonitrila [37,38] e cloreto de metileno [39] são obtidas as acoplagens C-C e C-N; em solventes como dimetilsulfóxido as principais acoplagens produzidas são C-N e N-N [40,41]. A acoplagem C-N resulta na formação de filmes, já as acoplagens C-C e N-N limitam-se à formação de dímeros.



Esquema 1.2.4: Estruturas dos diferentes acoplamentos possíveis na eletrooxidação da 1-naftilamina [35,36].

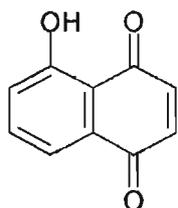
1.3 Polímeros Multifuncionalizados

O anel aromático extra presente nos monômeros naftalênicos possibilita a inserção de diferentes substituintes na estrutura do monômero, proporcionando sua funcionalização.

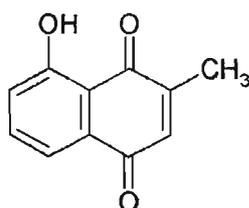
Um dos avanços no ramo dos polímeros condutores é a produção de polímeros através da polimerização de monômeros funcionalizados como, por exemplo, diaminonaftalenos [42-44] aminonaftóis [45-48], aminonaftoquinonas [49, 50], entre outros. Estes monômeros são altamente susceptíveis a polimerização via oxidação de um dos grupamentos (mais freqüentemente o grupamento amino) produzindo polímeros como poliaminonaftilamina, poliaminonaftol e poliaminonaftoquinonas [51]. A

grande variedade de aminas aromáticas substituídas, disponíveis comercialmente, oferece uma infinidade de possibilidades na produção de novos materiais funcionalizados [52].

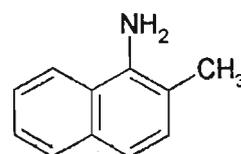
Os termos monômeros ou polímeros funcionalizados também podem ser encontrados na literatura como referência a materiais que são modificados pela adição de um substituinte, como por exemplo, porfirinas [53], ligantes quirais [54], complexos metálicos, viologenos [55] e grupos com potencial atividade catalítica [56], entre outros. Estas modificações são bastante interessantes, entretanto, são normalmente realizadas através de rotas sintéticas trabalhosas. Neste trabalho, o termo polímero funcionalizado refere-se a um polímero que pode ser facilmente obtido através da polimerização de um monômero multifuncionalizado e, na maioria das vezes, pode ser adquirido comercialmente. No esquema 1.3.1 são mostrados alguns monômeros funcionalizados.



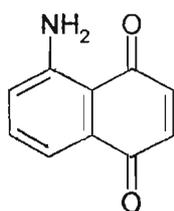
5-hidroxi-1,4-naftoquinona



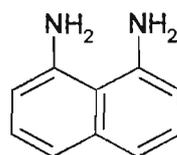
5-hidroxi-2-metil-1,4naftoquinona



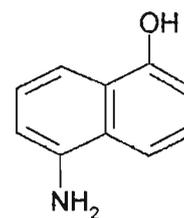
2-metil 1-aminonaftaleno



5-amino-1,4-naftoquinona



1,8-diaminonaftaleno



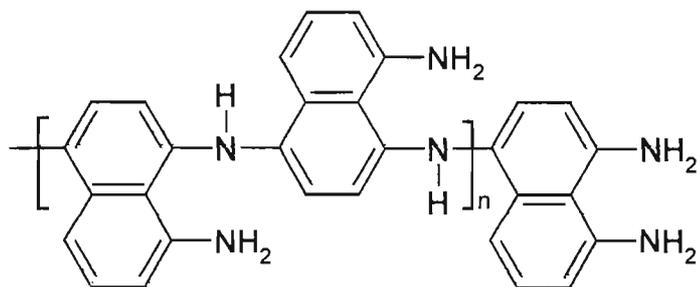
5-amino-1-naftol

Esquema 1.3.1: Alguns monômeros funcionalizados derivados do naftaleno.

O grande interesse na investigação destes polímeros pode ser explicado por alguns fatores: a facilidade de obtenção do monômero funcionalizado que, freqüentemente, pode ser encontrado comercialmente; a diversidade e facilidade de polimerização; a possibilidade de obtenção de diferentes estruturas poliméricas, através de mudanças nas condições de polimerização; e, finalmente, a multifuncionalidade que estes polímeros podem apresentar, aumentando assim sua aplicabilidade [51].

Os polímeros contendo grupamentos quinonas disponíveis são um exemplo dos polímeros funcionalizados. A eletropolimerização do monômero 5-amino 1,4-naftoquinona em acetonitrila ocorre através do acoplamento C-N, na posição *pára* com relação ao substituinte -NH₂, resultando numa estrutura do tipo "*polianilina*". Os substituintes presentes no anel adjacente ao da polimerização permanecem inalterados, de acordo com experimentos de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X. Resultados com experimentos de impedância apontaram uma condutividade da ordem de 10⁻¹ S cm⁻¹ para o poli(5-amino 1,4-naftoquinona). O filme também apresenta eletroatividade em meio aquoso e orgânico, fato importante, pois um dos problemas associados a polímeros contendo quinonas é a baixa estabilidade ou incompleta eletroatividade em meio aquoso. Estes polímeros contendo unidades quinonas são particularmente interessantes para potencial aplicação em catálise, baterias, sensores e, especialmente, biossensores [49, 57].

Um outro exemplo é o 1,8-diaminonaftaleno cuja a eletropolimerização resulta em um filme funcionalizado, com grupamento -NH₂ livre após a polimerização e com condutividade da ordem de 10⁻² S cm⁻¹ [58]. Lee e cols. [42] que estudaram a formação do poli(1,8-diaminonaftaleno) em meio orgânico, observaram que o filme possui boa condutividade quando dopado: 2 a 3 S cm⁻¹ e, ainda, apresenta habilidade em extrair metais pesados de soluções contendo íons como Ag⁺ e Cu²⁺, através da complexação do grupamento -NH₂ com estes íons [43, 44, 51].



Esquema 1.3.2: Poli(1,8-diaminonaftaleno) com grupamento NH₂ livre após a polimerização

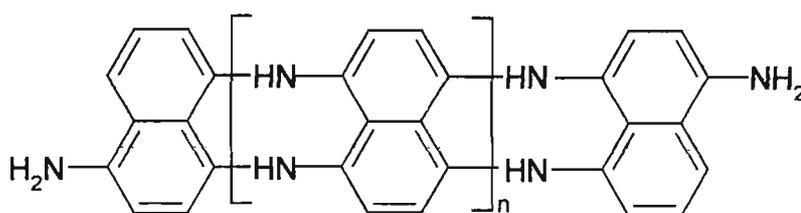
Como visto anteriormente, a estrutura dos filmes contendo anéis naftalenos é altamente dependente do meio de polimerização. No caso dos polímeros funcionalizados, além do meio de polimerização, a posição dos substituintes também determinará a estrutura do filme a ser formado. Um exemplo disto são as controvérsias existentes em torno do produto formado pela polimerização do 1,8 e 1,5 diaminonaftaleno.

Autores que realizaram a eletropolimerização do 1,5 diaminonaftaleno em meio contendo acetonitrila, estudaram o produto formado através das técnicas de Ressonância Magnética de Prótons (RMN) e Infravermelho (IR) e sugeriram uma estrutura onde os dois grupos amino realizam ligações e participam da polimerização, estrutura mostrada em (I) no esquema 1.3.3 [51, 59, 60], diferentemente, do que ocorre com o 1,8 diaminonaftaleno, que resulta em um polímero com um grupamento -NH₂ livre. Ainda, de acordo com estes estudos, os filmes formados em acetonitrila apresentam eletroatividade em meio orgânico e em solução aquosa ácida com pH < 4, e condutividade elétrica da ordem de 10⁻⁵ S cm⁻¹[59, 61].

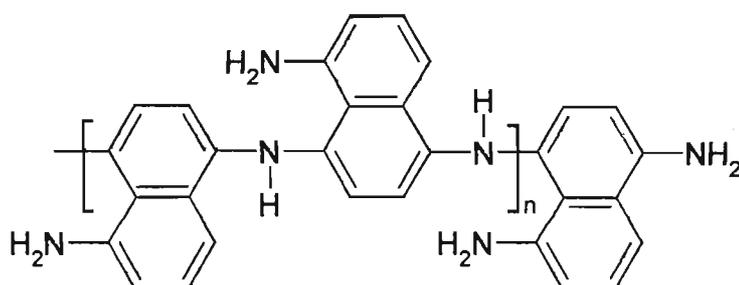
Por outro lado, Pham e cols., que estudaram a eletropolimerização deste monômero em meio orgânico e aquoso ácido, realizaram experimentos "in situ" utilizando a técnica MIRFTIRS (Espectroscopia de Infravermelho de Múltipla Refletância Interna) e XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X) e sugeriram uma estrutura onde um dos grupamentos -NH₂ é preservado durante o processo de polimerização,

resultando em uma estrutura como a mostrada em (II) no esquema 1.3.3 [62, 63].

Aparentemente os mecanismos de polimerização do 1,5 diaminonaftaleno (1,5DAN) e do 1,8 diaminonaftaleno (1,8DAN) são influenciados pela diferença de estrutura espacial existente nos monômeros, uma vez que no 1,5DAN os dois grupamentos $-NH_2$ estão em planos diferentes, e no 1,8DAN os dois grupamentos apresentam-se no mesmo plano [51].



(I) poli(1,5-diaminonaftaleno)



(II) poli(1,5-diaminonaftaleno)

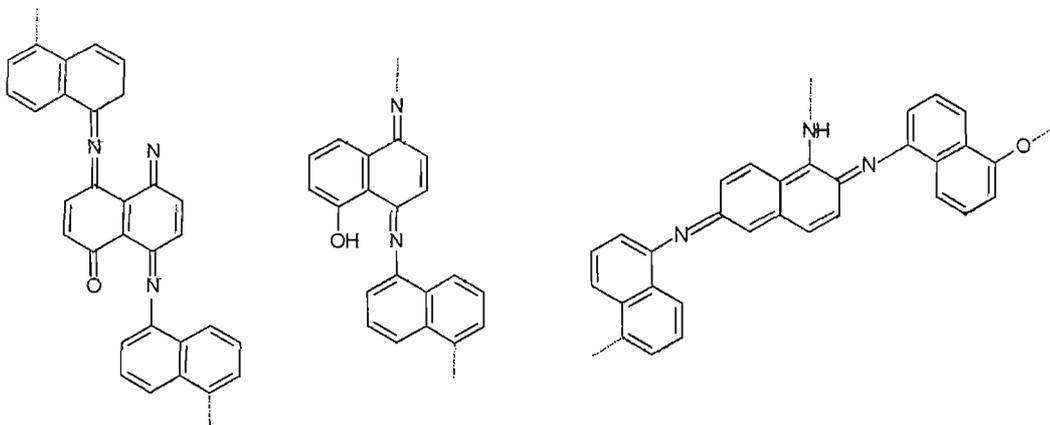
Esquema 1.3.3: Possíveis estruturas para o polímero resultante da eletropolimerização do monômero 1,5-diaminonaftaleno. (I) [59, 60] (II) [62,63].

O monômero 5-amino 1-naftol (5-NH₂ 1-NAP) também pertence à classe dos monômeros cuja oxidação pode resultar em polímeros funcionalizados e será alvo de estudos neste trabalho.

1.3.1 5-amino 1-naftol (5-NH₂ 1-NAP)

A eletropolimerização do 5-NH₂ 1-NAP foi relatada pela primeira vez por Oyama e cols.[64, 65] que depositaram o poli(5-NH₂ 1-NAP) em meio orgânico (acetonitrila). O filme formado apresentou eletroatividade (em meio aquoso e em soluções orgânicas próticas) e estabilidade ao ar, pois manteve seu comportamento redox reversível com 80% do valor da corrente original após 30 dias de exposição ao ar e temperatura ambiente [65]. Um comportamento redox extremamente dependente do valor do pH foi observado. Estudos com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apontaram uma estrutura não fibrilar e amorfa para os filmes, diferente do encontrado para a polianilina. Para a realização das medidas de condutividade os eletrodos foram raspados e o pó obtido apresentou valores de condutividade da ordem de $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ [64].

A estrutura do filme recém-formado foi investigada através Espectroscopia de InfraVermelho (FT-IR). Inicialmente, foi constatado que o grupamento -NH₂ participava do processo de polimerização pelo aparecimento da banda em 3340 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação N-H presente no grupamento imino. Os resultados de IR, entretanto, não permitiram esclarecer qual ou quais substituintes eram afetados pela polimerização e nem estabelecer em que posição a acoplagem ocorria. As estruturas propostas para o poli(5-NH₂ 1-NAP) na ocasião destes primeiros artigos são mostradas no esquema 1.3.4.

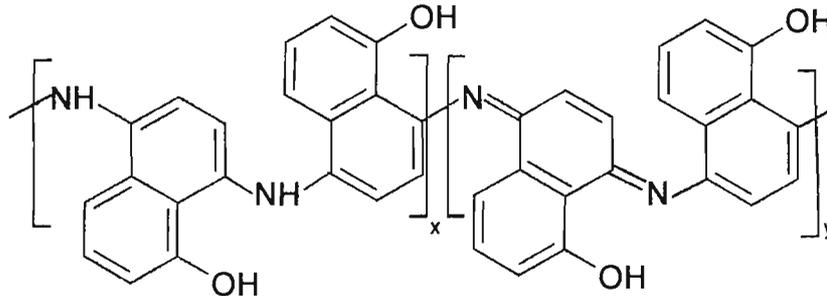


Esquema 1.3.4: Possíveis estruturas propostas para o poli(5-NH₂ 1-NAP) na primeira publicação [64].

Pham e cols [45] realizaram a eletrooxidação do 5-NH₂ 1-NAP em solução aquosa ácida (H₂SO₄ 2M) e em meio orgânico contendo acetonitrila e ácido perclórico 0,2M, sobre eletrodos de platina e carbono vítreo. O polímero formado em meio aquoso apresentou um pico anódico na primeira varredura em +0,64V, correspondente a oxidação do monômero, e após várias ciclagens ocorreu a diminuição da intensidade deste pico, chegando a desaparecer. O pico bem definido que aparecia em +0,23V apresentava um aumento de corrente a cada ciclo, refletindo o crescimento do filme, mesmo quando o potencial de inversão era reduzido de +0,90 para +0,70V. Em vista deste comportamento foi sugerido um mecanismo de polimerização auto-catalítico, em analogia ao que ocorre com a polianilina. Os filmes preparados em solução aquosa apresentaram condutividade da ordem de 10⁻³ S cm⁻¹ e os preparados em acetonitrila 2x10⁻⁶ S cm⁻¹[45].

O processo de polimerização e as possíveis estruturas do poli(5-NH₂ 1-NAP) foram investigadas através de técnicas como Espectroscopia de FT-IR de Múltipla Reflexão Interna (MIRFTIRS) [66] e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) [45]. Ambas as técnicas forneceram indícios de que o grupamento -OH não é afetado durante o processo de polimerização, permanecendo inalterado, e confirmaram a ativa

participação do grupamento $-NH_2$ no processo, levando à formação de ligações do tipo $C-NH-C$ e $C-N=C$.



Esquema 1.3.5: Estrutura do tipo "polianilina" sugerida para o poli(5-NH₂ 1-NAP) [66].

Pouco é conhecido do processo redox do poli(5-NH₂ 1-NAP), tanto em meio aquoso como em meio orgânico. Uma análise espectroscópica utilizando a técnica MIRFTIRS foi realizada em meio orgânico neutro (0,1 M LiClO₄ + acetonitrila) e foram observadas bandas correspondentes ao "bending" da ligação O-H e ao "stretching" da ligação C-O em 1146 e 1079 cm⁻¹, respectivamente. A banda observada em 1660 cm⁻¹, com o filme na forma oxidada, foi atribuída ao modo vibracional "stretching" da ligação C=N [66]. A principal contribuição deste estudo foi a informação a respeito da participação do íon ClO₄⁻, no processo de compensação das cargas positivas formadas durante a oxidação do filme, caracterizada pelo aumento da intensidade da banda em 1100 cm⁻¹[66].

No que diz respeito a espectroscopia Raman um único estudo foi realizado, utilizando excitação em $\lambda_0=457,9$ nm, e o único espectro de Raman "in situ" já publicado na literatura, antes da realização desta tese, é mostrado na figura 1.3.6. Na referida figura podem ser vistas duas bandas principais: uma em 1596 cm⁻¹, atribuída ao modo vibracional "stretching" da ligação C=N_{arom.}, e uma segunda em 1371 cm⁻¹, cuja atribuição é cercada de dúvidas [67]. O ombro observado em 1639 cm⁻¹ em todos os estados de oxidação, inclusive no estado reduzido, é atribuído à presença do grupo

imino, com forte caráter de dupla ligação C=N. O outro ombro em 1573 cm^{-1} , que aparece com pequena intensidade no estado oxidado, é atribuído ao caráter quinônico assumido pela estrutura [67].

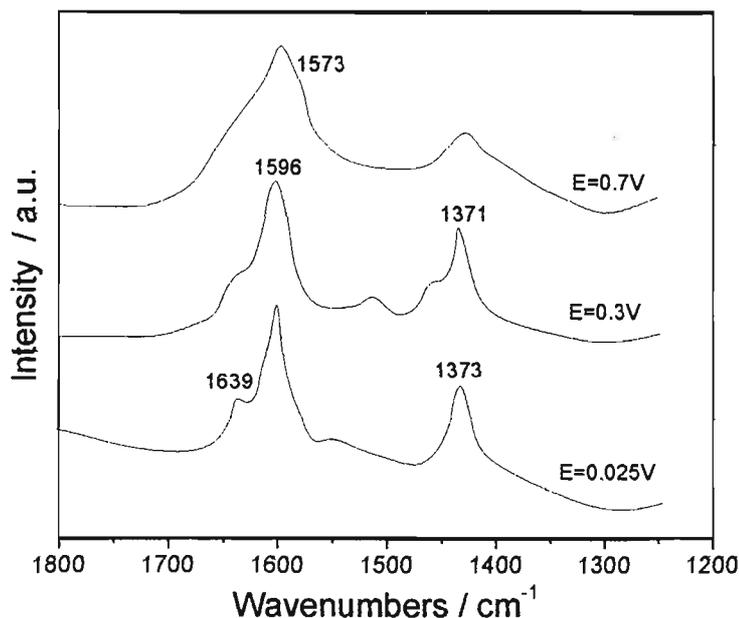
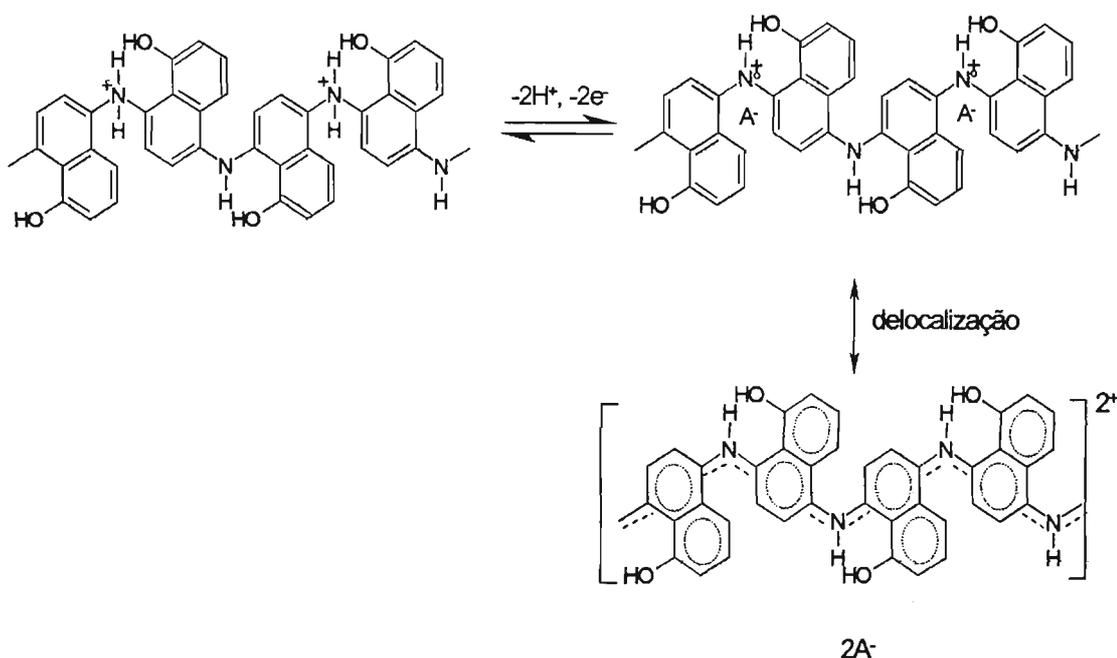


Figura 1.3.1: Espectro Raman *in situ* obtido para o poli(5-NH₂ 1-NAP) em pH=0, filme preparado na presença de HClO₄ 2M e monômero 1mM. Figura publicada na referência 67.

Graças a estes estudos pioneiros foi possível iniciar o levantamento das estruturas formadas durante o processo redox do poli(5-NH₂ 1-NAP). No caso do estudo Raman a utilização da radiação em $\lambda_0=457,9\text{ nm}$ não resultou em espectros onde pudesse ser observado o efeito Raman Ressonante (como acontece com a polianilina), o que propiciaria a obtenção de espectros com maiores informações a respeito do grupo em ressonância com a excitação do laser utilizada.

Estudos baseados nas técnicas MIRFTIRS e Probe Beam Deflection (PBD) propuseram que o comportamento redox do poli(5-NH₂ 1-NAP) é acompanhado pela formação de pólarons e bipólarons. O processo de compensação de cargas é diretamente dependente da composição do eletrólito: em meio aquoso ácido e em meio orgânico com HClO₄, prótons

são as principais espécies envolvidas no processo de eletroneutralização (esquema 1.3.7); em meio orgânico anidro ânions são as espécies envolvidas [66]. Em solução aquosa ácida o polímero perde elétrons e prótons, formando um cátion radical. A relaxação e deslocalização dos elétrons levam o sistema a formar uma estrutura polarônica, que exibe um caráter semiquinônico (esquema 1.3.6).



Esquema 1.3.6: Comportamento do poli(5-NH₂ 1-NAP) quando oxidado em solução aquosa ácida [66].

Apesar dos grandes avanços na elucidação das estruturas e do comportamento, não só do poli(5-NH₂ 1-NAP) mas das aminas polinucleares de maneira geral, ainda é grande o número de questões que restam sem respostas, como as mudanças estruturais decorrentes do processo redox, mecanismos de eletropolimerização, processos de compensação de cargas, entre outros. A grande motivação na busca do conhecimento destes materiais está nas possíveis aplicações tecnológicas nas quais estes materiais poderiam ser utilizados.

1.4 Algumas aplicações dos polímeros condutores funcionalizados.

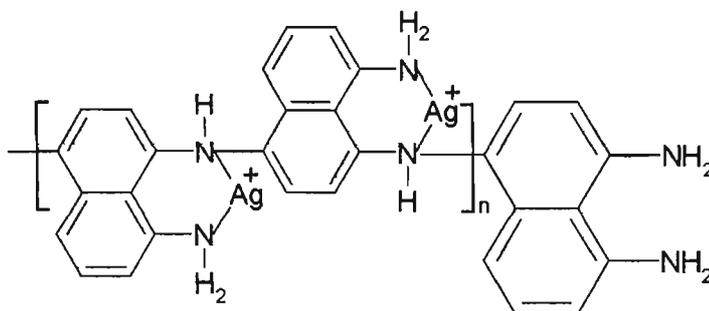
A grande maioria dos polímeros condutores funcionalizados possui as usuais aplicabilidades dos polímeros condutores, já mencionadas no início deste trabalho, acrescidas daquelas potenciais aplicações em função da presença do grupamento funcional ou das propriedades do polímero decorrentes deste grupamento.

Proteção à Corrosão

Vários estudos relatando a aplicação de polímeros condutores na proteção à corrosão de metais como níquel, alumínio, ferro e aço podem ser encontrados na literatura [68,69], entretanto, poucos destes estudos são focados na utilização de polímeros funcionalizados ou derivados de monômeros polinucleares [70]. Os primeiros estudos mostrando a potencialidade dos polímeros diaminoaromáticos frente ao processo de corrosão começaram a ser publicados a partir do ano de 1998, mas ainda não se conhece com certeza seu mecanismo de atuação. O poli(1,5-diaminonaftaleno) e seu composto com a polianilina, eletrodepositados sobre eletrodo de ferro em solução ácida por voltametria cíclica, apresentaram a formação de filmes aderentes, uniformes e de estrutura compacta que conferiram proteção ao metal por 9 dias, em meio contendo sulfato com pH=4 [70,71]. Meneguzzi e cols. relataram a eficácia do poli(5-NH₂ 1-NAP) na proteção à corrosão de amostras de aço em solução aquosa ácida (0,4M NaCl + 0,1M HCl) [71].

Detecção e complexação com metais pesados

A purificação e o tratamento de águas poluídas com metais pesados são duras tarefas da indústria moderna que têm sido alvos de intensas pesquisas. Uma das aplicações dos polímeros funcionalizados nesta área ocorre em função da capacidade que alguns polímeros, contendo grupamentos -NH_2 , possuem em complexar com metais do tipo Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Tl^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} . Estudos realizados mostraram que o poli(1,8-diaminonaftaleno) [42] apresenta uma faixa linear de detecção de 0,1-1,0 μM e um limite mínimo detecção de 1nM, permitindo identificar traços de Ag^+ em solução. De acordo com estes estudos [42, 43, 51] o poli(1,8-diaminonaftaleno) é capaz de extrair e complexar com metais pesados presentes em solução aquosa sem a necessidade de qualquer aplicação de potencial.



Esquema 1.4.1: Complexo do poli(1,8-diaminonaftaleno) com Ag^+ [42,51].

Eletrocatalise de reações redox

Uma das mais excepcionais propriedades dos polímeros condutores é a habilidade de catalisar algumas reações, aumentando a cinética dos processos redox de algumas espécies em solução [72]. Eletrodos recobertos por diaminas aromáticas podem ser utilizados na eletrocatalise de importantes reações redox, como a redução de O_2 a H_2O_2 [73] e

hidroquinona / benzoquinona [72], entre outras. Pham e cols. demonstraram a utilização do poli(5-NH₂ 1-NAP) dopado com o heteropoliácido PMo₁₂O₄₀H₃, formando o [poli(5-NH₂ 1-NAP)/PMo₁₂], na redução eletrocatalítica de íons cloratos (ClO₃⁻) [47].

Aplicação em biossensores

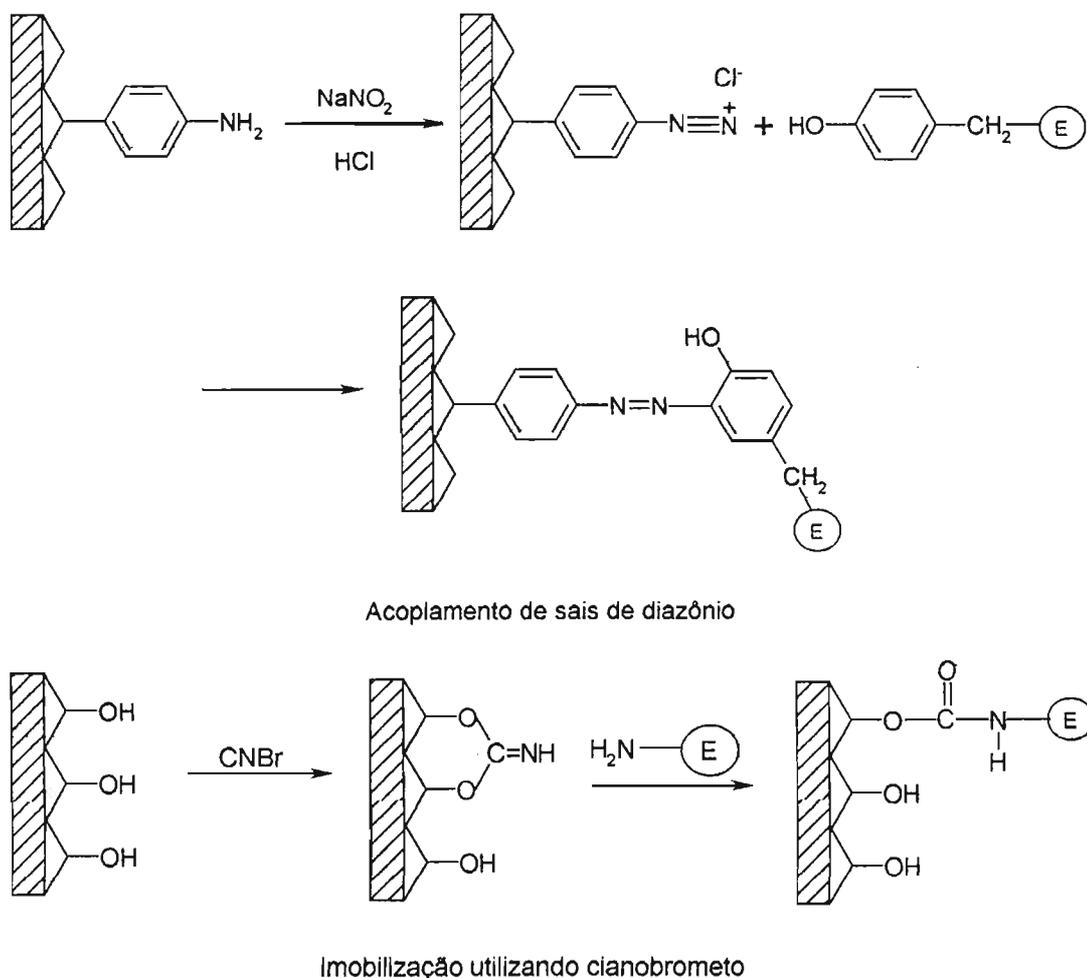
Polímeros condutores e semicondutores de maneira geral vêm sendo largamente empregados na construção de biossensores. Estes polímeros podem atuar como membranas permeseletivas e como matrizes imobilizadoras do biocomponente.

No desenvolvimento de biossensores o fator permeseletividade apresenta-se como elemento vital para a performance do biossensor, principalmente, quando a camada polimérica pode atuar como uma barreira às substâncias que podem causar algum tipo de interferência na resposta do biossensor. Estudos realizados com polímeros formados por diaminas aromáticas mononucleares e polinucleares como, por exemplo, a *pára*-fenilenodiamina, o poli(1,5-diaminonaftaleno), o poli(5-NH₂ 1-NAP) e o poli(1,8-diaminonaftaleno), entre outros, apresentaram ótimos resultados no bloqueio de interferentes como ascorbato, aminofenol e ureato [75]. Vale ressaltar que um estudo comparativo dos resultados dos polímeros derivados de monômeros fenilênicos e naftalênicos mostrou que os polímeros formados por monômeros naftalênicos apresentaram melhores resultados, comportamento explicado pela presença do anel aromático extra, que confere maior hidrofobicidade ao filme formado, levando a um menor grau de difusão das espécies interferentes e resultando numa menor permeabilidade [51, 75].

A utilização destes filmes como camadas permeseletivas depende do desenvolvimento de materiais que, além da baixa permeabilidade frente aos interferentes, sejam permeseletivos aos analitos a serem detectados e, obviamente, estáveis. Desta maneira, estudos sistemáticos das propriedades e das relações entre estruturas poliméricas, permeseletividade e

estabilidade precisam ser desenvolvidos para a melhoria da performance dos biossensores [51].

Uma outra aplicação dos polímeros condutores funcionalizados, na construção de biossensores, seria a utilização dos grupamentos livres presentes na cadeia polimérica para imobilização de biocomponentes através da realização de ligações do tipo covalente. Alguns reagentes são conhecidos por realizarem ligações entre grupos funcionais específicos e biocomponentes como, por exemplo, enzimas. O esquema 1.4.2 apresenta alguns exemplos e maiores detalhes deste tipo de aplicação serão apresentados no final deste trabalho.



Esquema 1.4.2: Métodos de imobilização de biocomponentes através da formação de ligações covalentes.

Nos tópicos a seguir serão apresentadas breves discussões a respeito das principais técnicas utilizadas na preparação e caracterização dos polímeros estudados neste trabalho.

1.5 Eletrodos modificados

No passado, a eletrodeposição de um filme sobre a superfície de um eletrodo era considerada uma maneira de contaminar e passivar esse eletrodo. Nos tempos atuais, esta forma de deposição é extensivamente utilizada na preparação de polímeros condutores, sensores de alto desempenho, displays eletrocromáticos, na proteção à corrosão de metais, entre outros. A eletropolimerização, quando comparada com métodos clássicos de polimerização, oferece uma série de vantagens. Ela ocorre pela simples aplicação de uma perturbação elétrica (galvanostática ou potenciostática) através de uma solução contendo monômero, eletrólito e solvente. O processo de dopagem do filme ocorre simultaneamente à sua formação e possibilita a utilização de uma maior variedade de íons como dopantes. Comparada com outros métodos de polimerização, é muito conveniente para a obtenção de coberturas poliméricas com boa aderência sobre substratos metálicos, sendo possível controlar a espessura e, em alguns casos, as propriedades condutoras do polímero depositado. Outra vantagem é que não existe a necessidade de extração do produto final (polímero) do meio de polimerização (mistura de solvente/eletrólito/monômero) e todo processo pode ser conduzido à temperatura ambiente [51].

A limitação na produção de grandes quantidades de materiais e a baixa processabilidade dos filmes talvez sejam as principais desvantagens da eletropolimerização, entretanto, estas questões podem ser facilmente,

solucionadas pela produção de polímeros através da polimerização química [51, 76].

Para a maioria dos monômeros apresentados, a eletropolimerização oxidativa apresenta-se como uma forma muito interessante de polimerização. Ela pode ser realizada em uma célula eletroquímica, de um ou dois compartimentos, empregando três eletrodos (trabalho, referência e eletrodo auxiliar) com uma solução contendo monômero e eletrólito suporte solubilizados no solvente adequado. A polimerização ocorre pela aplicação da perturbação elétrica que pode ser potenciodinâmica (voltametria cíclica), potencioestática (potencial constante) ou galvanostática (corrente constante) resultando na deposição do polímero no eletrodo de trabalho [51].

A utilização do método eletroquímico oferece ainda a possibilidade de acoplagem de técnicas espectroscópicas como IR, Raman, UV-Visível, elipsometria, entre outras, permitindo uma caracterização espectroeletroquímica *“in situ”*.

1.6 Algumas Técnicas Utilizadas na Caracterização de Polímeros Condutores

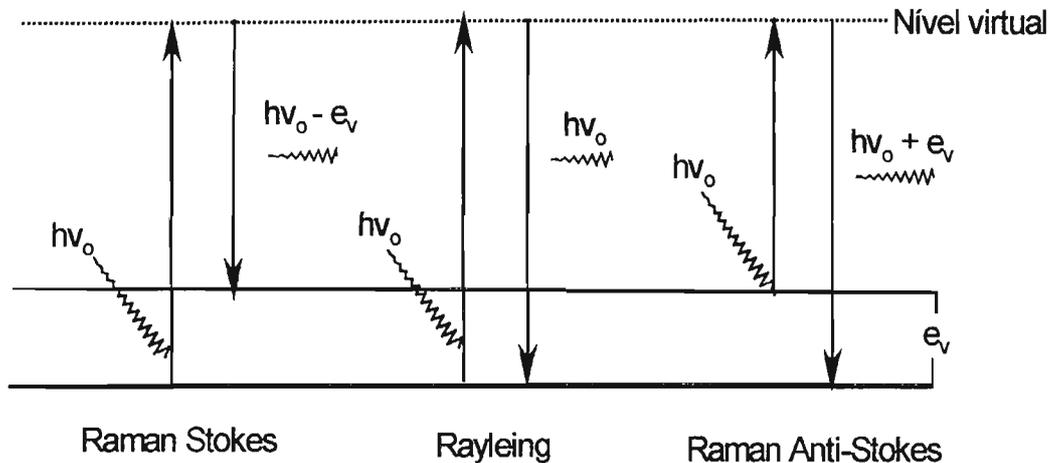
1.6.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, associada à Espectroscopia de Infra-Vermelho (FT-IR), tem sido muito empregada na elucidação das estruturas dos polímeros condutores, fornecendo importantes informações acerca de sua estrutura vibracional. Uma grande variedade de bons trabalhos com relevante contribuição enfocando, principalmente, a polianilina, tem sido publicada [77- 81].

A Espectroscopia Raman tornou-se uma ferramenta muito útil, entre outros motivos, porque pode ser utilizada em experimentos *“in situ”*

associada a técnicas eletroquímicas fornecendo respostas eletroquímica e espectroscópica simultaneamente. Uma outra grande vantagem da Espectroscopia Raman é que ela permite o estudo “*in situ*” em meio aquoso, pois a água é fraco espalhador Raman. Esta propriedade é extremamente importante para os estudos realizados neste trabalho que foram majoritariamente realizados em meio aquoso.

A espectroscopia Raman é baseada no fenômeno que envolve o espalhamento inelástico de uma luz monocromática por moléculas ou átomos. O termo “espalhamento inelástico” está associado ao fato de que o processo de espalhamento pode resultar tanto no ganho como na perda de energia pela molécula, fazendo com que a frequência da luz espalhada seja diferente da luz incidente [82, 83]. Os mecanismos de espalhamentos que podem ocorrer quando uma molécula é atingida por uma luz monocromática são mostrados no esquema 1.6.1. No espalhamento Rayleigh, após interagir rapidamente com a molécula, o fóton é espalhado com a mesma frequência da radiação incidente, gerando um espalhamento bastante intenso. No espalhamento Raman Stokes uma pequena porcentagem das moléculas no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passando para um estado de energia virtual ou intermediário e decaindo em seguida para um estado vibracional excitado e_v ; o fóton espalhado, $h\nu_0 - e_v$, tem energia menor do que o incidente. No espalhamento anti-Stokes o fóton encontra a molécula num estado já excitado e após interagir com ela, absorve a diferença de energia (e_v) e é espalhado com uma energia $h\nu_0 + e_v$. À temperatura ambiente, a maioria das moléculas encontra-se no estado fundamental, assim a intensidade do espalhamento Anti-Stokes é menor que a do Stokes. Na prática, num espectro Raman são registrados os espectros Stokes. O efeito Raman irá produzir espalhamento com valores discretos de energia relativos à luz incidente, correspondente ao quanta dos modos normais de vibração da molécula [84].



Esquema 1.6.1: Esquemas dos mecanismos de espalhamentos de fótons [83]

O efeito Raman é um fenômeno muito fraco, pois um a cada 10^7 fótons produz uma transição Raman, desta maneira, é necessária uma fonte de luz bastante intensa. Normalmente são utilizados lasers com comprimentos de onda na região do UV-Visível e do Infravermelho.

Quando a frequência da radiação incidente é próxima à frequência de uma absorção óptica da molécula, o sinal Raman experimenta um extraordinário aumento de intensidade, é o chamado efeito **Raman Ressonante**. Em caso de moléculas poliatômicas, com grupos cromóforos que possuem absorção óptica em comprimentos de onda diferentes, é possível obter uma intensificação Raman Ressonante seletiva através da escolha do laser com frequência próxima à frequência do grupo cromóforo de interesse [82]. A possibilidade do acompanhamento das mudanças na cadeia polimérica, nos diferentes estados de oxidação dos polímeros, tornou a Espectroscopia Raman Ressonante uma técnica atraente e muito utilizada na área dos polímeros condutores [84].

1.6.2 Espectroeletróquímica de Absorção

No caso dos polímeros condutores que, na maioria das vezes, apresentam um comportamento electrocromico (variação de cor em função do potencial aplicado) a associação da electroquímica com a espectroscopia UV-VIS permite o acompanhamento das variações espectrais decorrentes dos diferentes estados de oxidação do filme, de processo de degradação [85], assim como o estudo dos primeiros estágios do processo de polimerização [38, 86].

A espectroeletróquímica na região do UV-VIS consiste na incidência direta de um feixe de luz na superfície do eletrodo e na medida da variação de absorção, produzida pelas espécies que estão sendo transformadas pelo processo electroquímico na superfície deste eletrodo. Um dos principais pré-requisitos desta técnica é que os elementos que compõem a célula espectroeletróquímica sejam opticamente transparentes. Curvas de *absorbância vs potencial*, em um comprimento de onda fixo, e curvas de *absorbância vs comprimento de onda*, em um potencial fixo aplicado, podem ser obtidas e informações espectroscópicas, das espécies geradas electroquimicamente, são registradas [87].

Koziel e cols. [88] na tentativa de compreender o fenómeno electrocromico de certos materiais e relacioná-los com suas reações electroquímicas sugeriram um método de estudos onde curvas absorbométricas são utilizadas. Este método será discutido e aplicado neste trabalho durante a discussão dos resultados espectroeletróquímicos.

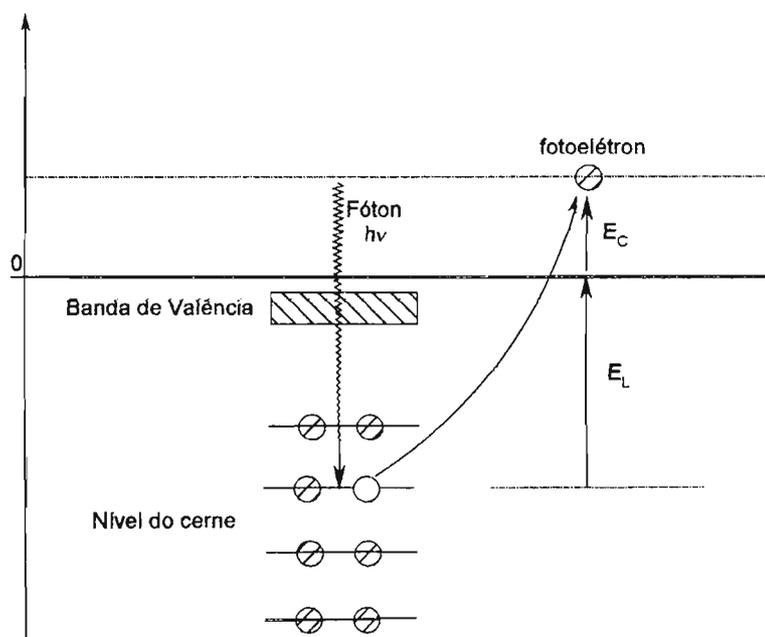
1.6.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

O processo fotoelétrico é um processo de interação direta do fóton com o átomo e é chamado de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) quando radiação de raios-X incide na amostra.

O princípio da espectroscopia de fotoelétrons de raios-X consiste em analisar a energia cinética dos elétrons fotoemitidos por uma amostra sob o efeito da irradiação monoenergética de uma fonte de raios-X. Os fotoelétrons que deixam o átomo possuem uma energia cinética E_C , que é dada por:

$$E_C = h\nu - E_L - \phi \quad \text{Equação 1.6.1}$$

onde $h\nu$ que é a energia do fóton incidente, ϕ é a função trabalho do espectrômetro e E_L é a energia de ligação do elétron no átomo. Sendo conhecida a energia do fóton incidente ($h\nu$), bem como a função de trabalho do espectrômetro (ϕ) é possível calcular a energia de ligação de um elétron que é arrancado do cerne do átomo (E_L) [89, 90], figura 1.6.2.



Esquema 1.6.2: Princípio da Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X [89].

Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Isso se dá pelo fato que os níveis de energia do processo de fotoemissão são quantizados, sendo assim os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética de picos discretos relativos às camadas eletrônicas do átomo foto-ionizado [91].

A técnica de XPS é uma técnica de análise de superfície, realizada sob condições de alto vácuo-UHV- *ultra-high vacuum* ($< 10^{-7}$ torr.), não sendo possível o estudo de amostras "*in situ*". Ela permite realizar uma análise qualitativa e quantitativa da superfície da amostra, informando quais átomos e qual a proporção presente, oferecendo inclusive indicação do estado de oxidação deste átomo; sendo o hidrogênio o único elemento que não pode ser analisado. Em amostras sólidas é possível realizar estudos numa profundidade de 0,5 a 2,0 nm [90, 91].

Na caracterização de superfícies poliméricas a técnica de XPS é complementar aos estudos das espectroscopias Raman e IR, pois permite identificar possíveis variações nos diferentes grupos funcionais ligados ao átomo de carbono na cadeia polimérica.

1.6.4 Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo

A Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo (MECQ) é uma técnica "*in situ*" capaz de medir quantitativamente pequenas variações de massa (tipicamente da ordem de 10^{-9} - 10^{-4} g cm^{-2}), que ocorrem na superfície do eletrodo como resultado de um processo eletroquímico [92, 93]. É uma técnica amplamente aplicada na elucidação do fenômeno de transporte massa que acompanha o processo redox nos filmes poliméricos eletroativos [94-97].

O princípio de operação da MECQ está baseado no efeito piezoelétrico, que relaciona a propriedade de certos materiais gerarem um

campo elétrico quando submetidos à deformações ou pressões ou, inversamente, apresentarem variações mecânicas quando submetidos a um campo elétrico. Quando a perturbação elétrica tem características adequadas (amplitude e frequência), as quais são determinadas pela geometria e propriedades do cristal, ele oscilará mecanicamente em um modo ressonante. Estas condições significam que o cristal piezoelétrico pode oscilar em seu modo de cisalhamento, ou seja, com um deslocamento paralelo ao plano da superfície e perpendicular ao campo elétrico [98].

Nos experimentos de MECQ um disco de cristal de quartzo piezoelétrico bem fino e com corte AT, no qual as faces são recobertas por depósitos metálicos (eletrodos), mas apenas uma delas é mantida em contato com a solução eletrolítica, é utilizado como eletrodo de trabalho. Neste eletrodo uma reação redox é produzida pela aplicação de um sinal de potencial ou corrente. Para induzir a oscilação mecânica, um campo elétrico é aplicado entre os dois depósitos metálicos sobre o cristal [98].

As variações na frequência são relacionadas às mudanças de massa através da equação de Sauerbrey [99]:

$$\Delta f = - \frac{2 f_0^2}{A (\mu_c \rho_c)^{1/2}} \Delta m = - K \Delta m$$

Onde,

A = área piezoeletricamente ativa

f_0 = frequência fundamental do quartzo

Δf = variação da frequência

Δm = variação da massa

μ_c = módulo de cisalhamento

ρ_c = densidade do quartzo

2. OBJETIVOS

São os principais objetivos deste trabalho:

A eletropolimerização de filmes derivados do monômero 5-NH₂ 1-NAP, na presença de diferentes ácidos, e o estudo de suas propriedades espectroeletroquímicas.

A investigação da influência destes ácidos na formação e na compensação de cargas durante os processos redox destes filmes.

O estudo espectroscópico das estruturas formadas e suas transformações nos diferentes estados de oxidação dos filmes.

A verificação da potencialidade do poli(5-NH₂ 1-NAP) como elemento na construção de biossensores.

3. PARTE EXPERIMENTAL

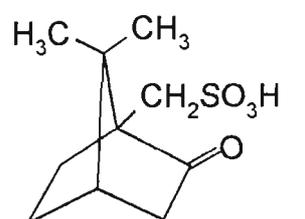
3.1 Reagentes

3.1.1 Reagentes

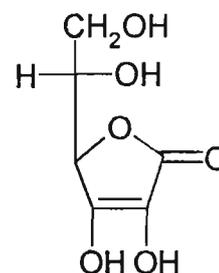
<i>Reagente</i>	<i>Massa Molecular g mol⁻¹</i>	<i>Marca</i>	<i>Teor %</i>
5-amino 1-naftol (H ₂ NC ₁₀ H ₆ OH)	159,19	Aldrich	97
Acetato de Etila CH ₃ COOC ₂ H ₅	88,11	Nuclear	99,9
Ácido Ascórbico (C ₆ H ₇ O ₆ Na)	198,1	Sigma	99
Ácido Canforsulfônico (C ₁₀ H ₁₆ O ₄ S)	232,30	Aldrich	98
Ácido Clorídrico (HCl)	36,46	Merck	37
Ácido dodecilbenzenosulfônico (C ₁₈ H ₂₉ SO ₃ H)	326,49	Aldrich	70
Ácido Perclórico (HClO ₄)	100,46	CRQ	70
Álcool Etilico Absoluto (CH ₃ CH ₂ OH)	46,07	Synth	99,5

Ácido p-Toluenosulfônico ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$)	190,22	Aldrich	98,5
Álcool metílico (CH_3OH)	32,04	Nuclear	99,8
Cloreto Cianúrico ($\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$)	184,4	Aldrich	99
D-Glicose Anidra (dextrose) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	180,16	Synth	
Dimetilformamida (DMF) ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)	73,1	Merck	99,5
Fosfato de Potássio Monobásico Anidro (KH_2PO_4)	136,09	Synth	99,0
Glucose Oxidase 50000 U.		Sigma	
Hidróxido de Potássio (KOH)	56,11	Synth	85,0
Hidróxido de Sódio (NaOH)	40,0	Merck	99
N-metil pirrolidina (NMP)	99,13	Aldrich	99
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	34,01	Synth	29,0
Persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	270,33	Merck	99,0
Tetrahidrofurano (THF) ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)	72,11	Fluka	99,8

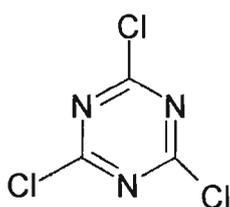
3.1.2 Estruturas de alguns dos reagentes utilizados



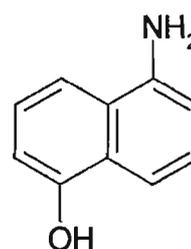
ácido canforsulfônico
HCSA



Ácido Ascórbico



cloreto cianúrico
CC



5-amino 1-naftol
5-NH₂ 1-NAP

3.2 Formação dos polímeros e preparação das amostras

3.2.1 Polimerização do monômero 5-NH₂ 1-NAP

3.2.1.1 Eletropolimerização

Os filmes poli(5-NH₂ 1-NAP) foram preparados através da eletropolimerização do 5-NH₂ 1-NAP (1mM), em meio aquoso ácido 1M (HCl, HCSA, HClO₄, PTSA), por voltametria cíclica através da aplicação da faixa de potencial de 0,0 a +0,9V, nos dois primeiros ciclos, e de 0,0 a 0,7V nos demais. A carga média dos filmes depositados ficou em torno de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ C cm}^{-2}$. Os filmes apresentaram espessuras em torno de 10-50nm.

Foi utilizada uma célula eletroquímica de um único compartimento com capacidade de 10 mL, contendo os seguintes eletrodos:

Eletrodo de Trabalho: Variou de acordo com a técnica onde o filme foi utilizado, podendo ser Pt, Au e ITO.

Eletrodo Auxiliar: Fio de platina.

Eletrodo Referência: Ag/AgCl.

A grande maioria das eletropolimerizações e dos estudos voltamétricos foi realizada em um potenciostato Autolab PGSTAT 30.

3.2.1.2 Síntese Química

A uma solução do monômero 5-amino 1-naftol (0,0125 mol) em HClO₄ 2M foram adicionados 4mL do ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) e a mistura formada foi agitada por 4h. Em seguida, esta mesma mistura foi

resfriada à 0°C e a ela adicionados 0,025mol de persulfato de potássio preparado em 100mL de HCl 2 M. A polimerização ocorreu por um período de 5 h, sob agitação constante e a baixa temperatura. O polímero foi precipitado com álcool metílico na proporção 1:1. O precipitado foi filtrado, lavado com álcool metílico e, posteriormente, seco à pressão reduzida. O polímero formado apresentou alta solubilidade em N-metil pirrolidina (NMP) e dimetilformamida (DMF) e baixa solubilidade em tetrahidrofurano (THF).

3.2.2 Amostras para Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

Os filmes foram depositados conforme descrito em 3.2.1.1, sobre eletrodos de Au. Os estudos foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa os filmes foram preparados eletroquimicamente e levados aos estados reduzido e oxidado, com aplicação do potencial de -0,20V e +0,50V, respectivamente, até a obtenção de corrente constante. Em seguida os filmes foram rapidamente colocados em um dessecador, mantidos sob pressão reduzida por um período de mais ou menos 15 minutos e, posteriormente, as medidas foram realizadas.

Na segunda etapa os filmes, após serem oxidados ou reduzidos, passaram por um processo de desprotonação. Este processo consistiu em mergulhar os filmes no estado oxidado em uma solução de NaOH 2M por aproximadamente 10 minutos. Em seguida os filmes foram rapidamente lavados com água, para retirar o excesso de NaOH da superfície, e colocados no dessecador. Os filmes no estado reduzido foram ligeiramente lavados com água destilada para retirar o excesso de ácido da superfície.

3.2.3 Preparo do Biossensor

Preparação do Filme: o poli(5-NH₂ 1-NAP) foi preparado em meio aquoso ácido HCl ou HCSA 1M, de acordo com método descrito em 3.2.1.1.

Solução de Cloreto Cianúrico: foi preparada na proporção de 100mg/mL de cloreto cianúrico em etanol. O eletrodo recoberto com o polímero foi mantido nesta solução por aproximadamente 2h.

Solução contendo Glicose Oxidase: foi preparada utilizando 5mg/mL da enzima em tampão fosfato pH=7,4. O eletrodo com o filme e o cloreto cianúrico foi mantido nesta solução por aproximadamente 7h.

Solução tampão fosfato pH=7,4: foi preparada uma solução 0,1M de fosfato de potássio monohidratado com pH=4, aproximadamente; em seguida, o pH foi ajustado para 7,4 através da adição de hidróxido de potássio 0,1M.

3.2.3 Sublimação do monômero

O monômero utilizado nas espectroscopias Raman e IR passou por um processo de sublimação à pressão reduzida

3.2.4 Recristalização do ácido canforsulfônico

O ácido canforsulfônico utilizado nos experimentos "*in situ*" foi recristalizado em acetato de etila. O processo de recristalização foi

necessário para evitar problemas com fluorescência nos experimentos Raman.

3.3 Aparelhagem e Instrumentação

3.3.1 Medidas Eletroquímicas

A eletropolimerização, os estudos eletroquímicos e os estudos com o biossensor foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 (Ecochimie). A célula eletroquímica constou de um sistema convencional com um único compartimento com três eletrodos: a) trabalho: Au, Pt ou ITO, b) referência: Ag/AgCl, c) contra-eletrodo: Pt.

3.3.2 Medidas Espectroeletroquímicas no Visível

Os estudos "*in situ*" com a varredura completa do espectro foram realizados em um espectrofotômetro HEWLETT PACKARD 8453 acoplado a um potenciostato EG&G Modelo 362.

Os estudos espectroeletroquímicos com comprimentos de onda fixos (470, 525, 590, 623, 660 nm) foram realizados em um fotocolorímetro Digital Fiber Optic Color Wheel (Word Precision Instruments).

Em ambos estudos foi utilizado como célula espectroeletroquímica uma cubeta de plástico, com 1 cm de caminho óptico, onde foram inseridos os eletrodos: a) trabalho: eletrodo de vidro, opticamente transparente, coberto em um dos lados com uma camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO), $R_s < 20\Omega$, cuidadosamente posicionado no caminho óptico do espectrofotômetro, b) referência: Ag/AgCl, c) auxiliar: fio de platina.

3.3.3 Espectroscopia Raman

Os estudos espectroscópicos Raman *“in situ”* foram realizados com diferentes radiações excitantes:

FT-Raman ($\lambda_0 = 1064\text{nm}$): Espectrômetro FT-Raman Bruker, RFS 100. Intensidade do laser: 150mW, amostras *“in situ”* e 25mW, amostras em pó *“ex situ”*.

Raman na região do Visível ($\lambda_0 = 457,9; 514,5 \text{ e } 647,1 \text{ nm}$): Espectrômetro multicanal Jobin – Yvon T64000, com microscópio Olympus Metallurgical utilizando objetiva de 50X, conectado a um detector multicanal CCD, refrigerado a 80K. A intensidade do laser utilizada variou de acordo com a radiação utilizada.

Raman na região do Visível ($\lambda_0 = 488; 632,8 \text{ nm}$): Renishaw Raman Imaging Microscope (System 3000), com microscópio Olympus e detector CCD, resfriado por Peltier. A intensidade do laser utilizada variou de acordo com a radiação utilizada.

Os estudos *“in situ”* foram realizados utilizando uma célula espectroeletroquímica especialmente desenhada para tal finalidade (figura 3.3.1). Como eletrodo de trabalho, foi utilizando um eletrodo de Au em todos os experimentos. Os filmes foram preparados conforme descrito em 3.2.1.1 em HCl e HCSA. Depois de formados os filmes foram lavados com água destilada e para a realização dos experimentos *“in situ”* os filmes foram ciclados em soluções aquosas ácidas 1M livres do monômero, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

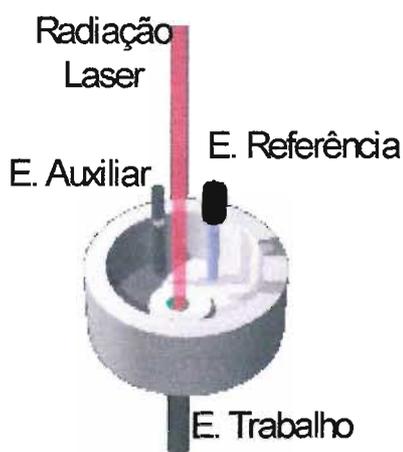


Figura 3.3.1: Modelo da célula eletroquímica utilizada nos experimentos Raman “*in situ*” [100].

3.3.4 Espectroscopia Infravermelho (FT-IR)

Os experimentos “*ex-situ*” foram realizados em um espectrotômetro FTIR Nicolet 20 SXC, com acessórios para medidas utilizando ATR. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, sendo 4 cm^{-1} , a resolução em todos os espectros.

3.3.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Os experimentos foram realizados em um aparelho Leybold LHS 12, utilizando como fonte $\text{MgK}\alpha$, 12kV, 10mA, pressão de 6×10^{-8} Torr., usando como referência a posição do $\text{C}1s$ 284,5eV. No tratamento dos espectros o método Shirley foi utilizado como método de subtração e fundo. Um único modelo de *fitting* foi usado em todas as curvas e os estudos foram concentrados no átomo de N.

O modo de preparo das amostras é apresentado no item 3.2.2.

3.3.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os filmes foram eletroquimicamente depositados, conforme procedimento em 3.2.1.1, sobre o substrato Si/SiO₂/TiO₂/Pt na presença de HCSA e HCl1M. Os experimentos foram realizados em um microscópio comercial Nanoscope III, Digital Instruments, Santana Barbara CA, operando no modo *tapping*.

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os filmes estudados foram depositados eletroquimicamente, conforme procedimento em 3.2.1.1, sobre substratos de Au e Pt. Aparelho: SEMFEG (Scanning Electronic Microscope Field Effect Gun) JEOL SM 6400 F.

3.3.8 Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo (MECQ)

Foi utilizado um Freqüencímetro HP-5370B Universal Time Counter com um potenciostato/galvanostato FAC 2001, acoplados a um microcomputador.

A equação de Sauerbrey, $\Delta f = -K\Delta m$, foi utilizada para relacionar as variações observadas na freqüência (Hz) com valores de massa por unidade de área (g cm⁻²). Para esta balança e nas condições experimentais em que os trabalhos foram realizados K assume um valor de $6,45 \times 10^7$ Hz g⁻¹ cm².

A célula eletroquímica utilizada era composta de um único compartimento. Foram utilizados os seguintes eletrodos: a) trabalho: cristal de quartzo AT, 6MHz, com ambos os lados cobertos com uma fina camada

de ouro, 200nm de espessura, área de 0,31cm², camada de adesão de Cr com 5nm de espessura, b) auxiliar: fio de platina, c) referência: Ag/AgCl.



Figura 3.1.2: Cristal de quartzo com depósito de ouro e célula eletroquímica utilizada nos experimentos de MECQ, onde **a** é o cristal de quartzo recoberto com Au utilizado como eletrodo de trabalho, **b** eletrodo de referência e **c** eletrodo auxiliar [100].

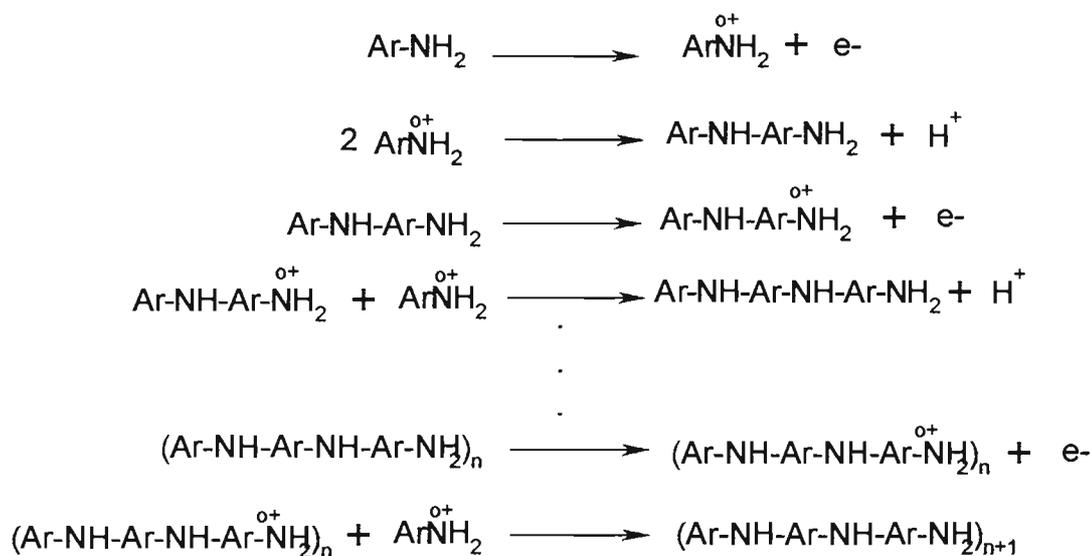
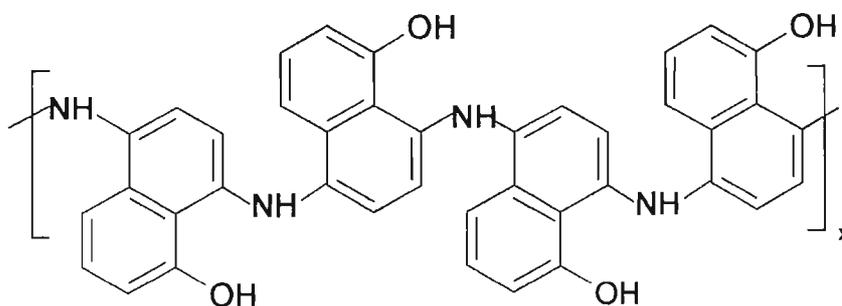
4. RESULTADOS

4.1 Eletropolimerização do poli(5-amino 1-naftol)

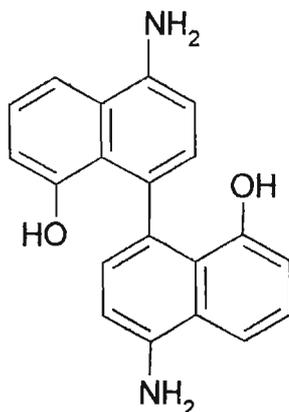
4.1.1 Mecanismo de Polimerização

No poli(5-NH₂ 1-NAP), o anel aromático contendo o grupamento –OH não participa do processo de polimerização e o substituinte –OH permanece livre após a polimerização. Esta afirmação foi verificada através de resultados teóricos [101] e experimentais [45]. O anel ligado ao substituinte –NH₂ é o mais ativado sendo nele onde ocorre o processo de polimerização. Estudos Teóricos de Modelos de Orbitais de Fronteira [101] sugeriram um mecanismo de acoplamento radicalar, onde espécies do tipo cátion-radical reagem entre si.

A acoplagem entre radicais do tipo ArNH₂^{o+} resulta na polimerização do monômero e ocorre via formação de ligações do tipo C–N, preferencialmente, na posição *pára* com relação ao substituinte –NH₂, apesar da posição *orto* também ser ativada [51, 101].

Esquema 4.1.1: Mecanismo de polimerização do poli(5-NH₂ 1-NAP) [101].Esquema 4.1.2: Estrutura resultante do acoplamento C–N na polimerização do monômero 5-NH₂ 1-NAP.

Alrévalo e cols. [36], que estudaram o mecanismo de eletropolimerização da 1-naftilamina (ArNH₂) em meio aquoso ácido, demonstraram que além do acoplamento C–N o acoplamento C–C pode ocorrer, porém em menor escala, resultando num produto solúvel cuja estrutura é mostrada no esquema 4.1.3.



Esquema 4.1.3: Acoplamento C-C na polimerização do monômero 5-NH₂ 1-NAP.

4.1.2 Síntese Eletroquímica

A eletropolimerização do monômero (5-NH₂ 1-NAP), realizada em meio aquoso ácido (HCl, HClO₄, PTSA, HCSA), resultou em filmes aderentes, com aspecto uniforme e coloração marrom/claro esverdeado.

A figura 4.1.1 apresenta o perfil potenciodinâmico (j/E) da eletrodeposição do poli(5-NH₂ 1-NAP) em solução aquosa ácida HCl 1M. Nos dois primeiros ciclos, o processo redox irreversível observado em +0,70V é atribuído à oxidação do grupamento amina, presente no monômero, formando os radicais necessários para o início da polimerização. O processo redox que pode ser observado a partir do 2º ciclo em, aproximadamente, +0,25V é atribuído à oxidação do polímero. O aumento das correntes anódica e catódica, a cada ciclo, indica a deposição de material eletroativo na superfície do eletrodo.

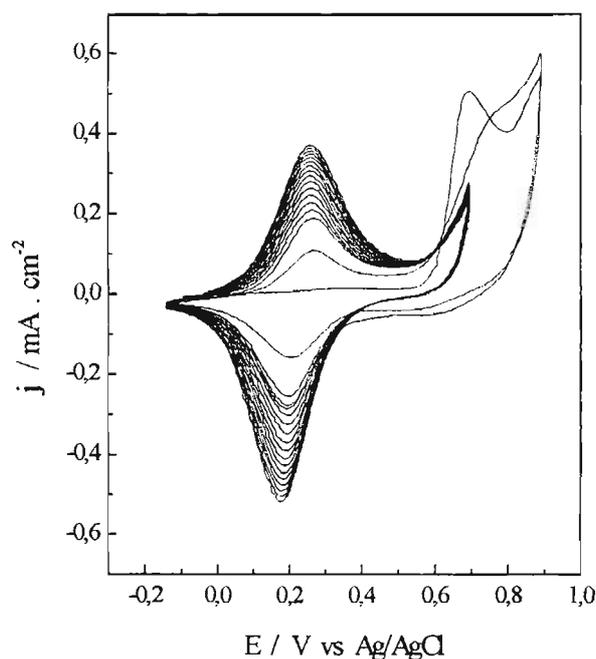


Figura 4.1.1: Eletropolimerização do poli(5-NH₂ 1-NAP), monômero 1mM, HCl 1M, 50 mVs⁻¹, eletrodo de Au

A aplicação do potencial de inversão em +0,90V, durante todo o decorrer da eletrodeposição, ocasiona a formação de subprodutos indesejáveis (como, por exemplo, produtos provenientes da degradação do polímero), daí a explicação para a redução do potencial de inversão para +0,70V a partir do 3º ciclo. As figuras 4.1.2 e 4.1.3 apresentam o comportamento potenciodinâmico da formação do poli(5-NH₂ 1-NAP) quando o potencial de inversão é mantido em +0,90V, em duas velocidades de varredura 50 e 20 mVs⁻¹, respectivamente. A manutenção do potencial de inversão em +0,90V resulta no aumento da quantidade do material depositado (quando comparado com a inversão a partir do segundo ciclo em +0,70V, mostrada na figura 4.1.1), no deslocamento do pico de oxidação para potenciais mais positivos, além do deslocamento do pico de redução do polímero para potenciais mais negativos. Se por um lado, tem-se o aumento do material depositado, por outro lado, a qualidade do polímero formado é comprometida. Estudos com a polianilina, nos quais foram realizados experimentos com diferentes

valores para os potenciais de inversão (E_{λ}), mostraram que o deslocamento anódico de E_{λ} ocasiona o favorecimento da formação de produtos provenientes da degradação da polianilina [102, 103].

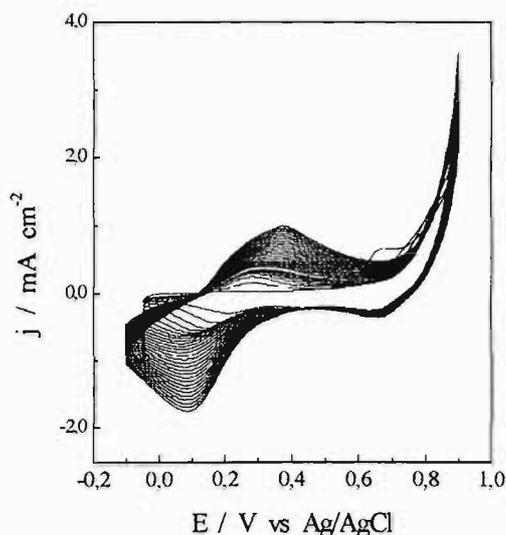


Figura 4.1.2: Eletropolimerização do poli(5-NH₂ 1-NAP), monômero 1mM, HCl 1M, 50 mVs⁻¹, eletrodo de Au, potencial de inversão mantido em +0,90V.

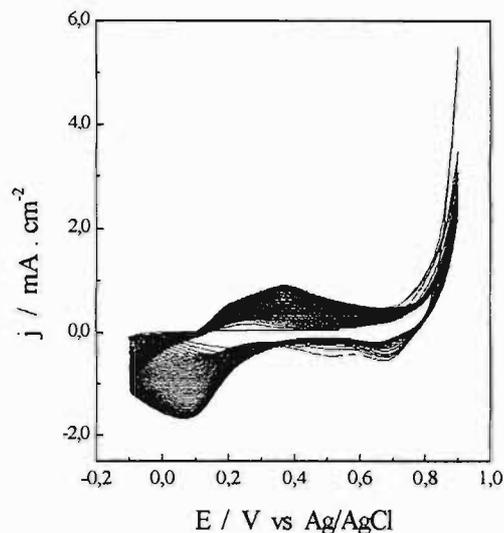


Figura 4.1.3: Eletropolimerização do poli(5-NH₂ 1-NAP), monômero 1mM, HCl 1M, 20 mVs⁻¹, eletrodo de Au, potencial de inversão mantido em +0,90V.

Assim, com o intuito de obter filmes homogêneos e minimizar a formação de subprodutos, foi padronizado para este trabalho que a partir do 3º ciclo, o potencial de inversão seria diminuído de +0,90V para +0,70V e a velocidade de formação do filme seria 50mVs⁻¹.

4.1.3 Estudo da eletropolimerização com MECQ

Na tentativa de melhor compreender o processo de deposição do poli(5-NH₂ 1-NAP) foram realizados experimentos com Microbalança

Eletroquímica a Cristal de Quartzo (EQCM) que se apresenta como uma técnica que permite acompanhar e relacionar a carga e a massa do filme depositado.

4.1.3.1 Validação da Equação de Sauerbrey

A utilização da EQCM no estudo de filmes poliméricos só é possível se o sistema, formado pelo cristal de quartzo e o filme, se comporta de maneira rígida. Sabe-se que as variações de frequência observadas (Δf) durante um experimento podem ser afetadas por mudanças viscoelásticas do filme. Para verificar se o sistema em estudo comportava de maneira rígida foram realizados experimentos de Impedância Eletroacústica. O fator de qualidade (Q) é freqüentemente utilizado para medir a perda de energia mecânica da vibração do cristal para o filme ou solução [104] e pode ser definido como $Q = f_o / \Delta f_{FWHM}$, onde f_o é a frequência fundamental e Δf_{FWHM} é a largura de meia onda do pico de condutância, figura 4.1.4.

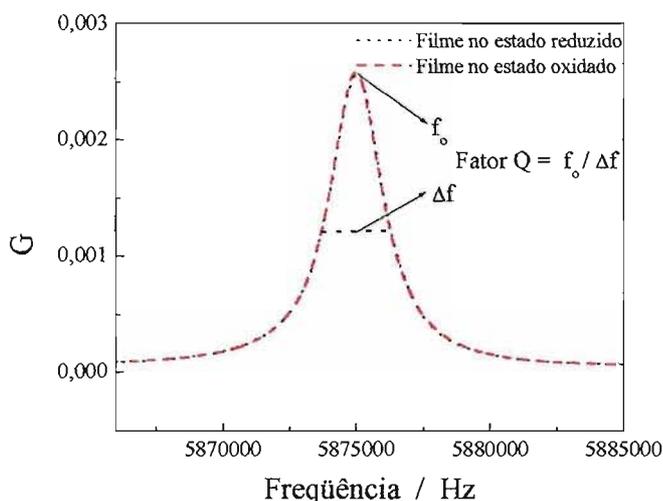


Figura 4.1.4: Resultados de impedância eletroacústica, para o filme polimerizado e ciclado em HCl 1M.

A tabela 4.1.1 mostra o fator de qualidade dos filmes polimerizados e ciclados em HCl e HCSA nos estados oxidado e reduzido (Q_{red} and Q_{oxid} , respectivamente). Pode-se observar que para um mesmo filme, o fator de qualidade é essencialmente idêntico para ambos os estados de oxidação, apresentando variações menores que 1%. Estes resultados indicam que o filme não apresenta mudanças viscoelásticas e comporta-se de maneira rígida, validando assim a utilização da equação de Sauerbrey para o estudo do poli(5-NH₂ 1-NAP).

Tabela 4.1.1: Resultados de Impedância Eletroacústica para filmes eletropolimerizados e ciclados em HCSA e/ou HCl.

Filme eletropolimerizado/ciclado	Q_{red}	Q_{oxid}
HCl/HCl	2272	2276
HCl/HCSA	1636	1625
HCSA/HCSA	1655	1647
HCSA/HCl	2313	2308

4.1.3.2 Estudo da eletrodeposição do poli(5-NH₂ 1-NAP)

A figura 4.1.5 apresenta um resumo dos perfis dinâmicos da corrente, massa e carga na formação do poli(5-NH₂ 1-NAP). Na figura 4.1.5(a) é, novamente, mostrado o perfil potenciodinâmico j/E da eletropolimerização do 5-NH₂ 1-NAP em meio aquoso ácido HCl 1M. As figuras 4.1.5 (b) e 4.1.5 (c), que apresentam a variação da massa em função do potencial e do tempo, mostram que ocorre uma maior deposição de material durante os dois primeiros ciclos diminuindo nos demais e tendendo a um valor constante em tempos de crescimento mais longos. Este comportamento pode ser relacionado com o potencial de oxidação (+0,90V) que é imposto durante os dois primeiros ciclos, que resulta na formação de uma maior quantidade de espécies radiculares, essenciais à formação e propagação da cadeia

polimérica. Os perfis da carga em função do potencial e do tempo são mostrados nas figuras 4.1.5 (d) e 4.1.5 (e). Novamente é observado um aumento acentuado da carga nos primeiros ciclos e uma tendência a um valor constante em tempos mais longo. Na figura 4.1.5 (e) ainda é possível constatar que apesar do aumento e diminuição da carga a cada ciclo, fato ocasionado pela oxidação e redução do filme, globalmente existe um aumento do material depositado.

Apesar de ter sido proposto na literatura [67] uma estrutura do tipo "*polianilina*" para o poli(5-NH₂ 1-NAP), o comportamento acima descrito não apresenta a mesma tendência de crescimento observada para a polianilina. Autores que estudaram o processo de polimerização da polianilina, em meio aquoso ácido [103,105], mostraram que a massa depositada nos primeiros ciclos é relativamente baixa e tende a aumentar nos ciclos subseqüentes, sugerindo um processo do tipo auto-catalítico. Este comportamento descrito para a polianilina é oposto ao observado para o poli(5-NH₂-1NAP) que apresenta maior crescimento em tempos curtos e gradual diminuição a tempos longos. Aparentemente, o poli(5-NH₂-1-NAP) não apresenta reatividade suficiente para continuar oxidando novas unidades monoméricas no decorrer da eletropolimerização, como acontece com a polianilina [103].

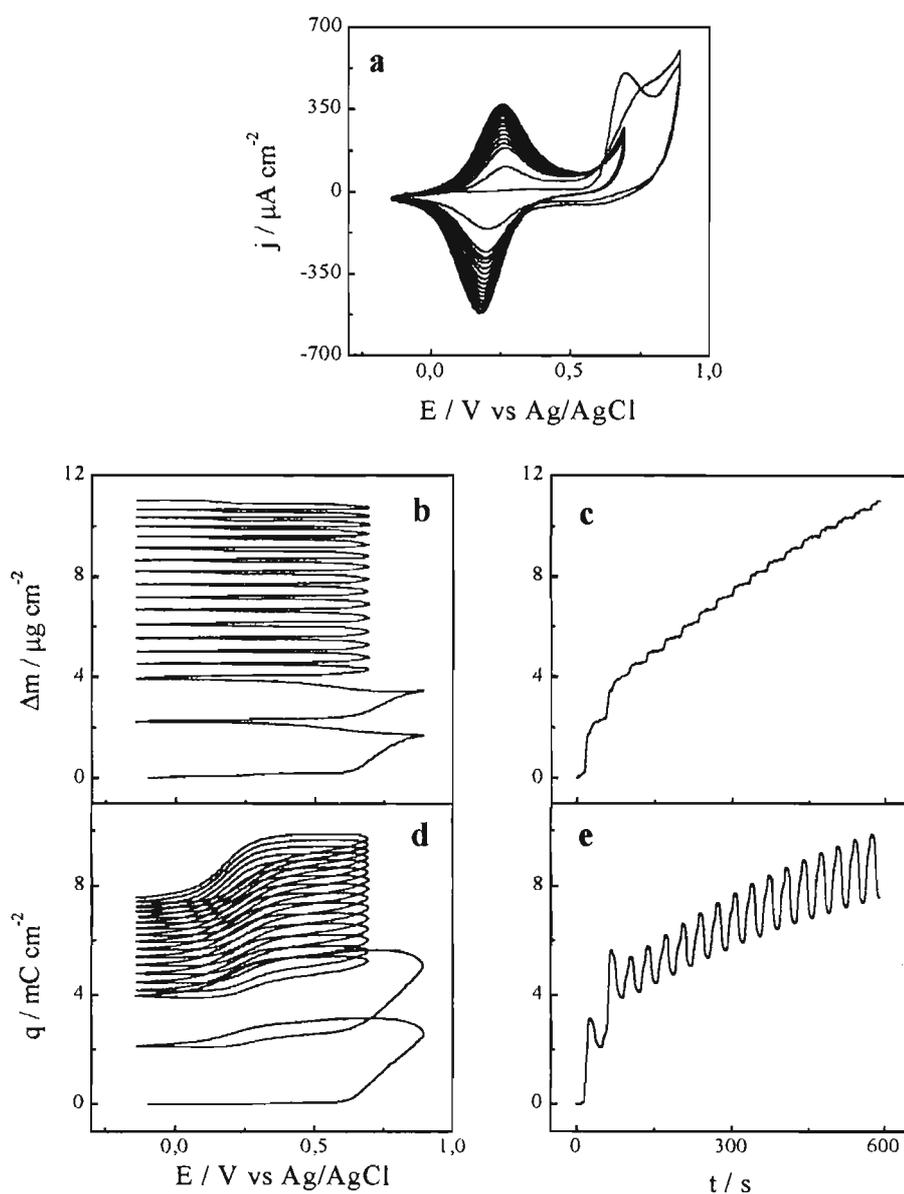


Figura 4.1.5: Perfis potenciodimâmicos: j/E (a), $\Delta m/E$ (b), $\Delta m/t$ (c), q/E (d) e q/t (e) do 5-NH₂ 1-NAP, 1mM, em HCl 1M, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, eletrodo Au.

Continuando o trabalho com os resultados de EQCM foi estudada a relação entre a massa do filme depositada e sua eletroatividade. A figura 4.1.6 mostra a porcentagem dos sítios oxidados em função da massa de polímero depositada. A porcentagem dos sítios oxidados foi calculada através da razão do número de mols de polímero depositado (massa depositada/mol do monômero) e número de mols da carga de oxidação,

obtida através da carga de oxidação do filme (quando ciclado na ausência do monômero) dividida pelo constante de Faraday.

$$\% \text{ Sítios Eletroativos} = \frac{m_{\text{polim.}} (\text{g}) / 159,19 (\text{g/Mol})}{q_{\text{oxid.}} (\text{C}) / 96500 (\text{C/Mol})} \times 100$$

Equação 4.1.1

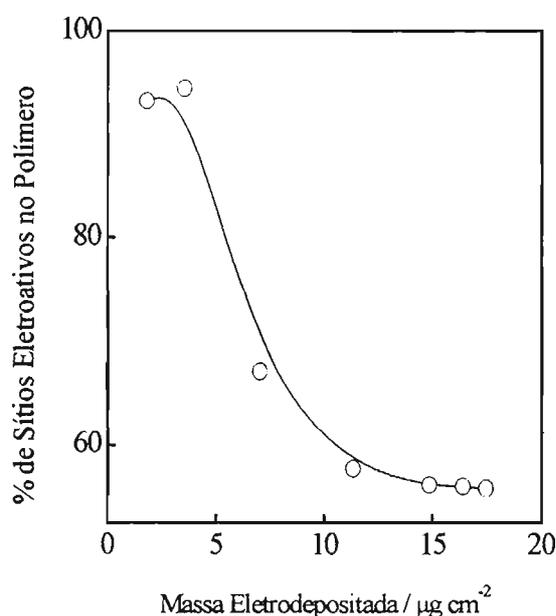


Figura 4.1.6: Relação entre a porcentagem de sítios eletroativos e massa depositada dos filmes polimerizados e ciclados em HCl 1M.

Através dos resultados mostrados na figura 4.1.6 é possível concluir que não existe uma relação linear entre a porcentagem dos sítios eletroativos e a quantidade de material depositado. Filmes menos espessos apresentam uma maior porcentagem de sítios eletroativos que os filmes mais espessos, e, esta relação diminui drasticamente com o aumento da massa depositada. O aumento de 5 vezes na massa representa um

decréscimo de, aproximadamente, 40% na eletroatividade do filme. Ainda, é possível observar que a porcentagem de sítios eletroativos não só diminui com o aumento da massa, mas também tende a assumir um valor constante, o que explicaria a limitação em se conseguir filmes relativamente espessos. As espessuras dos filmes foram estimadas através de experimentos de Microscopia Força Atômica e foi detectado que os filmes possuem espessuras médias da ordem de algumas dezenas de Angstroms.

4.1.4 Influência do Ácido

A influência do ácido ou, mais precisamente, a influência do ânion associado ao ácido na eletropolimerização do (5-NH₂ 1-NAP) foi investigada em experimentos, nos quais todos os parâmetros experimentais como concentração do monômero, pH da solução, velocidade de varredura e potencial de inversão foram mantidos constantes. Abaixo é mostrada a seqüência do tempo de crescimento para filmes com a mesma carga, eletropolimerizados na presença dos diferentes ácidos: A quantidade de material depositado e o tempo de eletrodeposição estão diretamente associados ao eletrólito, podendo variar de minutos, estudo em presença de HCl, a horas, em HCSA.



As figuras 4.1.7(a) e 4.1.7(b) que foram obtidas em semelhantes condições experimentais variando, porém, o ácido presente no meio eletrolítico, permitem confrontar a variação da carga e da massa durante a polimerização do poli(5-NH₂ 1-NAP) em HCl e HCSA.

A mudança do ácido do meio eletrolítico não influencia de maneira significativa no formato das curvas, que continuam a apresentar a mesma tendência de formação do polímero. A quantidade de material depositado,

entretanto, é altamente afetada. Aos 20 minutos de polimerização ambos os filmes já se encontram num estágio de crescimento lento, mas a quantidade, em carga, na presença de HCl é quase 4 vezes maior que na presença de HCSA. Neste ponto vale ressaltar que em ambos os casos o pH da solução foi mantido próximo de zero, o que evidencia a influência do ânion na eletropolimerização. Alguns pontos poderiam ser abordados para explicar este comportamento: a mobilidade do ânion e a solubilidade do par oligômero/ânion.

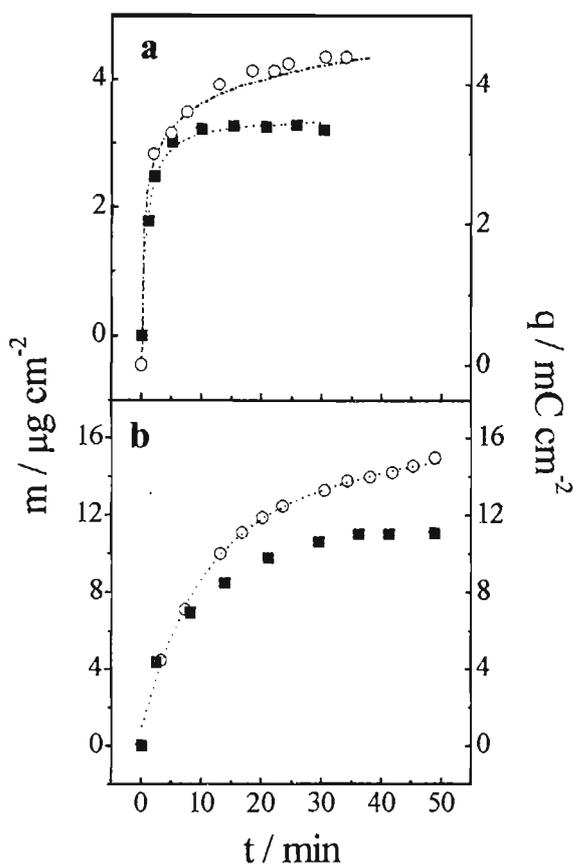


Figura 4.1.7: Carga (■) e massa (O) em função do tempo. Deposição do (5-NH₂ 1-NAP) em (a): na presença de HCSA 1M, em (b): HCl 1M.

Torresi et cols. [106] que estudaram a eletrodeposição da polianilina, utilizando voltametria cíclica combinada a Microbalança à Cristal de Quartzo, demonstraram a influência da difusão do ânion na matriz polimérica para

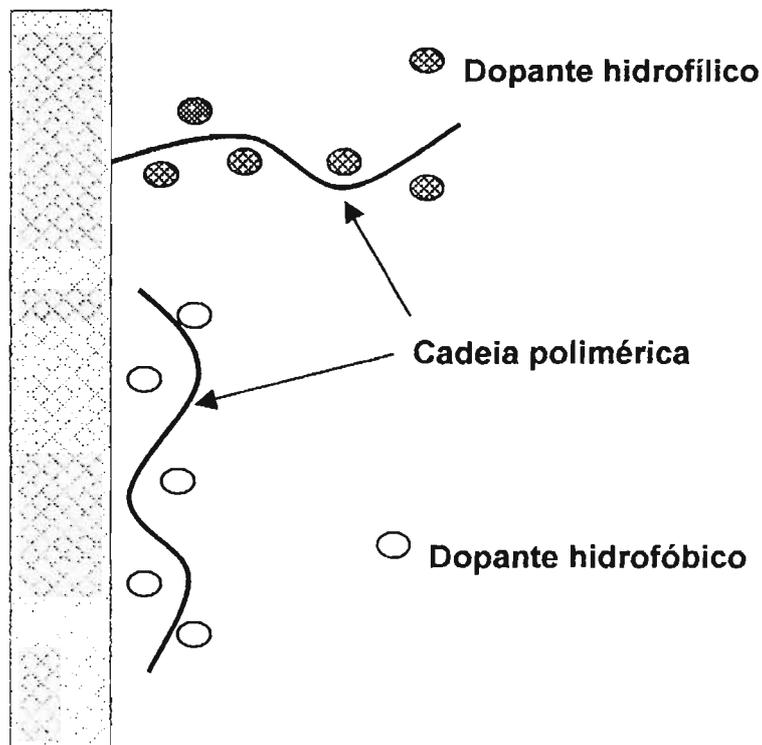
compensar as cargas formadas no polímero. Ânions menores, como Cl⁻ e ClO₄⁻, apresentam maior mobilidade e podem difundir-se mais facilmente dentro da malha polimérica que ânions volumosos como CSA⁻, resultando numa maior velocidade de deposição; o que estaria de acordo com os resultados observados neste trabalho.

Zotti e cols. [107] que também estudaram a eletrodeposição da polianilina, através da voltametria cíclica e na presença de vários ácidos, demonstraram que, apesar de condições ácidas serem requeridas, a velocidade de deposição é determinada pela natureza do ânion. Os oligômeros, produzidos na superfície do eletrodo, associam-se aos ânions formando sais mais solúveis na presença de ânions como Cl⁻, NO₃⁻ e menos solúveis na presença de ânions como CF₃COO⁻, ClO₄⁻ e BF₄⁻. A maior solubilidade do par oligômero/ânion facilita a sua difusão para o seio da solução, o que ocasiona a diminuição na velocidade de deposição e a formação de depósitos menos compactos. Por outro, uma maior velocidade de deposição acontecerá se o par oligômero/ânion possui baixa solubilidade, resultando em filmes com estrutura mais compacta.

Sabendo-se que o par oligômero/Cl⁻ é mais solúvel que o par oligômero/CSA⁻, o esperado seria uma maior deposição na presença de HCSA, fato que não é confirmado. A atuação de mais de um fator, a mobilidade do íon e a solubilidade do par oligômero/ânion, dificulta a determinação da verdadeira extensão da participação de cada um deles.

Além dos fatores acima descritos, uma outra variável deve ser considerada no estudo da influência do contra-íon durante eletropolimerização: a afinidade entre o contra-íon e o solvente. A partir do momento em que se inicia a polimerização, a cadeia polimérica que começa a ser formada está ligada ou “encravada” na superfície do eletrodo, e, à medida que novas unidades livres do monômero vão sendo agregadas, novas unidades de contra-íons também vão sendo adicionadas. Assim, a cadeia que está sendo formada também será influenciada pelas interações existentes entre o contra-íon e o eletrólito. Em meio aquoso, dopantes com grupamentos hidrofóbicos, como o íon canforsulfonato, criam uma barreira

entre o polímero e o eletrólito, fazendo com que o crescimento da cadeia se realize longe das possíveis interações com o solvente. Por outro lado, íons com fortes interações hidrofílicas (como o íon Cl⁻) irão contribuir para o caráter hidrofílico da cadeia que está sendo formada. Desta maneira filmes polimerizados com contra-íons com grande interação com o solvente tendem a apresentar uma estrutura mais aberta e uma maior velocidade de crescimento que os filmes com contra-íons com pouca interação com o solvente que vão resultar numa estrutura mais densa e compacta. O esquema 4.1.4 contribui para a melhor compreensão do modelo proposto.



Esquema 4.1.4: Representação esquemática do comportamento do filme polimerizado na presença de dopantes hidrofílicos e hidrofóbicos, em meio aquoso. Adaptado do modelo proposto por Mitchell e cols [108].

As fotos obtidas nos estudos de Microscopia Eletrônica, que serão mostradas logo em seguida, irão corroborar o modelo acima proposto e fornecerão maiores informações sobre a morfologia dos filmes formados na presença de HCl e HCSA.

4.1.5 Microscopia Eletrônica

Na figura 4.1.8 e 4.1.9 podem ser observadas as fotos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes depositados sobre platina e ouro eletropolimerizados na presença de HCl e HCSA.

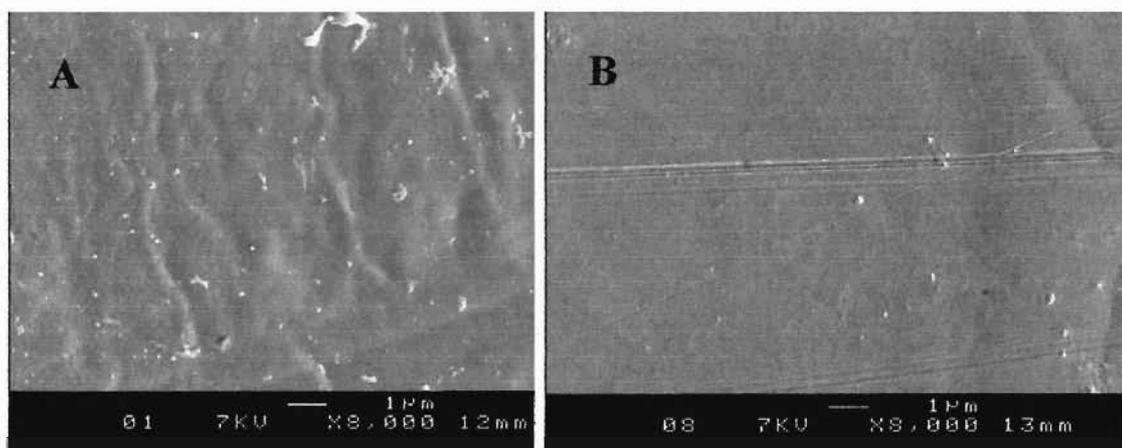


Figura 4.1.8: MEV da superfície dos filmes poli(5-NH₂ 1-NAP). Em A, eletrodo de Pt, polimerização em HCl; em B: eletrodo de Au, polimerização em HCSA.

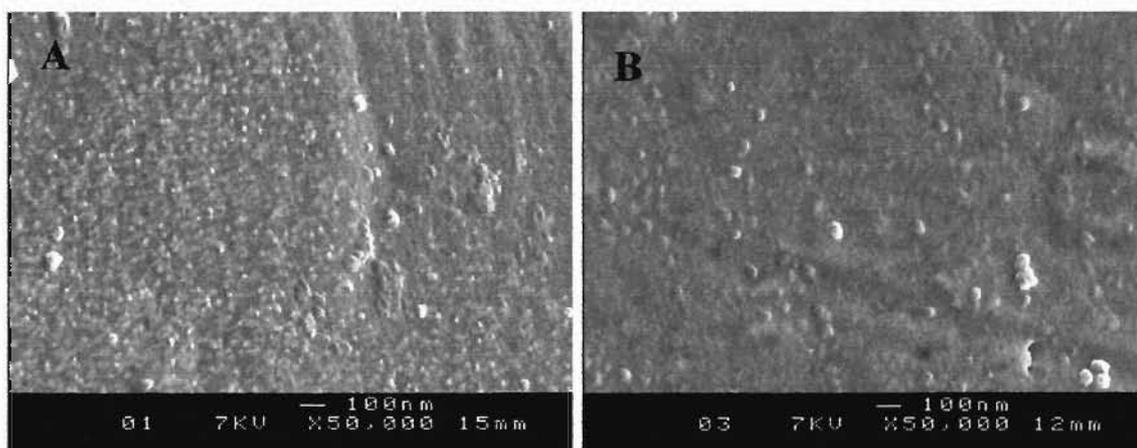
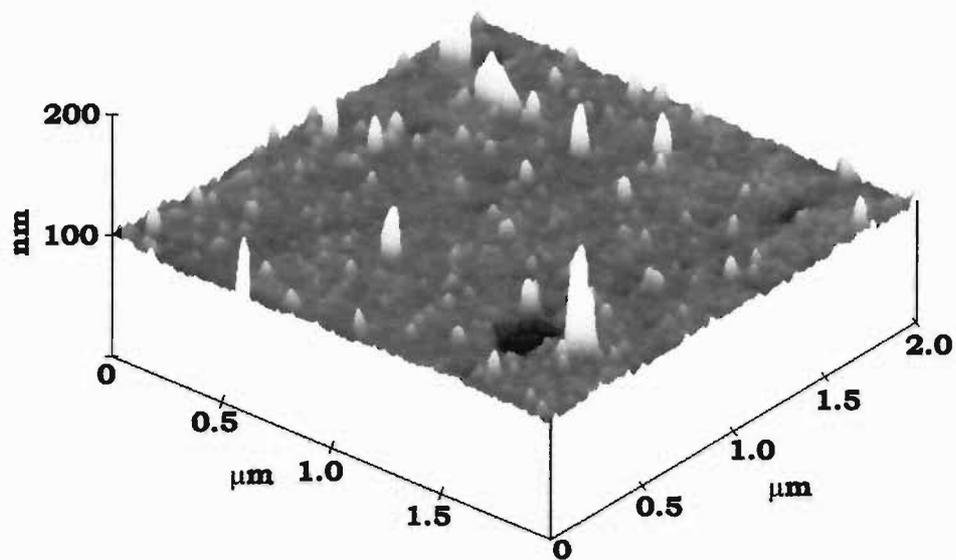


Figura 4.1.9: MEV da superfície dos filmes poli(5-NH₂ 1-NAP). Em A filme polimerizado em HCl em Au(A) e em Pt (B)

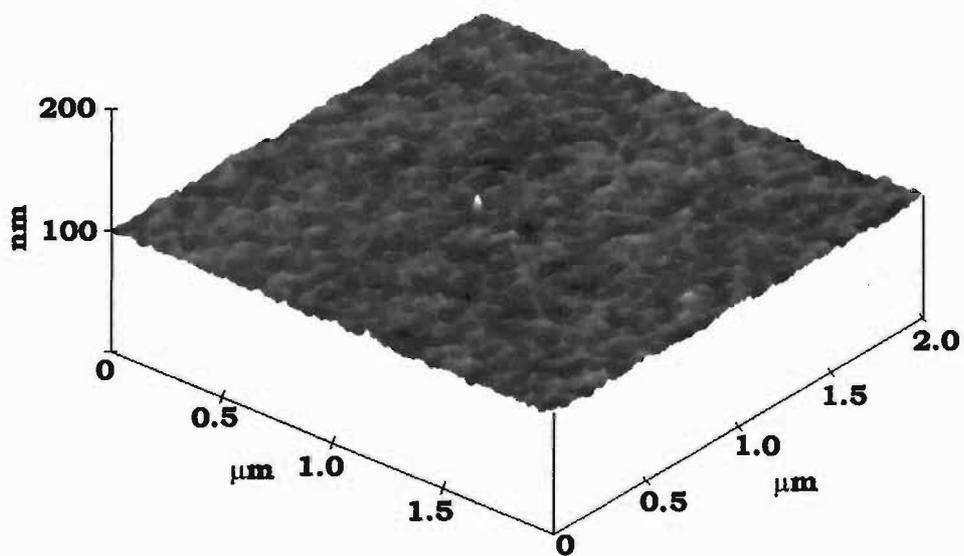
Os filmes foram preparados por voltametria cíclica, meio reacional aquoso contendo monômero 1mM + ácido 1M. Em ambos os casos têm-se filmes muito homogêneos e na presença de HCSA o filme é, especialmente, fino. Independente do substrato pode-se observar uma estrutura de caráter globular, que pode ser vista com maior nitidez no filme polimerizado em HCl sobre eletrodo de Au.

O estudo com Microscopia de Força Atômica (AFM), figura 4.1.10, permite identificar, com maior clareza, que a estrutura do tipo globular aparece independente do ácido utilizado durante a eletropolimerização, entretanto, existe a variação do tamanho dos glóbulos. Na presença de HCl, o tamanho dos glóbulos formados é bem maior que em HCSA.

O modelo apresentado no esquema 4.1.4 pode ser associado às fotos apresentadas na figura 4.1.10. O filme preparado em HCl (figura 4.1.10 (a)) apresenta uma estrutura mais volumosa e aberta formando seguimentos que avançam perpendicularmente ao eletrodo, comportamento que, entre outros fatores, pode estar associado à presença de íons Cl⁻ como resultado de sua hidroflicidade e alta mobilidade. Já o filme polimerizado em HCSA é menos volumoso e compacto, comportamento esperado para o filme polimerizado na presença de um contra-íon hidrofóbico e com menor mobilidade como o CSA⁻.



(a)



(b)

4.1.10: AFM do poli(5-NH₂ 1-NAP). Filmes preparados por voltametria cíclica, monômero 1mM + ácido 1M. Em (a) polimerização em HCl, em (b) polimerização em HCSA.

4.2 Comportamentos Eletroquímico e Espectroeletroquímico do poli(5-amino 1-naftol)

4.2.1 Estudo eletroquímico

O comportamento redox dos filmes resultantes da eletropolimerização do monômero 5-NH₂ 1-NAP é mostrado na figura 4.2.1. Os voltamogramas apresentados correspondem ao filme polimerizado em uma solução contendo HCl 1M + monômero 5-NH₂ 1-NAP 1mM, e ciclado em HCl 1M, livre do monômero. O primeiro processo, próximo a +0,30V, apresenta onda reversa influenciada pelo potencial de inversão do voltamograma (E_{λ}). Valores de E_{λ} acima de +1,0V resultam num deslocamento negativo do potencial de pico catódico (E_{pc}), e sucessivas ciclagens acima deste potencial ocasionam degradação do filme. Por este motivo, nos estudos que serão apresentados a seguir, o valor de E_{λ} será restringido a, no máximo, +1,0V e maior atenção será dada ao processo redox próximo a +0,30V.

Além dos fatores que classicamente contribuem para a variação da intensidade da corrente, como a velocidade de varredura e a espessura do filme estudado; o ácido presente na eletropolimerização e no meio de ciclagem também exerce papel determinante na resposta eletroquímica do filme.

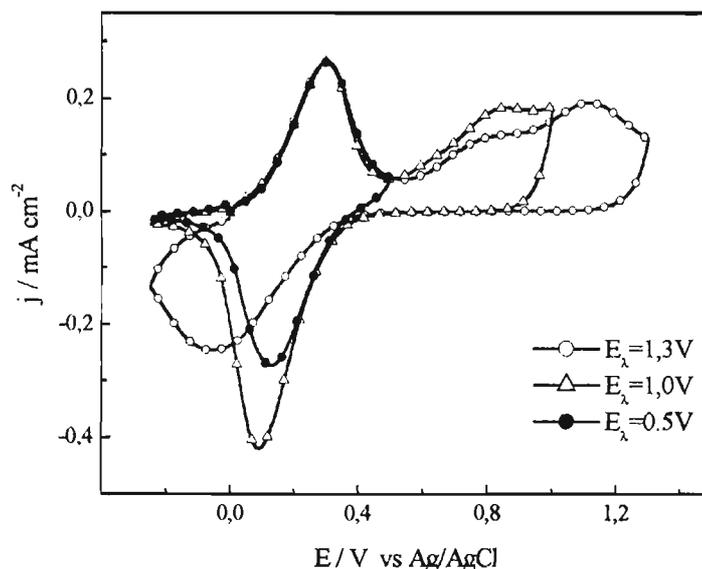


Figura 4.2.1: Filme polimerizado e ciclado em HCl 1 M, 50 mV s^{-1} , eletrodo ITO, $C=5,05 \cdot 10^{-3} \text{ C cm}^{-2}$.

A figura 4.2.2 apresenta os voltamogramas cíclicos do filme polimerizado em HClO_4 e ciclado na presença dos ácidos: HCl, HClO_4 , PTSA e HCSA. A considerável variação nas intensidades das correntes corrobora a influência do meio eletrolítico na resposta eletroquímica. As correntes de maior intensidade aparecem no estudo com ácidos inorgânicos (HCl e HClO_4) e tornam-se menores na presença de ácidos como PTSA e HCSA, respectivamente. Em presença de HCSA a corrente sofre uma redução de aproximadamente 50%. Na figura 4.2.3 são apresentados os estudos do filme polimerizado em HCSA e ciclado nas mesmas soluções ácidas citadas anteriormente. Como pode ser observado, as correntes do filme polimerizado em HCSA, quando ciclado na presença de outros ácidos, são menos afetadas pelo ácido presente no meio de ciclagem.

Propriedades dos ânions como tamanho, mobilidade e densidade eletrônica são alguns dos fatores responsáveis pelos comportamentos anteriormente descritos, e que serão discutidos com maiores detalhes com o auxílio dos resultados de EQCM, os quais podem fornecer informações acerca da movimentação de íons na estrutura polimérica, sob efeito da aplicação de um potencial. Maior atenção será dada ao estudo dos filmes polymerizados e estudados em HCl e HCSA, uma vez que dentre todos os meios estudados, os resultados mais expressivos foram obtidos neste dois meios.

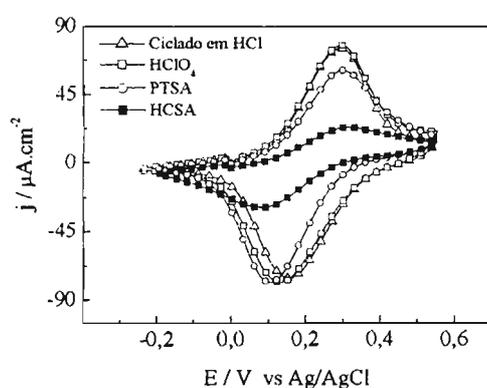


Figura 4.2.2: VC do filme polymerizado em HClO_4 e ciclado na presença de diferentes ácidos. Eletrodo: ITO, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, carga do filme: $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ C cm}^{-2}$.

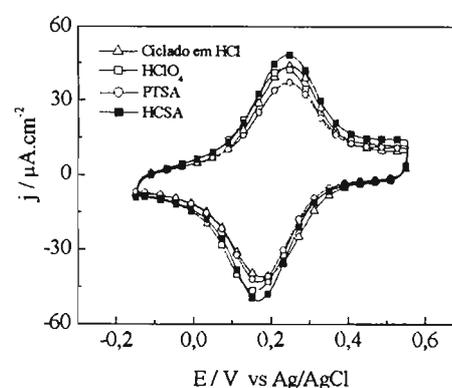


Figura 4.2.3: VC do filme polymerizado em HCSA e ciclado na presença de diferentes ácidos. Eletrodo: ITO, $v=50 \text{ mVs}^{-1}$, carga do filme: $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ C cm}^{-2}$.

4.2.1.1 Estudo da influência da velocidade de varredura

Foi estudada a influência da variação da velocidade de varredura (v) na corrente anódica dos filmes polymerizados e ciclados em HCl e HCSA. Os gráficos de v em função de I_{pa} são mostrados nas figuras 4.2.4(a) e 4.2.4(b). As abreviações que aparecem nos gráficos informam em qual meio os filmes

foram polymerizados e ciclados, como por exemplo: pHCl/HCl – filme polymerizado em HCl e ciclado em HCl. Como pode ser observado, para valores de $v \leq 10 \text{ mVs}^{-1}$, estudo em HCl, e $v \leq 20 \text{ mVs}^{-1}$, para estudo em HCl, a corrente de pico varia linearmente com o aumento da velocidade de varredura.

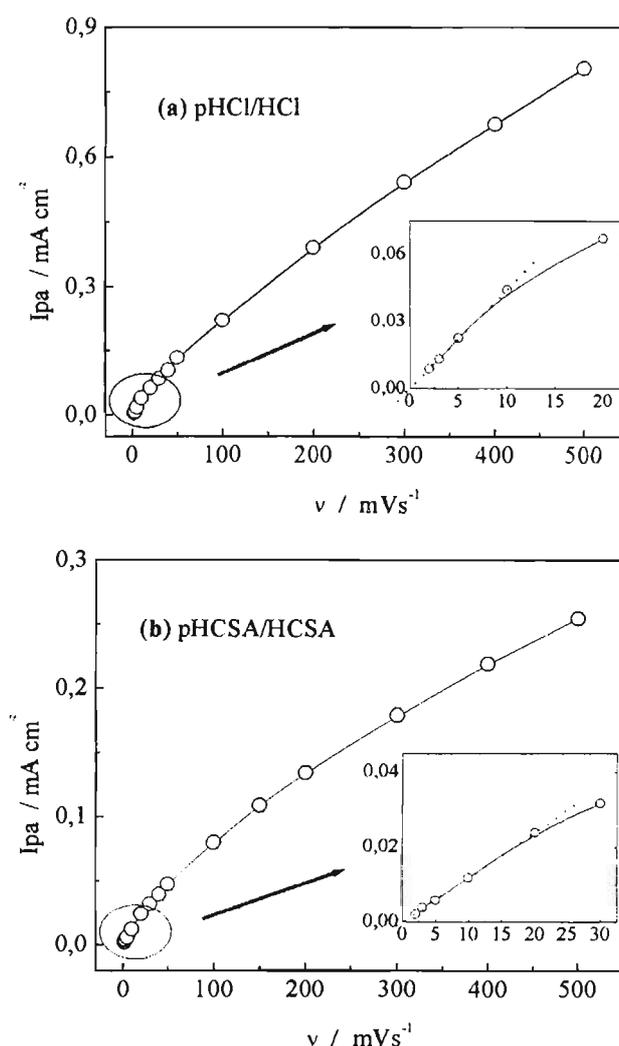


Figura 4.2.4: Corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da velocidade de varredura (v). Filme polymerizado e ciclado em (a): HCl 1M, $C=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ C cm}^{-2}$, em (b) HCl 1M, $C=4,0 \cdot 10^{-4} \text{ C cm}^{-2}$. Eletrodo ITO.

Nos eletrodos modificados pela deposição de filmes polymericos, os processos de oxidação e redução são acompanhados pela difusão de espécies, na malha polymerica, responsáveis pela compensação das cargas

formadas a fim de manter a eletroneutralidade do filme. A variação linear da corrente de pico de oxidação (I_{pa}) em função da velocidade de varredura está associada à ocorrência do processo difusional em camada fina (ou “*thin-layer behavior*”) que foi descrito na literatura por Hubbard e relaciona a corrente de pico como a velocidade de varredura de acordo com a equação a seguir [109]:

$$I_{pa} = \frac{n^2 F^2 A d C_o^* v}{4RT} \quad \text{Equação 4.2.1}$$

onde n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, d a espessura da camada, C_o^* a concentração de espécies eletroativas, v a velocidade de varredura, R a constante dos gases ideais e T a temperatura. Se, durante o processo redox, a distância a ser percorrida (d) pelas espécies eletroativas for bem pequena ou a velocidade de varredura for suficientemente baixa, a transferência eletrônica será o fator determinante da velocidade do processo redox e o transporte de massa poderá ser considerado desprezível [110].

Após uma nova observação nas figuras 4.2.4(a) e 4.2.4(b) pode-se notar que acima de, aproximadamente, 20 mVs^{-1} o modelo de difusão em camada fina não se aplica. Acima deste valor, a velocidade de transferência eletrônica começa a assumir valores mais altos e o processo difusional das espécies eletroativas passa a ser o fato limitante. Em voltametria cíclica, onde a cinética da reação é governada pela difusão de espécies do eletrólito para a superfície do eletrodo, o modo de transporte é chamado difusão semi-infinita e é regido pela expressão matemática representada a seguir:

$$I_{pa} = 0,4463 n F A C_o^* (nF/RT)^{1/2} D_o^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Equação 4.2.2}$$

onde a maioria das constantes são as mesmas da equação mostrada anteriormente, com exceção do coeficiente de difusão das espécies

eletroativas D_o [87]. No sistema com controle difusional semi-infinito a corrente de pico é proporcional à raiz quadrada da velocidade e varredura.

O comportamento de I_{pa} em função de $v^{1/2}$ é mostrado nas figuras 4.2.5(a) e 4.2.5(b) e a linearidade observada para $v \geq 100 \text{ mVs}^{-1}$ ($v^{1/2} \geq 0,32 \text{ Vs}^{-1}$) indica que o transporte de massa é governado por difusão semi-infinita.

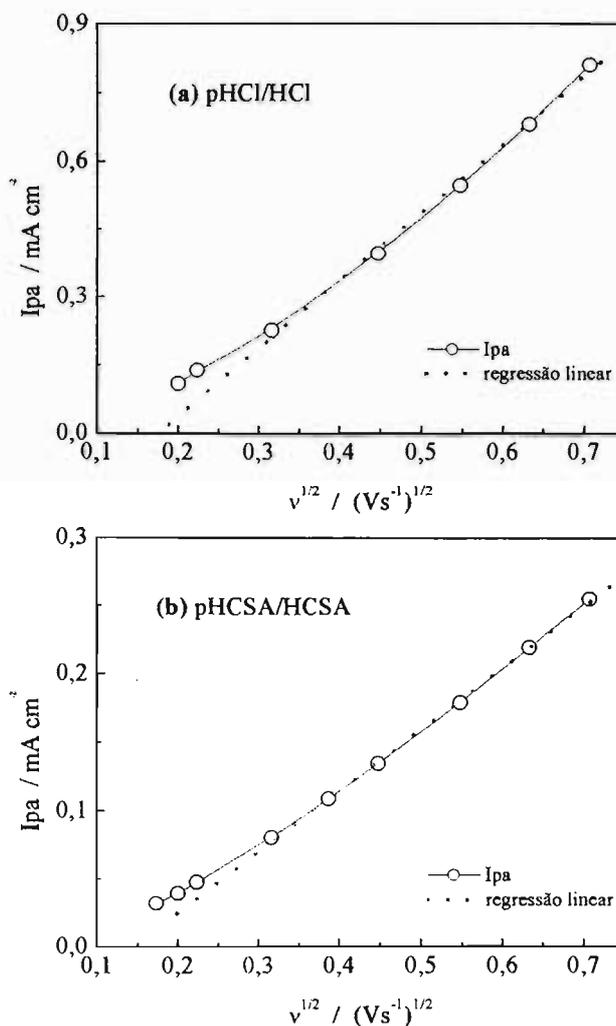


Figura 4.2.5: Corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). Filme polimerizado e ciclado em (a) HCl 1M, em (b) HCSA 1M.

Em velocidades entre 20 e 100 mVs^{-1} existe um comportamento de transição entre controle em camada fina e difusão semi-infinita.

4.2.2 Estudo Espectroeletroquímico

As figuras 4.2.6(a) e 4.2.6(b) mostram a variação de absorbância nos filmes, polimerizados e estudados na presença HCl e HCSA, com a aplicação de potencial. A resposta espectroscópica indica que a variação na intensidade da absorbância é dependente do potencial aplicado e do meio em que se encontra o polímero.

No potencial $-0,20V$, o polímero encontra-se na forma reduzida. A absorção, que aparece próxima à $400nm$ em $-0,20V$ em todos os espectros, diminui de intensidade à medida que o potencial torna-se mais positivo. De acordo com a literatura [111] esta absorção corresponde a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ decorrente da transição de elétrons da banda mais externa ocupada para banda desocupada de menor energia nos anéis naftalenóides.

Quando o potencial é levado a valores mais positivos, o polímero encontra-se na forma oxidada e a saída de elétrons ocasiona a formação de radicais cátions na estrutura polimérica. Devido a estas transformações, em todos os espectros, pode-se observar um aumento da absorção na região acima de $600nm$ e a formação de uma banda bem definida em $485nm$ no espectro do filme polimerizado HCl e em $499nm$ em HCSA. Estas transições estão diretamente relacionadas à forma polarônica que o polímero passa a assumir no estado oxidado. As transições apresentadas pelo polímero no estado oxidado apresentam uma menor energia que as transições do

polímero no estado reduzido, isto acontece como resultado de estados de energia intermediários que surgem no gap eletrônico.

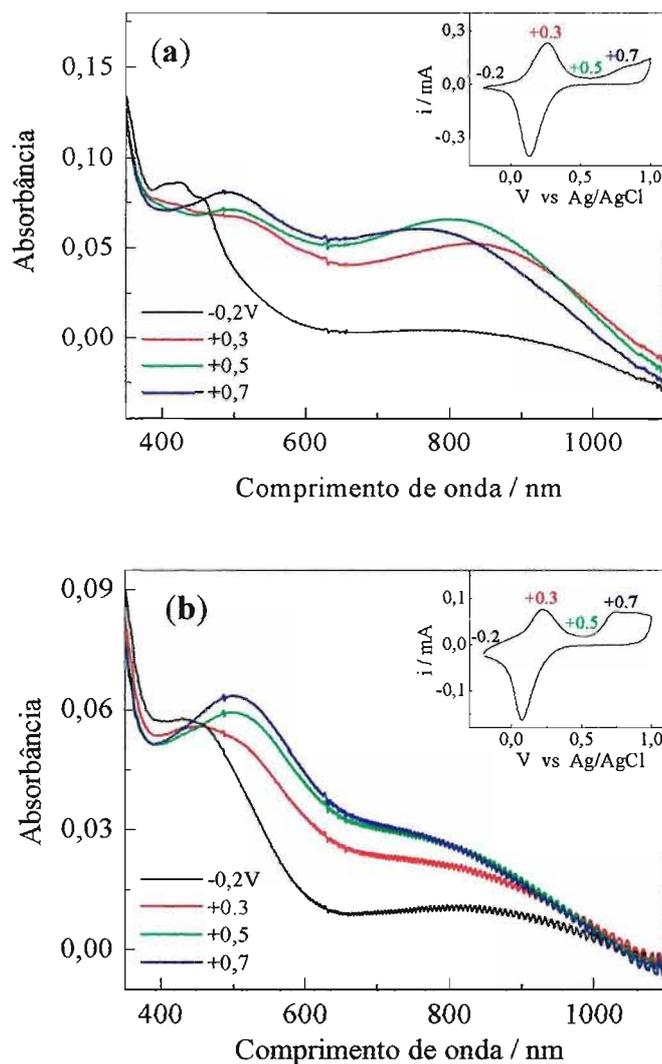


Figura 4.2.6: Espectros de absorção do poli(5-NH₂ 1-NAP) polimerizado e ciclado em (a): HCl 1M, (b): HCSA 1M. As figuras inseridas: voltamogramas cíclicos obtidos simultaneamente com os espectros a 10 mVs⁻¹. Eletrodo ITO

4.2.2.1 Espectrovoltametria Cíclica

Como se pôde observar a aplicação de um potencial ao poli(5-NH₂ 1-NAP) resulta em mudança da coloração do polímero. A mudança de cor de um material pela aplicação de uma voltagem externa é chamada eletrocromismo. Algumas características dos dispositivos eletrocromicos como independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta, além da ampla utilização nas mais variadas faixas de temperatura fizeram deles alvo de intensos estudos nas últimas décadas [112].

Na tentativa de melhor compreender o fenômeno eletrocromico de um material e relaciona-lo com suas reações eletroquímicas, o estudo das curvas absorciométricas - "*voltabsorptiometric curves*", sugerido por Koziel e cols. [88], é muito utilizado. De acordo com este estudo, as variações de absorbância observadas durante o processo eletroquímico são proporcionais à carga consumida quando a derivada da curva de absorbância coincide com o perfil voltamétrico. Desta maneira, nos comprimentos de onda onde há coincidência das curvas, as espécies que participam das reações redox são as mesmas que promovem alteração da cor. Esta técnica torna-se interessante, pois ela permite relacionar cada um dos processos eletroquímicos com as mudanças espectrais dos materiais.

Tanto o eletrocromismo como a eletroatividade de um material estão associados à entrada e saída de íons e elétrons da matriz polimérica. Com base nesta afirmação Córdoba de Torresi [113] relacionou a absorbância à

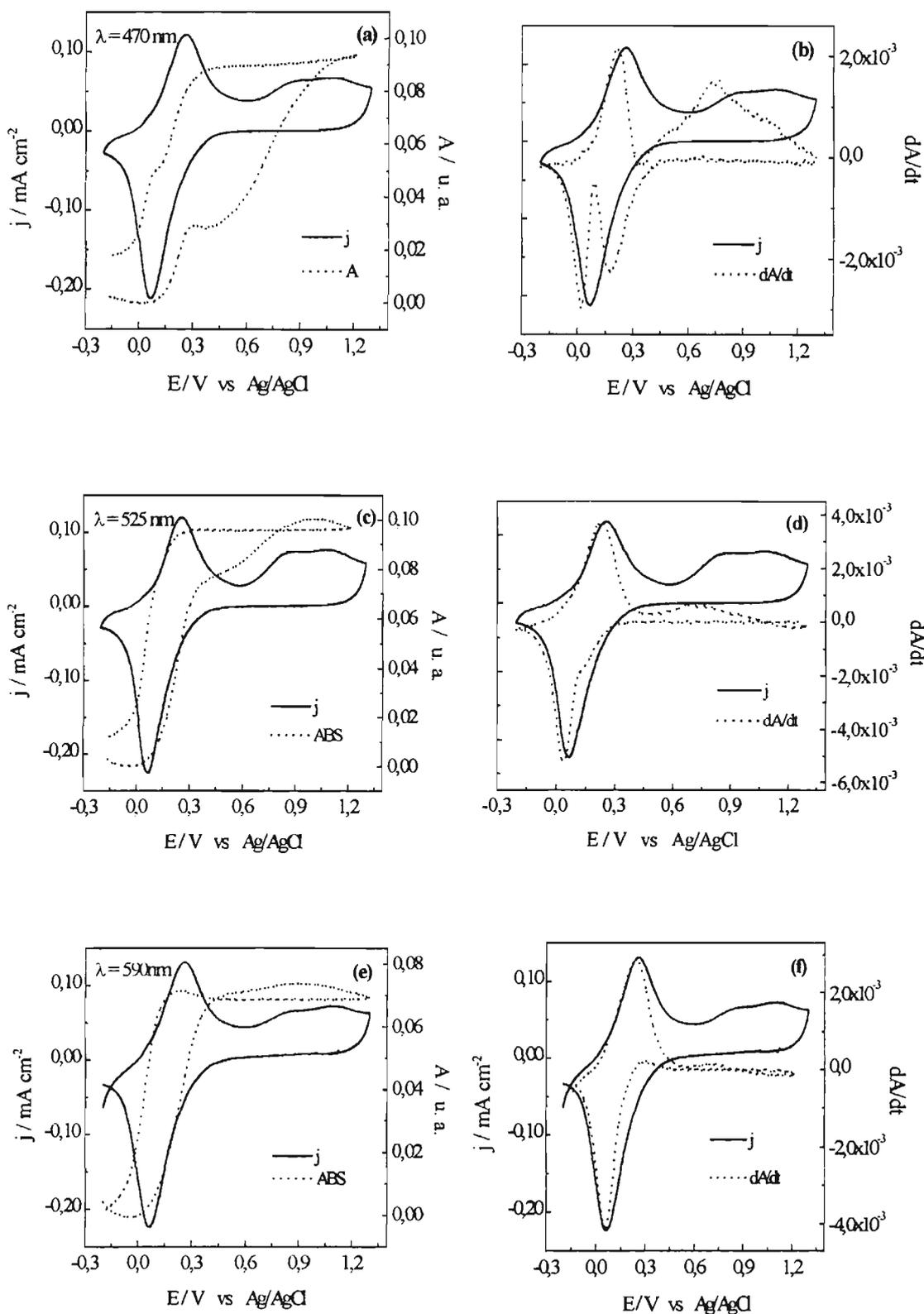
carga inserida/ejetada do polímero, por unidade de área do filme, de acordo com as equações que se seguem:

$$A = \varepsilon b C \quad \text{Equação 4.2.3}$$

$$\frac{dA}{dt} = \varepsilon b \frac{dC}{dt} = \frac{j \varepsilon}{z F} \quad \text{Equação 4.2.4}$$

Onde ε é o coeficiente de absorção molar do filme, b a espessura do filme, C a concentração dos sítios ativos no eletrodo, j a densidade de corrente, z o número de elétrons participantes da reação redox e F a constante de Faraday. Assim, se a reação responsável pela mudança de coloração do filme for a mesma responsável pela resposta eletroquímica, e, se toda a corrente for consumida na reação eletrocromica (inexistência de perda de corrente em reações paralelas), o perfil gráfico dA/dt em função do potencial (dA/dt vs E) será similar ao perfil do voltamograma cíclico (j vs E). Estas considerações são verdadeiras se a corrente relacionada ao processo eletrocromico é de natureza faradaica e se não existir relação linear entre a dA/dt e a corrente capacitiva.

A figura 4.2.7 apresenta os perfis voltamétrico (linha preta) e as variações na absorbância (A) e na derivada da absorbância dA/dt (linha colorida) do filme polimerizado e ciclado em HCl 1M. Foram realizados estudos utilizando os seguintes comprimentos de onda: 470, 525, 590, 623 e 660nm.



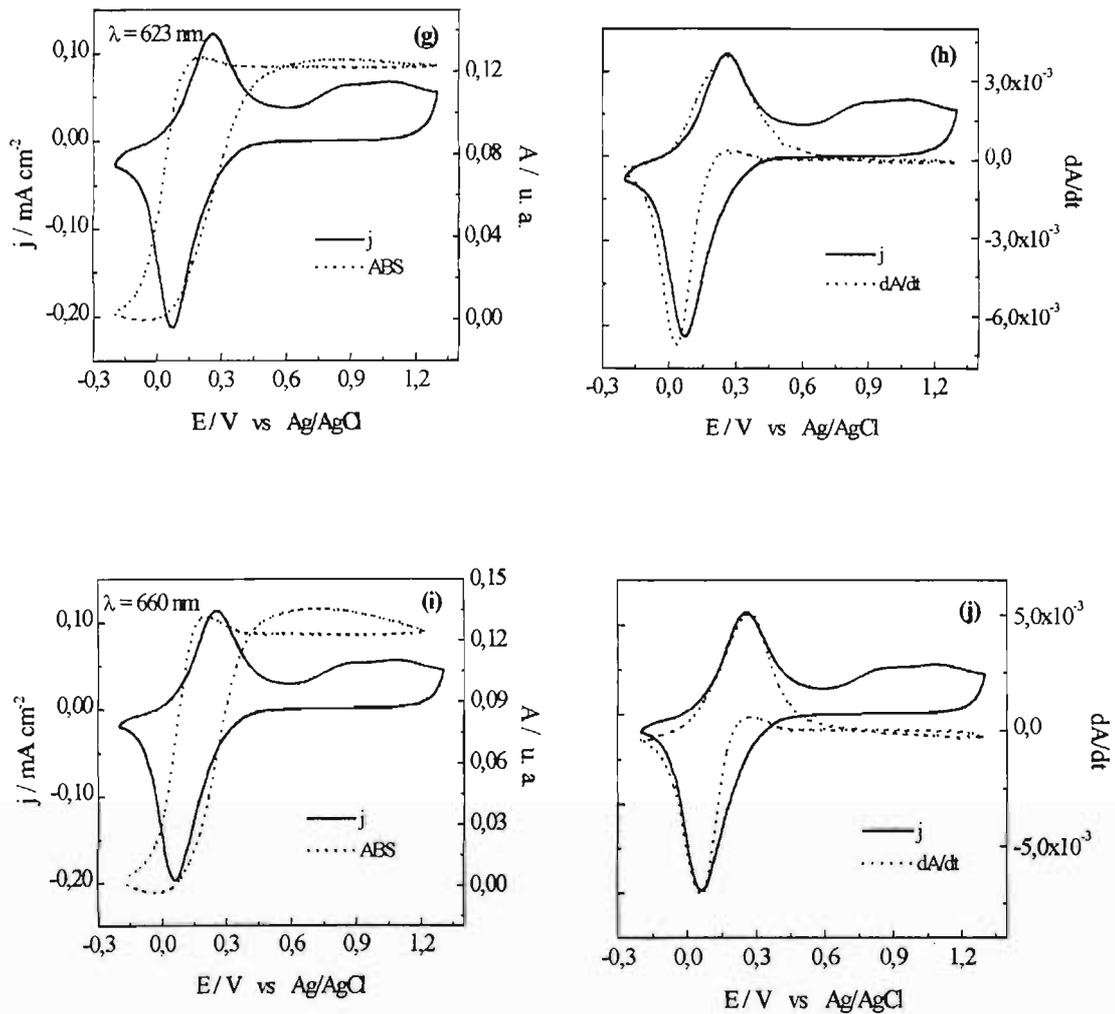


Figura 4.2.7: Comportamento espectroeletroquímico em diferentes comprimentos de onda: 470, 525, 590, 623, 660nm. Em a, c, e, g, e i Absorbância (A) e corrente(j) em função do potencial (E/V). Em b, d, f, h e j derivada da absorbância (dA/dt) e corrente (j) em função do potencial (E/V). Filme polimerizado e ciclado em HCl 1M, ITO, $\nu = 10$ mVs⁻¹.

Dos processos redox que podem ser observados nos voltamogramas cíclicos apenas o primeiro processo ($E_{pa}=+0,30V$) apresenta relação entre as respostas eletroquímica e espectroscópica e, com exceção do estudo em 470nm, em todos os demais comprimentos de onda, existe uma boa concordância entre os perfis dA/dt vs E e j vs E . Pode-se concluir que as espécies formadas durante este processo redox são responsáveis pela mudança de cor do filme, de amarelo-claro para marrom-esverdeado. Apesar de não estar sendo mostrado neste trabalho, os filmes polimerizados em HCSA, $HClO_4$ e PTSA apresentaram o mesmo comportamento.

Uma vez conhecido o processo redox responsável pela mudança cromógena foi investigado a influência da velocidade de varredura na resposta dA/dt . Na figura 4.2.8 são apresentadas as curvas dA/dt vs j em diferentes velocidades de varredura: (a) 5 mVs^{-1} , (b) 10 mVs^{-1} , (c) 20 mVs^{-1} , (d) 50 mVs^{-1} e (e) 100 mVs^{-1} , filme polimerizado em HCl 1M e na figura 4.2.9 o comportamento dos filmes estudados em HCl, HCSA e PTSA, onde praticamente o mesmo comportamento se repete.

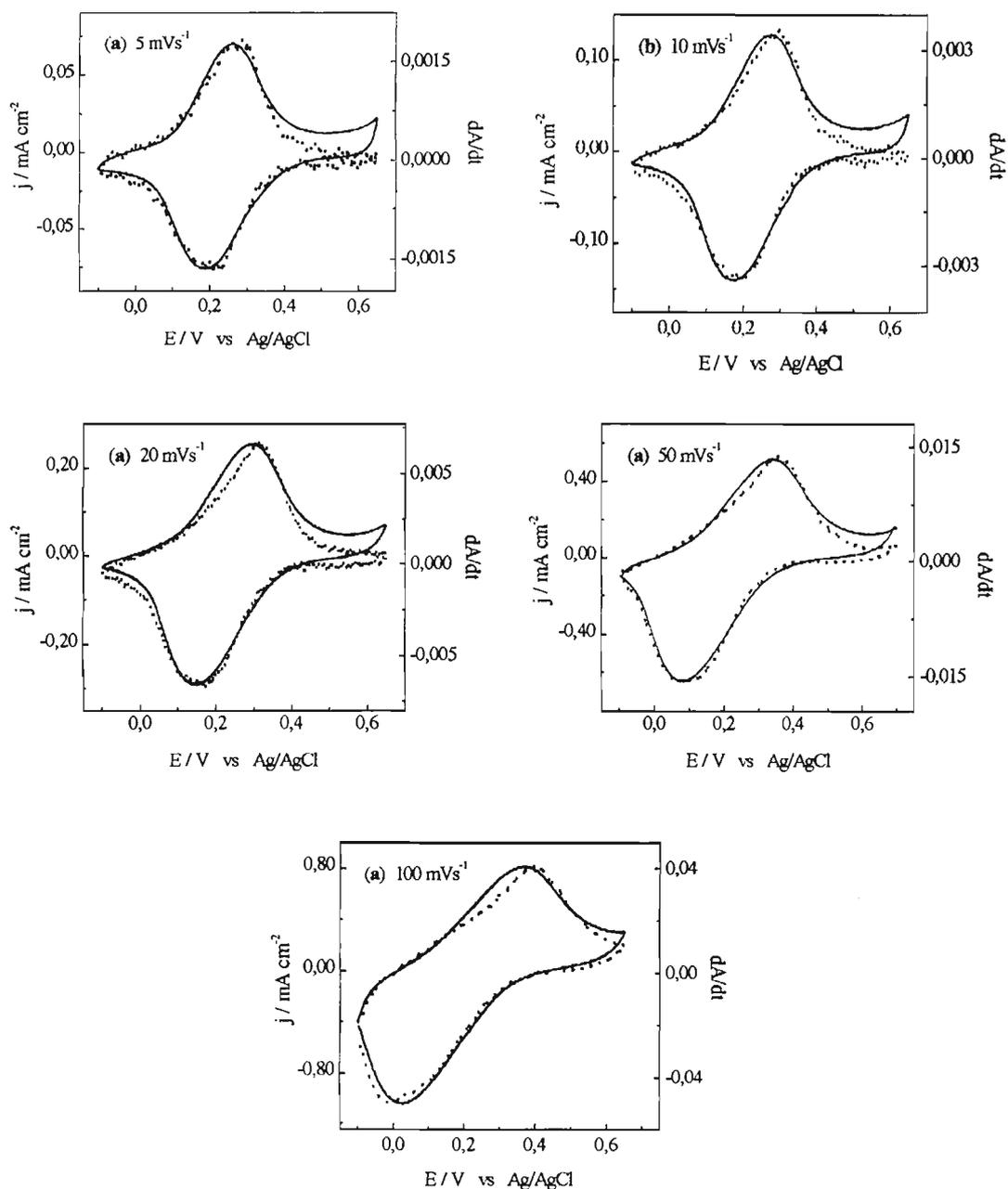


Figura 4.2.8: Influência da velocidade de varredura (v) na resposta eletroquímica (linha sólida) e na derivada da absorbância (linha pontilhada).

Filme polimerizado e ciclado em $HCl\ 1M$, eletrodo ITO , $10\ mVs^{-1}$, $660nm$.

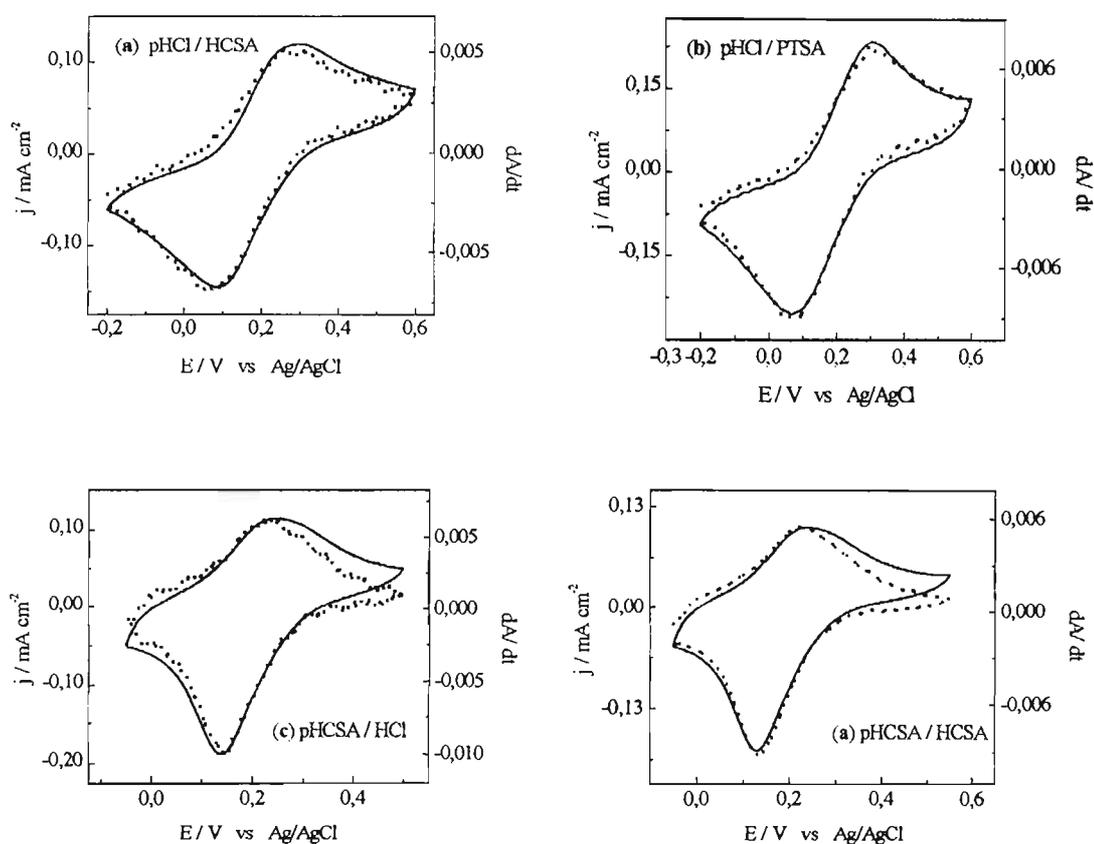


Figura 4.2.9: Resposta eletroquímica (linha sólida) e na derivada da absorbância (linha pontilhada). Filmes polimerizados em HCl 1M e ciclados em (a) HCSA 1M, (b) PTSA 1M; filmes polimerizados em HCSA 1M e ciclados em (c) HCl 1M e (d) HCSA 1M, eletrodo ITO, $50\ mVs^{-1}$.

É possível observar que, na maioria dos casos, existe uma excelente concordância entre os perfis dA/dt vs E e J vs E e as pequenas variações observadas, comparado à outros sistemas, podem ser consideradas irrelevantes. Estes resultados mostram que as transformações eletroquímicas são intimamente acompanhadas pelas transformações cromógenas, não existindo defasagens significantes entre os dois processos.

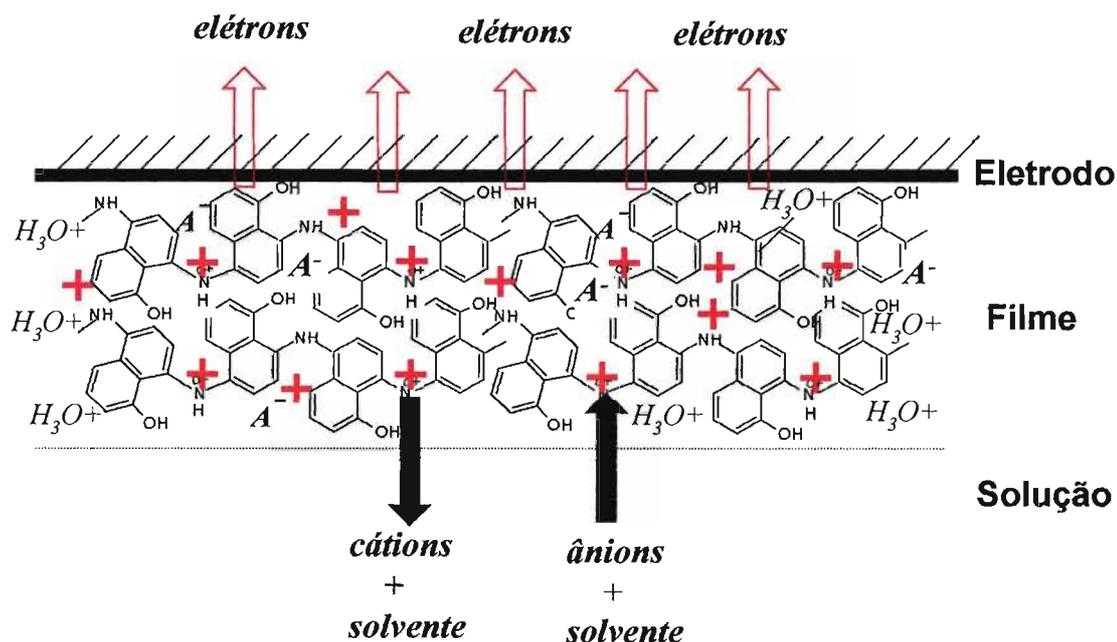
Este comportamento é bem diferente do comportamento apresentado, por exemplo, pela polianilina que em velocidades de varredura acima de 50 mV s^{-1} apresenta um retardo na mudança electrocrômica com relação ao processo electroquímico [114]. De acordo com Malta [114] este comportamento está associado às mudanças estruturais que ocorrem no polímero como consequência da mudança da estrutura de benzenóide para quinóide. De acordo com o modelo proposto, o tempo de relaxação electroquímica τ_{carga} (tempo necessário para mudança decorrente da entrada e saída de carga) é diferente do tempo relaxação estrutural ou óptica τ_{ABS} que está associado ao tempo gasto para a mudança estrutural da forma benzenóide para quinóide.

4.3 Estudo do processo redox utilizando Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzzo

4.3.1 Introdução

Durante os processos de oxidação/redução do filme cargas positivas e negativas são formadas e, para que se mantenha a eletroneutralidade do filme, estas cargas devem ser compensadas. Esta compensação pode ser realizada pela entrada e/ou saída de cátions e ânions da malha polimérica. No esquema 4.3.1 é mostrado um modelo simplificado deste processo. Estudos da movimentação (injeção/ejeção) de cargas dentro da malha polimérica e das possíveis reações de degradação, decorrentes da intensa variação do estado de oxidação e da movimentação de espécies, são considerados essenciais na compreensão da dinâmica envolvida no processo redox. Se por um lado estes processos estão sendo extensivamente estudados, no caso dos polímeros resultantes das aminas mononucleares aromáticas como, por exemplo, a polianilina [95, 96], por

outro lado ainda são relativamente escassos os estudos com polímeros derivados de aminas aromáticas polinucleares e de naftóis substituídos.



Esquema 4.3.1: Esquema ilustrativo da compensação de cargas durante o processo de oxidação do filme.

Pouco se conhece sobre o processo de compensação de cargas do poli(5-NH₂ 1-NAP). O único estudo existente é baseado na técnica Probe Beam Deflection (PBD) [66] onde foi proposto que o processo de compensação de cargas neste filme é altamente dependente da composição da solução eletrolítica e, em meio aquoso, prótons são as principais espécies envolvidas no processo de eletroneutralização. Nestes tipos de estudos a técnica de Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartz (MECQ) é considerada uma técnica complementar ao PBD. A técnica PBD mede o gradiente de concentração de íons na superfície do eletrodo pelo monitoramento do índice de refração através de um feixe de luz, ou seja, é medido o fluxo de íons na camada de difusão. A MECQ é capaz de monitorar as espécies que entram e saem da malha polimérica, através da variação da massa, e por meio da combinação dos dados de massa, carga e

tratamentos matemáticos é possível identificar a participação individual de cada espécie no processo [94].

Nesta etapa do trabalho, com o intuito de investigar a influência dos ânions Cl^- e CSA^- na dinâmica de compensação de cargas, foi realizado um estudo do transporte iônico no processo redox do poli(5-NH₂ 1-NAP) na presença de HCl e HCSA.

4.3.2 Processo Redox estudado por MECQ

Na figura 4.3.1 são apresentados os perfis potenciodinâmicos j/E e $\Delta m/E$ dos filmes polimerizados em HCl e HCSA. O cálculo de Δm foi realizado a partir da equação de Sauerbrey, mostrada na introdução deste trabalho. Os voltamogramas mostram que nos processos redox, em +0,23V (HCl) e +0,25V (HCSA), a oxidação do filme é acompanhada por diminuição da massa e a redução por ganho de massa. Entretanto, como será mostrado a seguir, esta informação deve ser tomada com reserva, pois se trata de um dado bruto onde se somam as contribuições de prótons, ânions e solvente.

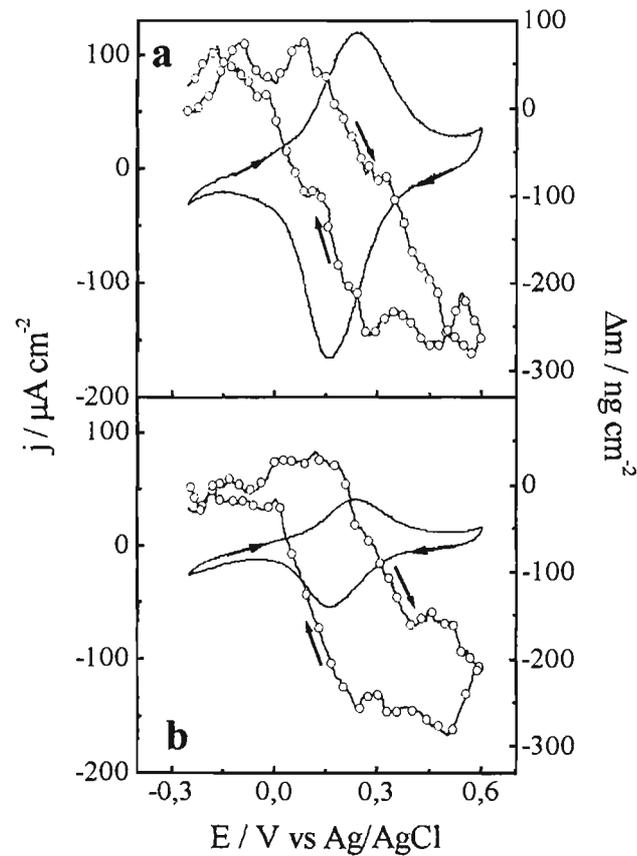


Figura 4.3.1: Perfis potenciodinâmicos: j/E (—) e $\Delta m/E$ (-o-o-) dos filmes polimerizado e ciclado em HCl 1M em (a) e polimerizado e ciclado em HCSA 1M em (b), 10 mVs^{-1} .

No estudo do processo redox dos polímeros condutores, uma metodologia utilizando os dados de MECQ foi desenvolvida visando definir a real participação de cátions, ânions e solvente [97, 98, 115]. De acordo com esta metodologia, considerando que no processo de compensação de cargas participam cátions e ânions, associados a moléculas de solvente que se movimentam, o balanço de massa global, no limite da interface polímero/solução, pode ser escrito como se segue:

$$\Delta m = W_H^+ \xi_H^+(E) + W_A^- \xi_A^-(E) + W_S \xi_S(E) \quad \text{Equação 4.3.1}$$

onde W é a massa molar de prótons (H^+), ânions (A^-) e solvente (S) e ξ corresponde a quantidade de espécies trocadas, sendo esta última uma função da carga passada através da interface polímero/solução. Assumindo uma participação proporcional de prótons e solvente, pode-se relacionar:

$$\xi_{H^+}(E) = \xi_S(E) \quad \text{Equação 4.3.2}$$

A equação 4.3.1 pode ser reescrita de maneira simplificada:

$$\Delta m = \xi_{H^+}(E) (W_{H^+} + W_S) + W_{A^-} \xi_{A^-}(E) \quad \text{Equação 4.3.3}$$

Considerando a condição de eletroneutralização, a carga envolvida no processo redox em função da quantidade de espécies iônicas pode ser escrita como:

$$q = -F\xi_{H^+}(E) + F\xi_{A^-}(E) \quad \text{Equação 4.3.4}$$

onde F é a constante de Faraday e as cargas de prótons e ânions consideradas $+1$ e -1 , respectivamente. Combinando as equações 4.3.3 e 4.3.4, a quantidade ξ pode ser calculada em função do potencial.

$$\xi_{A^-}(E) = \xi_{H^+} + \frac{q(E)}{F} \quad \text{Equação 4.3.5}$$

$$\xi_{H^+}(E) = \frac{\Delta m_{(E)} - \frac{W_{A^-} q(E)}{F}}{W_{A^-} + W_{H^+} + W_S} \quad \text{Equação 4.3.6}$$

Valores negativos referem-se à saída de espécies e valores positivos à entrada de espécies no filme.

Nas figuras 4.3.2 e 4.3.3 são apresentados os perfis da movimentação de *prótons+solvente* (representado no gráfico pelo símbolo -o-o-o-) e *ânions+solvente* (representado pelo símbolo -●-●-●-) na malha polimérica durante o processo redox. Em todas as situações pode-se observar que, durante a oxidação, a compensação das cargas positivas formadas é realizada, majoritariamente, pela saída de espécies da malha polimérica, ou seja, pela saída de prótons. A participação do ânion vai depender do meio eletrolítico em que o filme foi formado e estudado. Uma participação mais significativa do ânion ocorre na situação em que o filme é ciclado em HCl. Por outro lado, se este mesmo filme for ciclado em HCSA, o íon canforsulfonato praticamente não participa do processo de compensação de cargas.

A variação da eletroatividade do filme nos diferentes eletrólitos é outra característica que pode ser observada nos resultados mostrados nestas figuras. Filmes eletropolimerizados em HCl apresentam maior eletroatividade quando ciclados em HCl que em HCSA. Na figura 4.3.2 são mostradas as correntes de um mesmo filme formado em HCl quando ciclado em HCl (4.3.2(a)) e em HCSA (4.3.2(b)) e pode-se observar, neste último caso, uma queda de quase 40% intensidade da corrente. O filme crescido em HCSA (figura 4.3.3) possui menor eletroatividade que o filme formado em HCl, mas esta não apresenta relevantes mudanças quando o filme é ciclado em HCl (figura 4.3.3(b)) ou HCSA (figura 4.3.3(a)). Este resultado vem confirmar a influência do meio eletrolítico não só durante a eletropolimerização, mas também durante a ciclagem.

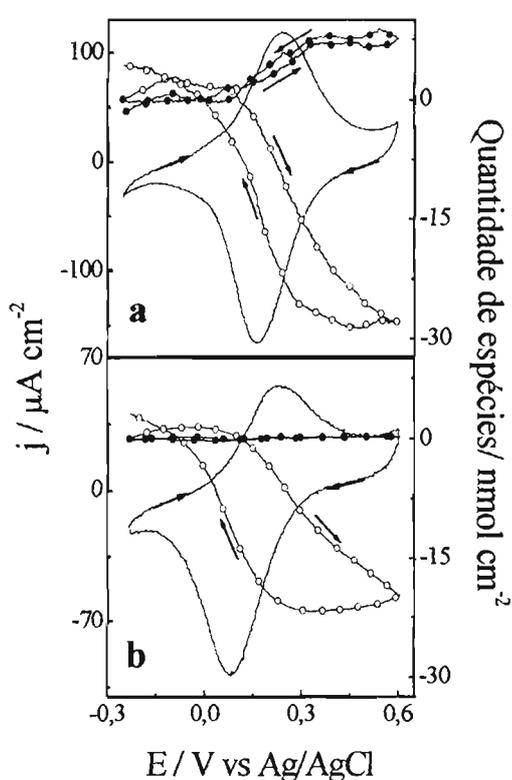


Figura 4.3.2: j/E (—), $\xi_{\text{prótons}}/E$ (-o-o-o-) e $\xi_{\text{ânions}}/E$ (-●-●-●-) Em (a) filme formado e ciclado em HCl 1M, em (b) formado em HCl e ciclado em HCSA

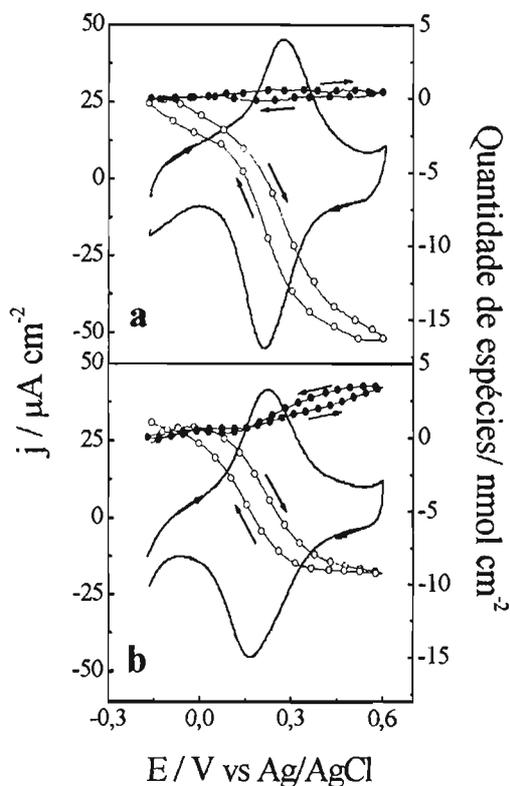


Figura 4.3.3: j/E (—), $\xi_{\text{prótons}}/E$ (-o-o-o-) e $\xi_{\text{ânions}}/E$ (-●-●-●-) Em(a) filme formado e ciclado em HCSA 1M, em (b) formado em HCSA e ciclado em HCl

A participação ou não do ânion no processo de compensação de cargas pode estar associada à influência de vários fatores. Inicialmente, a presença do grupamento $-\text{OH}$ na estrutura do poli(5- NH_2 1-NAP) poderia ser considerada como uma barreira à entrada de qualquer íon com carga negativa na malha polimérica, além de dificultar a movimentação de espécies carregadas negativamente no interior do filme, o que favoreceria uma maior participação do próton.

O tipo de estrutura formada durante a polimerização é outro fator determinante na eletroatividade do filme e no processo de compensação de cargas. Como já discutido anteriormente, com os resultados de Microscopia

Eletrônica, uma estrutura mais porosa e menos compacta (caso do filme formado em HCl) favoreceria a participação de ânions, enquanto que uma estrutura mais compacta (caso do filme formado em HCSA) privilegiaria a participação de espécies como prótons [108].

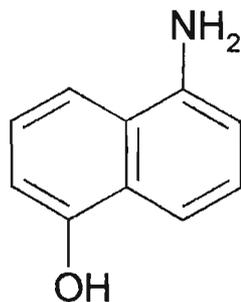
A queda de eletroatividade do filme polimerizado em HCl quando ciclado em HCSA pode ser causada pela impossibilidade dos íons canforsulfonato entrarem na malha polimérica para estabilizarem as cargas formadas durante a oxidação. Estudos realizados por Torresi e cols. mostraram que quando não existe a participação do ânion no processo de compensação de cargas a eletroatividade do filme se mantém constante em diferentes eletrólitos [116]. Aparentemente, filmes formados em HCl requerem, além dos prótons, a participação de ânions na compensação das cargas. A polimerização em HCSA resulta em filmes cuja eletroatividade é pouco influenciada pelo ânion presente durante as ciclagens, o que pode estar relacionado com a presença de uma estrutura bastante compacta, que criaria empecilhos à penetração de ânions na malha polimérica, ou ainda, com o fato da existência de ânions que ficaram aprisionados na malha polimérica durante a polimerização, diminuindo assim a necessidade da entrada de novos íons durante o processo redox.

Obviamente que, além dos fatores acima destacados, as características físico-químicas dos ânions também exercem papel muito importante na participação destes durante o processo de compensação de cargas. A pequena, ou quase nula, participação do íon canforsulfonato na compensação das cargas pode estar relacionada também à sua baixa mobilidade iônica, quando comparada à do íon cloreto e a sua estrutura volumosa que comprometeria o seu acesso ao interior da malha polimérica [96].

4.4 Espectroscopia Raman

4.4.1 Monômero 5-NH₂ 1-NAP

O monômero 5-NH₂ 1-NAP, após ser submetido ao processo de sublimação, foi estudado através das espectroscopias Infravermelho e Raman. O espectro de Infravermelho, mostrado na figura 4.4.1, foi obtido através da utilização do acessório de refletância atenuada (ATR) que dispensa a utilização de pastilhas de KBr. A tabela 4.4.1 apresenta as principais bandas e suas atribuições. Os espectros Raman foram realizados em diferentes fontes de excitação: 457, 514, 647, 1064nm e podem ser vistos na figura 4.4.2. As principais bandas e suas atribuições são apresentadas na tabela 4.4.2.



Monômero 5-NH₂ 1-NAP

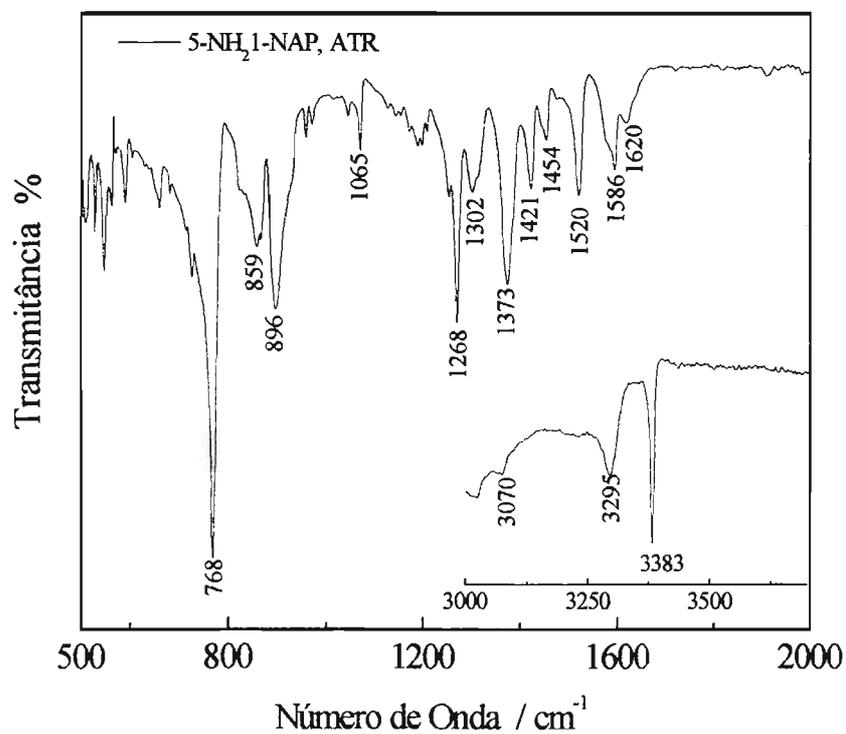


Figura 4.4.1: Espectro FTIR-ATR do 5-NH₂ 1-NAP sublimado.

4.4.1: Principais bandas presentes no espectro Infravermelho do monômero 5-NH₂ 1-NAP e suas respectivas atribuições.

<i>IR cm⁻¹</i>	<i>Provável Atribuição</i>
768	γ (C-H) [59, 62, 64]
859	α (CCC) [117, 118]
896	γ (CH) [118]
1065	<i>Twist</i> NH ₂ [118], <i>Rock</i> NH ₂ [117]
1268	δ (C-H) [117], ν (C-N) + ν (C-C) [118], ν (C-C), δ (C-H) [119, 120]
1302	ν (C-N), ν (C-H) [117], ν (C-N) [59, 60]
1373	ν (C-C) [60, 117, 119, 120]
1421	ν (C-C) [59, 62, 119, 120]
1520	ν (C-C) [59, 60, 62, 117]
1586	ν (C-C) [59, 62, 117, 119, 120]
1620	ν (C-C) [118, 119], β NH ₂ + ν (C-C) [117], β NH ₂ [59, 60]
3070	ν (C-H)[59, 64, 117, 121]
3295	ν (N-H ₂) [62, 64]
3383	ν (N-H ₂) [62, 64, 117, 118]

α : deformação de ângulo no plano, β : "*bending*", γ : "*wagging*", ν : "*stretching*"

4 - Resultados: Espectroscopia Raman

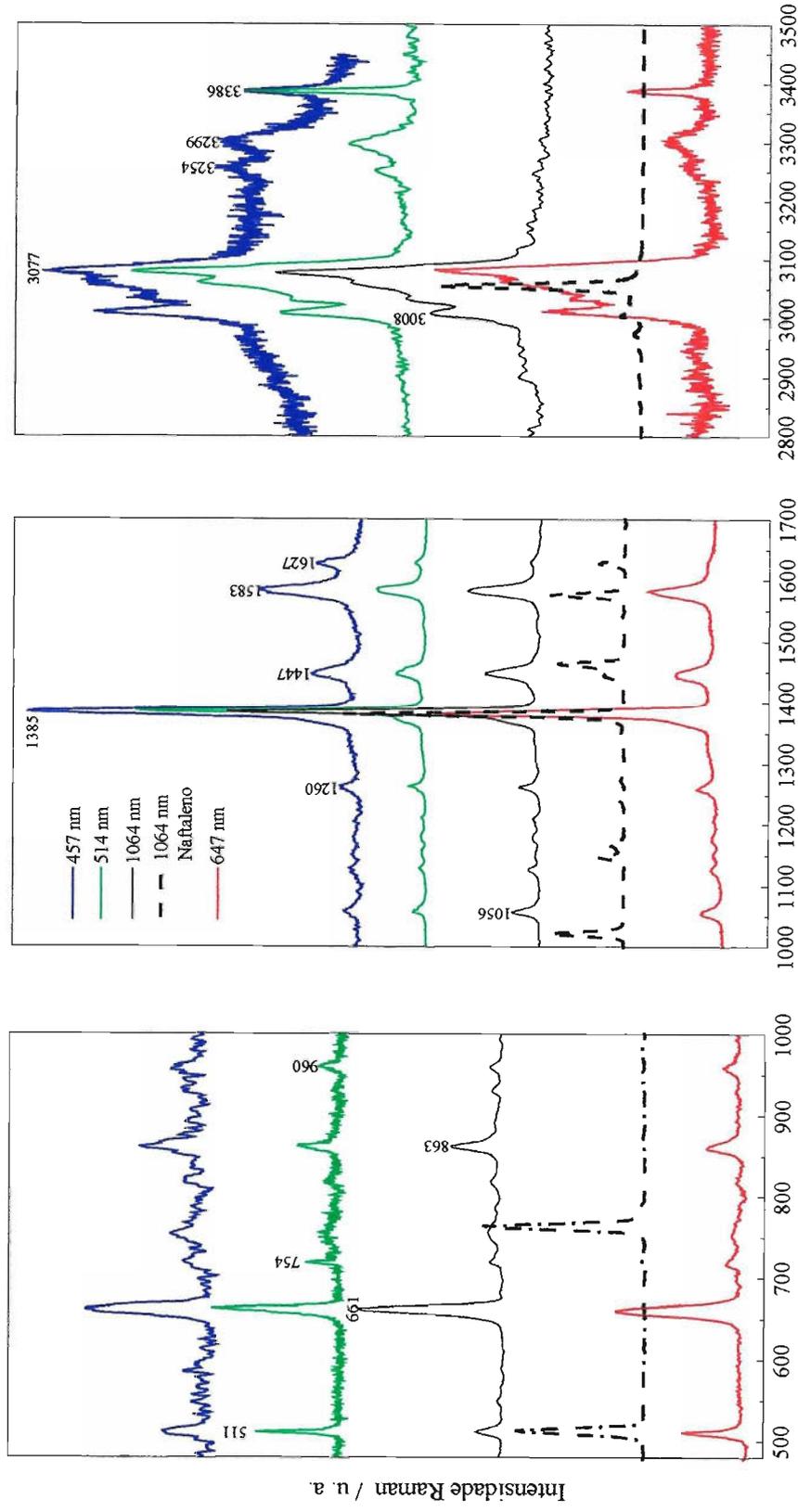


Figura 4.4.2: Espectros Raman do 5-NH₂ 1-NAP em várias excitações. Monômero sublimado.

4.4.2: Principais bandas presentes no espectro Raman do monômero 5-NH₂ 1-NAP e suas respectivas atribuições.

457nm	647nm	1064nm	Naftaleno 1064nm	Provável Atribuição
512	511	511	513	α (CCC) [117, 120]
660	660	661		α (CCC) [117, 119, 120]
754		754		γ (CH) [120]
863	860	862		β (CH) [117], γ (CH) [120]
957	959	960		γ (CH) [117,120]
			1022	ν (CC) [120]
1057	1054	1056		β (CH) [120]
			1147	
1262	1259	1260		ν (CN) [122]
1386	1383	1383	1380	ν (CC) [117, 120, 121,123]
1448	1444	1446	1444	ν (CC) [117, 119, 120]
1582	1580	1583	1577	ν (CC) [117, 120, 123, 124]
1627		1628	1628	ν (CC) [117, 119]
3009	3013	3008	3007	ν (CH) [117, 118]
3060	3063	3059	3056	ν (CH) [118, 119, 121]
3077	3080	3077	3085	ν (CH) [121]
3298	3302			ν (NH) [118, 124]
3386	3388			ν (NH) [118, 124]

α : deformação de ângulo no plano, β : "bending", γ : "wagging", ν : "stretching".

Na região de baixa frequência ($<1000\text{cm}^{-1}$), coexistem as bandas associadas às deformações das ligações C-H fora do plano e as deformações dos anéis aromáticos da molécula. As bandas em 511 e 661 cm^{-1} estão associadas à modos vibracionais com baixos valores de constantes de forças e são atribuídas à deformação no plano da molécula ($\alpha(\text{CCC})$) [119, 120]. A banda em 661 cm^{-1} é, especialmente, afetada pela natureza e posição do substituinte no anel naftalênico e de acordo Michaelian e cols. [120], que realizaram estudos com mono e di-halonaftalenos, ficou demonstrado que grandes variações de frequência são encontradas quando o carbono substituído está diretamente envolvido no modo vibracional.

A banda correspondente ao modo vibracional associado à deformação fora do plano das ligações C-H, $\gamma(\text{C-H})$, é pouco intensa ou praticamente não aparece no espectro Raman mas, por outro lado, é a banda mais intensa no espectro IR. No benzeno, o modo $\gamma(\text{C-H})$ está associado ao número de hidrogênios adjacentes e não à natureza do substituinte no anel [117]. No caso do 5-NH₂ 1-NAP, as bandas associadas a este modo vibracional aparecem em 768 cm^{-1} no IR, sendo a banda mais intensa do espectro, e em 754cm^{-1} no espectro Raman com uma baixíssima intensidade.

A banda de fraca intensidade em aproximadamente 1260 cm^{-1} é atribuída ao “*stretching*” da ligação C-N, $\nu(\text{C-N})$, por analogia aos resultados apresentados pela p-fenilenediamina e a anilina, realizados por Boyer [122, 125], nos quais as bandas correspondentes a este modo vibracional aparecem em 1264 e 1276 cm^{-1} , respectivamente.

Apesar de existirem controvérsias, de acordo com vários autores [117, 120, 121, 123], a banda em 1385 cm^{-1} , bastante intensa nos espectros do monômero e do naftaleno, está relacionada ao “*stretching*” da ligação C-C.

Na região entre 1400 a 1650 cm^{-1} podem ser encontradas as bandas correspondentes aos modos vibracionais das ligações C-C do anel aromático: 1583 e 1627 cm^{-1} , atribuídas ao “*stretching*” da ligação C-C. A banda em 1447 cm^{-1} pode ser resultado da contribuição de mais de um

modo vibracional: o “*stretching*” da ligação C–C do anel aromático [117, 119, 120] e também da deformação da ligação N–H que é, relativamente, difícil de ser atribuída, uma vez que apresenta fraca intensidade e pode aparecer numa região relativamente larga: 1450 à 1550cm⁻¹ [125]. Posteriormente, veremos que a região de 1400 a 1650 será, particularmente, afetada pelos processos redox do filme.

Na região de alta frequência situada entre 3000 e 3500cm⁻¹ são encontradas as bandas correspondentes ao “*stretching*” das ligações C–H (3008 e 3077 cm⁻¹) e N–H (3254, 3299 e 3386cm⁻¹) [60, 117, 119]. As bandas correspondentes aos modos vibracionais da ligação O–H não são aparecem neste intervalo.

4.4.2 Espectroscopia Raman “*in situ*”

Associada à eletroquímica, a espectroscopia Raman apresenta-se como uma poderosa ferramenta no estudo das transformações estruturais decorrentes dos processos de oxidação/redução dos polímeros. Uma variação da espectroscopia Raman é a **Espectroscopia Raman Ressonante** que ocorre quando a frequência da radiação excitante é próxima à frequência de uma transição eletrônica, presente na molécula estudada, e que resulta numa intensificação do sinal das bandas observadas (chegando a um fator de 10⁶). Esta espectroscopia é especialmente interessante pois, através da escolha da adequada frequência de excitação, é possível realizar um estudo seletivo de espécies que absorvam em diferentes comprimentos de onda [79].

Como já discutido anteriormente, a aplicação de potencial ao poli(5-NH₂ 1-NAP) resulta em transformações que podem ser acompanhadas por espectroscopia na região do Visível. A figura 4.4.3, já apresentada nos estudos espectroeletróquímicos, mostra as posições das

linhas de excitação utilizadas nos estudos de espectroscopia Raman: 457,9nm, 488nm, 514,53nm, 632,8nm, 647,1nm e 1064nm.

Os estudos realizados com as excitações na região do visível serão discutidos separadamente dos realizados em 1064nm, pois os primeiros contam a intensificação do sinal devido a ocorrência do Raman Ressonante, fato que não é observado no estudo em 1064nm.

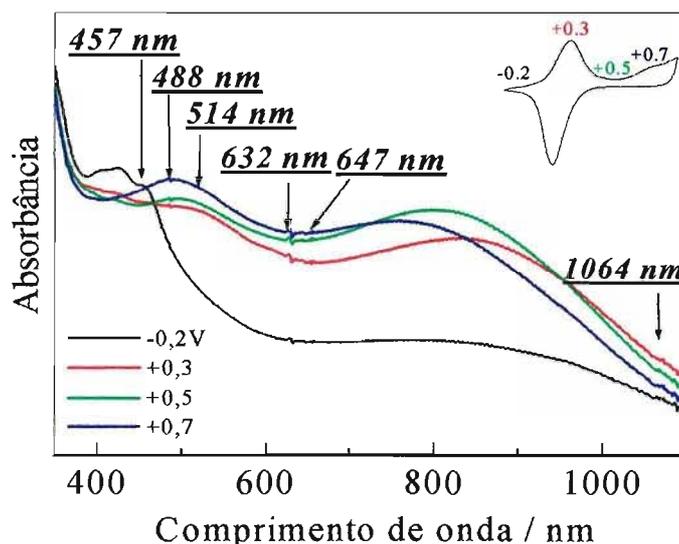


Figura 4.4.3: Espectro nas regiões do Visível e IR Próximo do poli(5-NH₂ 1-NAP) polimerizado e ciclado em HCl, com aplicação de potencial, onde são mostradas as linhas de excitação usadas na Espectroscopia Raman.

4.4.2.1 Espectroscopia Raman utilizando radiação no azul (457,9 e 488nm) e no verde (514,5nm)

As duas séries de figuras que serão apresentadas na seqüência mostram o comportamento do poli (5-NH₂ 1-NAP) durante a aplicação de potencial na presença de HCSA e HCl 1M, utilizando radiações no azul (457,9nm e 488nm), figura 4.4.4, e no verde (514,5nm), figura 4.4.5. As

abreviações do tipo pHCl/HCSA, que aparecem nas figuras, significam que o filme foi polimerizado no primeiro ácido (p.e. HCl) e ciclado no segundo (p.e. HCSA).

Em todas as situações as espécies decorrentes do polímero no estado reduzido são privilegiadas nestas excitações e as bandas podem ser vistas com definição e boa relação sinal/ruído. À medida que o filme é oxidado ocorre um alargamento e uma perda de definição das bandas.

No estado reduzido, a aplicação do potencial em $-0,20V$ resulta no aparecimento de duas bandas que apresentam grande intensidade: a primeira em, aproximadamente, 1370 cm^{-1} e a segunda em 1590 cm^{-1} . Apesar das controvérsias, a banda em 1370 cm^{-1} , de acordo com vários autores que realizaram estudos com polímeros derivados de aminas aromáticas polinucleares [43, 117], é atribuída ao modo vibracional “*stretching*” da ligação C–C presente nos anéis aromáticos. A aplicação de potenciais mais positivos resulta na oxidação da cadeia polimérica ocasionando perda de definição e intensidade desta banda. Concomitantemente, ocorre o alargamento da banda em 1590 cm^{-1} e a formação de um ombro, próximo a 1620 cm^{-1} , ambos atribuídos ao “*stretching*” C–C do anel aromático [117, 120].

As bandas de baixa intensidade que aparecem na região entre $1450\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ serão discutidas logo em seguida, durante o estudo utilizando radiação no vermelho.

A pequena banda que aparece no estado reduzido em, aproximadamente, 1640 cm^{-1} é motivo de grandes controvérsias e também será discutida posteriormente. Vale ressaltar que nas excitações azul e verde esta banda aparece em todos os estudos. No estado reduzido, melhor definida em $\lambda_o = 457$ e $\lambda_o = 514\text{nm}$ e apresentando-se como um discreto ombro em $\lambda_o = 488\text{nm}$, no estado oxidado. Ainda, nestas radiações excitantes, a falta de definição das bandas e a fluorescência, observadas após a aplicação de potenciais mais positivos, dificultaram o estudo das espécies oxidadas presentes no polímero.

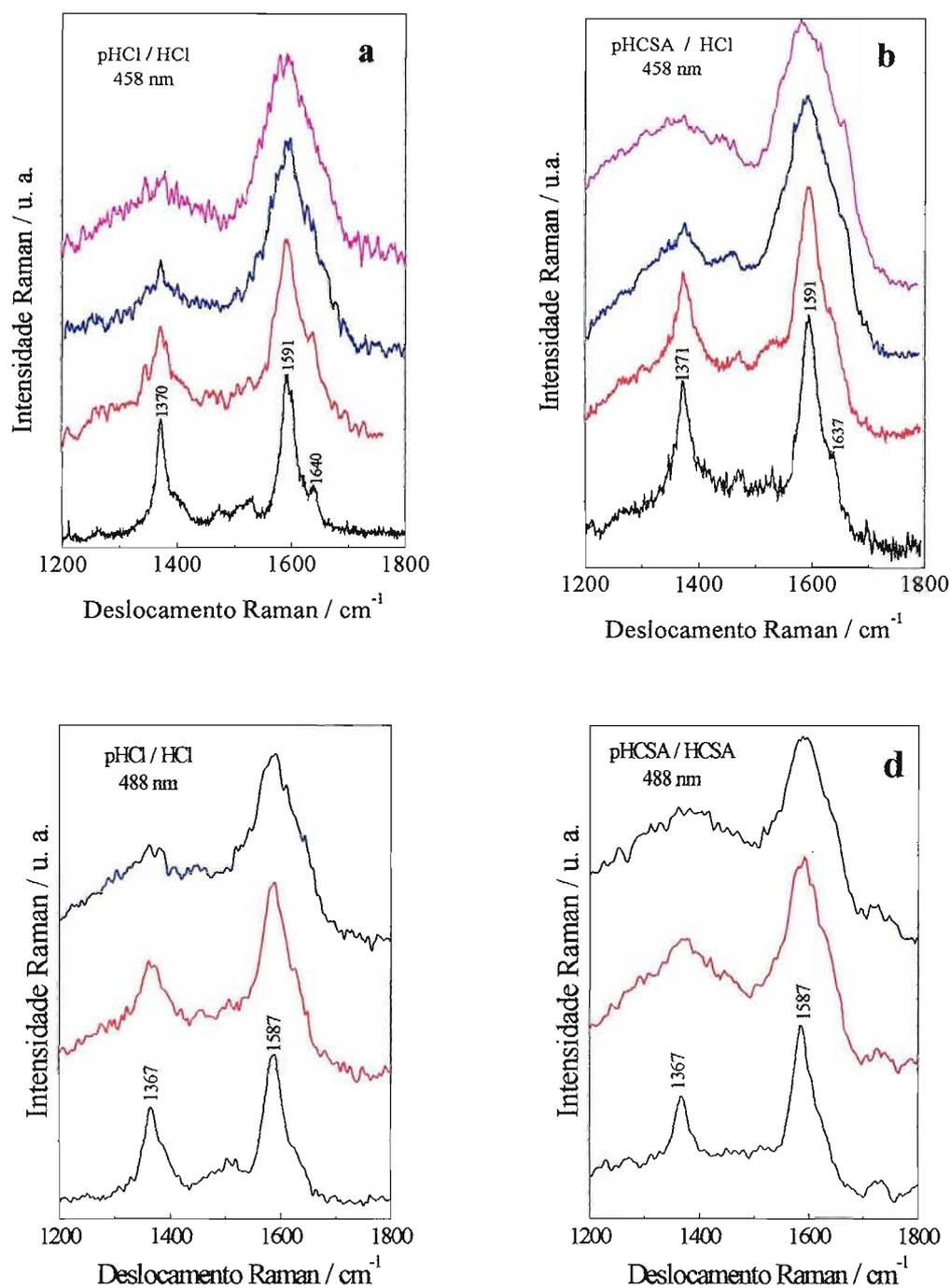


Figura 4.4.4: Espectros Raman “*in situ*”, em diferentes potenciais: - 0,20V(—), +0,30V(—), +0,50V(—) e +0,70V(—). $\lambda_0=457,9\text{nm}$ em (a) e (b); $\lambda_0=488\text{nm}$ em (c) e (d), eletrodo de Au. Espectros com linha de base corrigida.

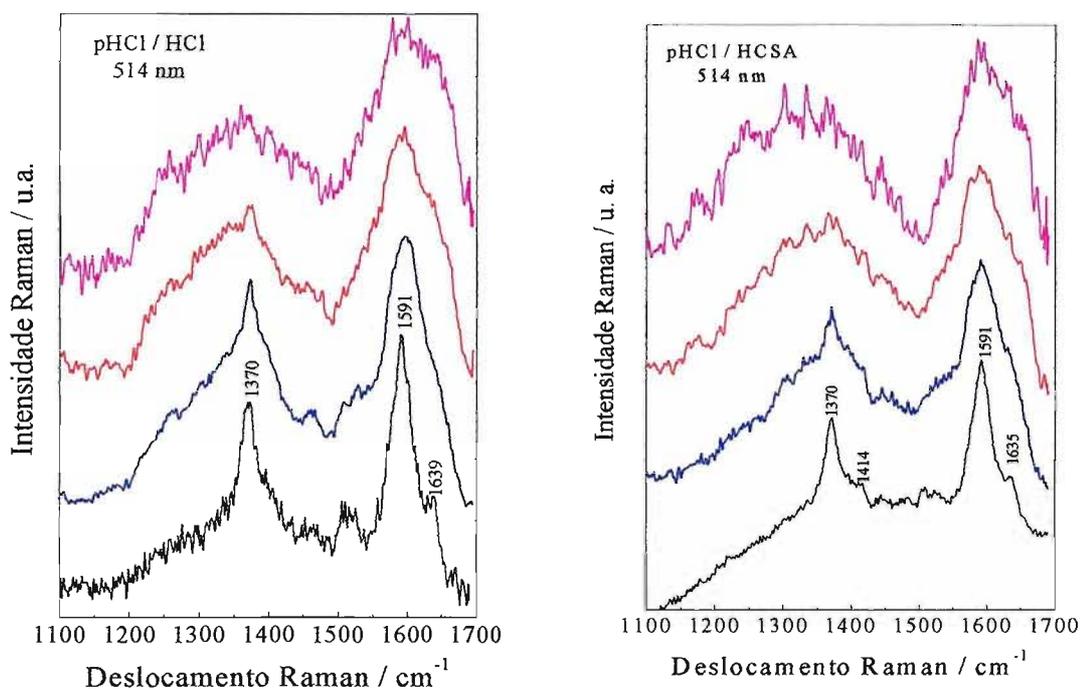


Figura 4.4.5: Espectros Raman *in situ*, em diferentes potenciais: - 0,20V(—), +0,30V (—), +0,50V (—) e +0,70V (—), $\lambda_o=514,5\text{nm}$, eletrodo de Au. Espectros com linha de base corrigida.

4.4.2.2 Espectroscopia Raman utilizando radiação no vermelho (632,8 e 647,1 nm)

A utilização de excitações $\lambda_o=632,8$ e $647,1$ nm privilegia o estudo das estruturas presentes na forma oxidada do polímero, uma vez que é observada a intensificação do sinal como consequência do efeito Raman Ressonante. Nas figuras 4.4.6 e 4.4.7 são mostrados os espectros dos estudos *in situ* dos filmes polimerizados e ciclados em HCl e HCSA utilizando $\lambda_o=632,8\text{nm}$ e $\lambda_o=647,1\text{nm}$, respectivamente. Novamente, as abreviações que aparecem no alto dos gráficos, do tipo pHCl/HCSA, indicam

que o filme foi polimerizado em HCl, e ciclado em HCSA isento do monômero. Em todos os casos a concentração dos ácidos utilizados foi 1M.

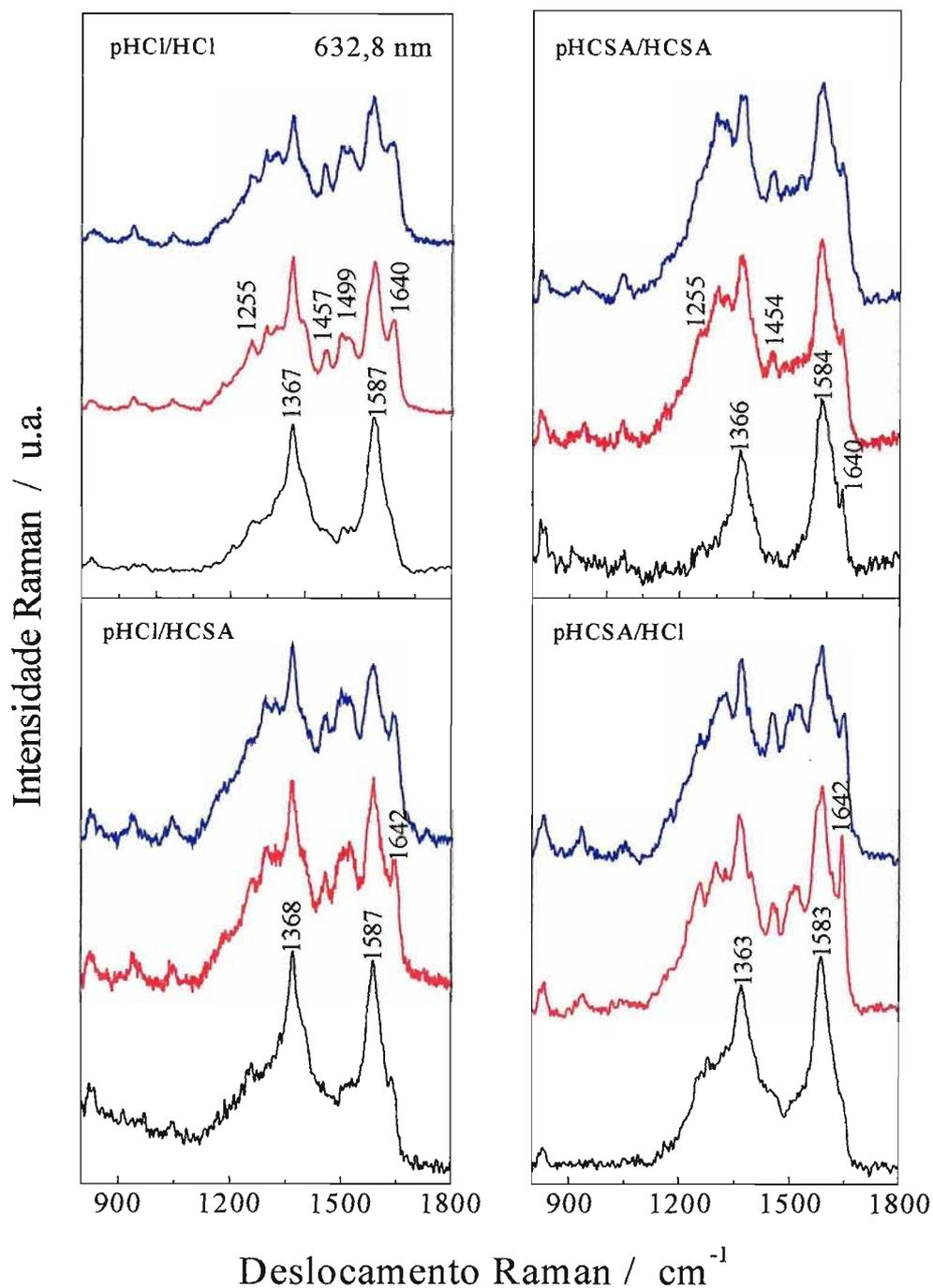


Figura 4.4.6: Espectros Raman "in situ", em diferentes potenciais: -0,20V (—), +0,30V (—) e +0,50V (—), $\lambda_0=632,8$ nm, eletrodo de Au. Espectros com linha de base corrigida.

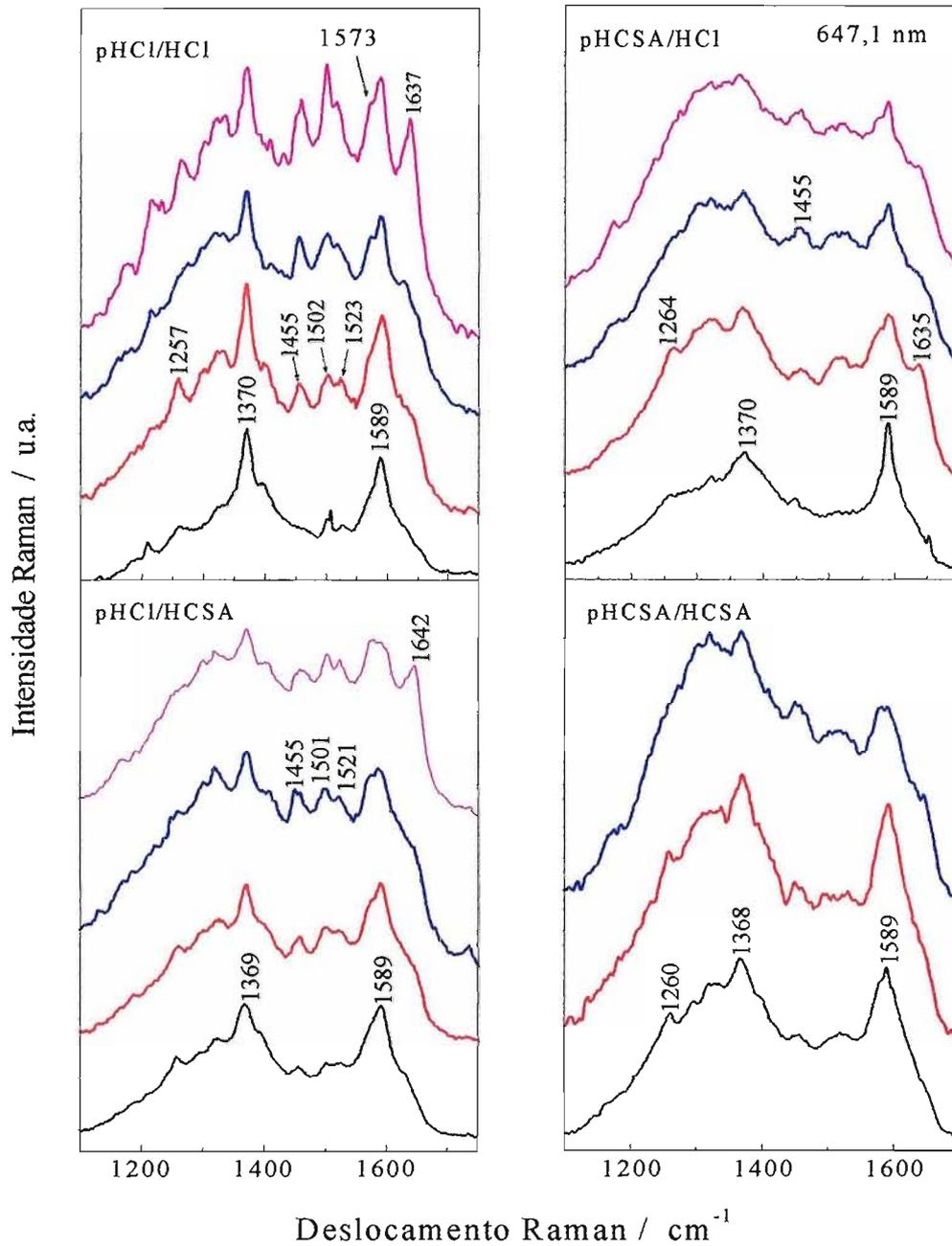
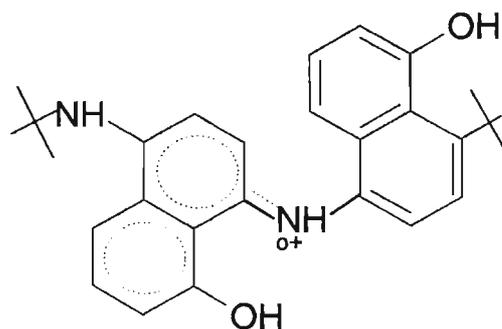


Figura 4.4.7: Espectros Raman “*in situ*”, $\lambda_0=647,1\text{nm}$, com aplicação de potencial $-0,20\text{V}$ (—), $+0,30\text{V}$ (—), $+0,50\text{V}$ (—) e $+0,70\text{V}$ (—), eletrodo de Au, $v=10\text{ mV s}^{-1}$. Espectros com linha de base corrigida.

Os espectros dos filmes no estado reduzido são, novamente, marcados pela presença das duas bandas intensas em aproximadamente 1370 e 1587 cm^{-1} , já discutidas na seção anterior.

Em +0,30V ocorre o aparecimento de bandas cujas definições variam de acordo com o eletrólito presente no meio de polimerização e estudo do filme. A região compreendida entre 1300 e 1350 cm^{-1} apresenta a formação de bandas, hora bem definidas, como no caso dos filmes estudados em $\lambda_0=632,8$ nm (figura 4.4.6, filmes: pHCl/HCl e pHCSA/HCl), hora como um ombro largo, como no estudo em $\lambda_0=647,1$ nm na presença de HCSA (figura 4.4.7 filmes: pHCSA/HCl, pHCl/HCSA). Várias referências atribuem as bandas formadas nesta região à espécies semioxidadas contendo nitrogênio e carregadas positivamente, formadas pelo início do processo de oxidação do filme (estrutura mostrada no esquema 4.4.1). Na polianilina as bandas formadas em torno de 1334 a 1320 cm^{-1} são associadas ao cátion radical $\text{C}-\text{N}^{\text{o}+}$ [122, 126, 127].

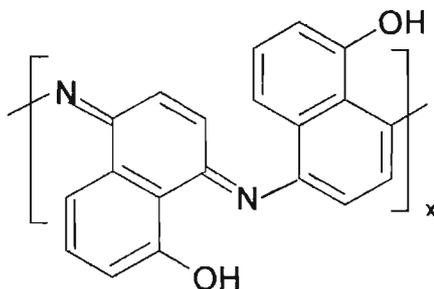


Esquema 4.4.1: Seguimento do poli(5-NH₂ 1-NAP) onde é mostrada a estrutura intermediária entre as formas reduzida e a oxidada do polímero.

As bandas que aparecem na região de 1450-1550 cm^{-1} são relacionadas à formação de espécies oxidadas. Novamente, a ocorrência destas bandas é dependente do ácido presente no meio de estudo. Nos filmes polimerizados e ciclados em HCl (pHCl/HCl) (figura 4.4.6) elas são bem definidas e tem uma boa relação sinal/ruído; nos filmes pHCSA/HCl e pHCl/HCSA a definição ainda é razoável, mas no caso pHCSA/HCSA elas

praticamente não se formam, quando em +0,30V (figura 4.4.7). De maneira geral, as bandas nesta região estão relacionadas a modos vibracionais “*stretching*” das ligações C=C e C=N e ao “*bending*” da ligação N–H sendo, porém, relativamente, complicado atribuí-las [78,79]. No filme pHCl/HCl (figura 4.4.7) elas aparecem em 1455, 1502 e 1523 cm^{-1} . A banda em 1455 cm^{-1} é atribuída ao “*stretching*” da ligação C=C [122]. As bandas em 1502 e 1523 cm^{-1} são atribuídas, por comparação à polianilina, que na forma oxidada apresenta bandas em 1492 e 1517 cm^{-1} , ao modo vibracional “*stretching*” da ligação C=N [126] e ao “*bending*” da ligação N-H [126, 128], respectivamente.

O aumento do potencial para +0,50 e +0,70V continua causando mudanças nos espectros. Além do aumento da intensidade relativa das bandas da região entre 1450-1550 cm^{-1} , a banda em, aproximadamente, 1589 cm^{-1} se alarga formando um pequeno ombro em 1573 cm^{-1} . A formação deste ombro esta associada à presença de estruturas naftalênicas oxidadas, mais especificamente ao modo “*stretching*” das ligações C=C presentes na estrutura quinônica.



Esquema 4.4.2: Seguimento do poli(5-NH₂ 1-NAP) onde é mostrada a estrutura naftalênica oxidada.

A banda que aparece em aproximadamente 1640 cm^{-1} pode ser observada em todas as situações estudadas. Utilizando a radiação em $\lambda_0=632,8\text{nm}$ ela aparece nos espectros de todos os filmes apresentando intensidade relativa que depende do estado de oxidação da amostra e do

ácido presente no meio de estudos. No estudo em $\lambda_o=647,1\text{nm}$ (figura 4.4.7) ela aparece como um pequeno ombro no estádio reduzido (-0,20V) tendendo a uma forma mais definida com o aumento de potencial. A atribuição desta banda é, realmente, motivo de grande controvérsia.

Além deste trabalho, um único grupo, conduzido por Pham [67], realizou estudos Raman (utilizando radiação em $\lambda_o=457,9\text{nm}$) com o poli(5-NH₂ 1-NAP). Na publicação em questão [67] é relatado o aparecimento de uma pequena banda em 1639 cm⁻¹ (com o filme no estado oxidado) que é atribuída ao “*stretching*” da ligação C=N, em analogia ao comportamento encontrado na polianilina. Alguns fatores, entretanto, indicam que esta talvez não seja a melhor atribuição. Primeiramente, a frequência em 1639 cm⁻¹ parece muito alta para ser atribuída a modos vibracionais relacionados com a ligação C=N. Na polianilina as bandas relacionadas à estes modos vibracionais localizam-se na região entre 1450-1500 cm⁻¹. Outro ponto a ser destacado é que na maioria das vezes esta banda já aparece em potenciais nos quais o polímero encontra-se na forma reduzida (-0,20V), o que leva a crer que o seguimento responsável pelo aparecimento desta banda seja formado já durante a polimerização do filme.

A série de espectros com excitação em $\lambda_o=641,7\text{nm}$, mostrada na figura 4.4.7, é apenas uma parte do comportamento que foi observado para o poli(5-NH₂ 1-NAP). Durante a realização dos experimentos, áreas que visualmente aparentavam ser iguais apresentavam comportamento espectroscópico diferente. Neste ponto é de imprescindível importância chamar a atenção do leitor para o fato de que os experimentos Raman “*in situ*” foram realizados com o auxílio de um microscópio óptico que permitiu a obtenção de espectros em diferentes pontos da mesma amostra com resolução espacial de 2 μm^2 . Desta maneira foi possível realizar um “mapeamento” do filme, obtendo espectros em distintos pontos da mesma amostra. Na figura 4.4.8 são mostrados os espectros do chamado “segundo comportamento” encontrado nos filmes de poli(5-NH₂ 1-NAP). Novamente é

salientado, que os espectros apresentados nas duas figuras foram obtidos na mesma amostra.

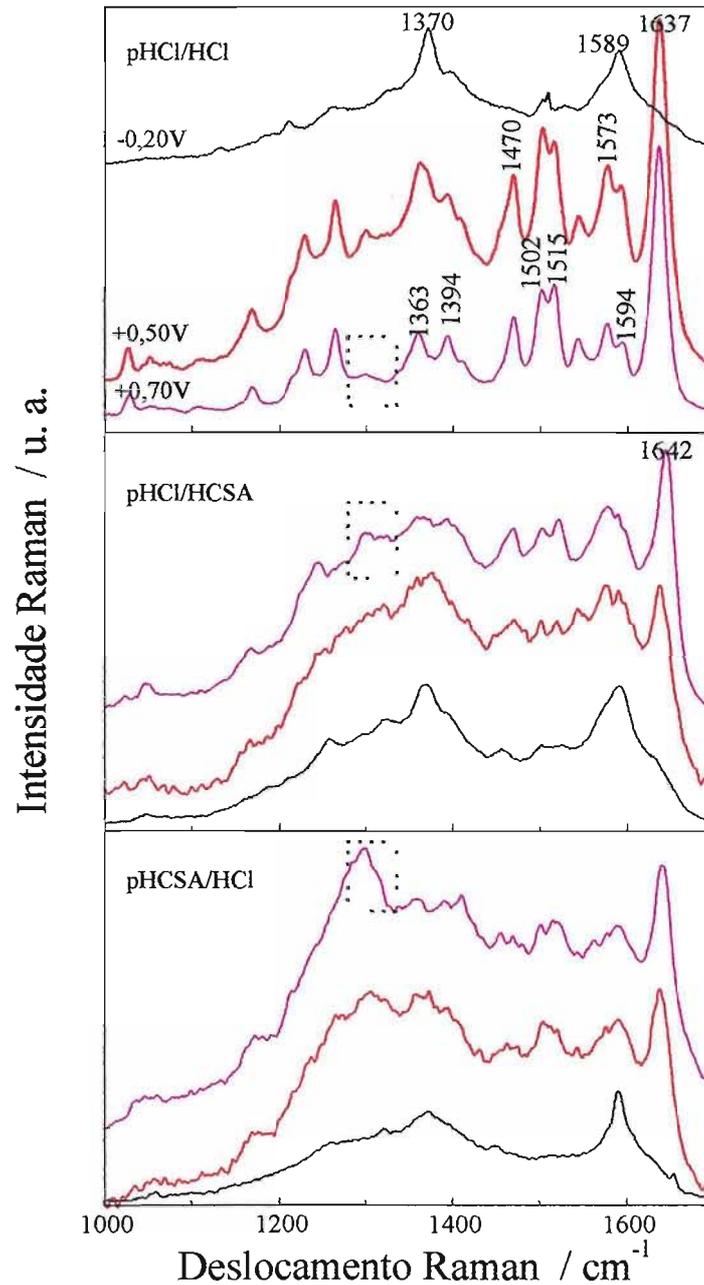


Figura 4.4.8: Espectros Raman "in situ" $\lambda_0=647,1\text{nm}$, com aplicação de potencial $-0,20$ (—), $+0,30$ (—) e $+0,70$ (—). Eletrodo de Au, $\nu=10\text{ mV s}^{-1}$. Espectros com linha de base corrigida.

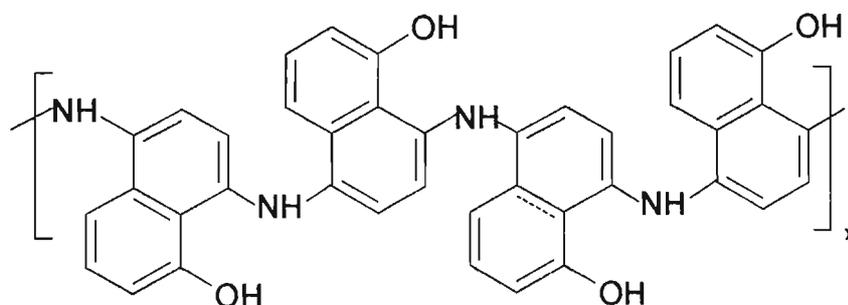
Comparando-se os espectros em +0,50V do filme pHCl/HCl que são apresentados nas figuras 4.4.7 e 4.4.8 podemos observar a grande diferença entre eles. Os espectros da figura 4.4.8 apresentam uma melhor relação sinal/ruído juntamente com o aparecimento e desaparecimento de algumas bandas. A banda em 1370cm^{-1} , aparentemente, cede lugar a duas outras bandas: 1363 e 1394cm^{-1} .

As bandas correspondentes às espécies oxidadas, presentes na região entre 1400 e 1550cm^{-1} , apresentam um ligeiro deslocamento: $1470/1502/1515\text{cm}^{-1}$ e são melhor definidas (na situação anterior, figura 4.4.7, elas apareciam em $1455/1502/1523\text{cm}^{-1}$). O ombro visto anteriormente em 1573cm^{-1} correspondente ao “*stretching*” da ligação C=C, relacionado à forma quinônica do anel (oxidada), passa a apresentar uma banda definida e de intensidade maior que a banda em 1589cm^{-1} , que se desloca para 1594cm^{-1} . Finalizando, a banda em, aproximadamente, 1640cm^{-1} , apresenta um surpreendente aumento na intensidade, tornando-se a banda de mais intensa dos espectros. Ainda se pode observar que concomitantemente com a intensificação do sinal correspondente às espécies oxidadas, ocorre o desaparecimento das bandas localizadas entre $1300-1350\text{cm}^{-1}$, relacionadas aos cátions radicalares C-N^{o+}, espécies intermediárias entre os estados reduzido e oxidado.

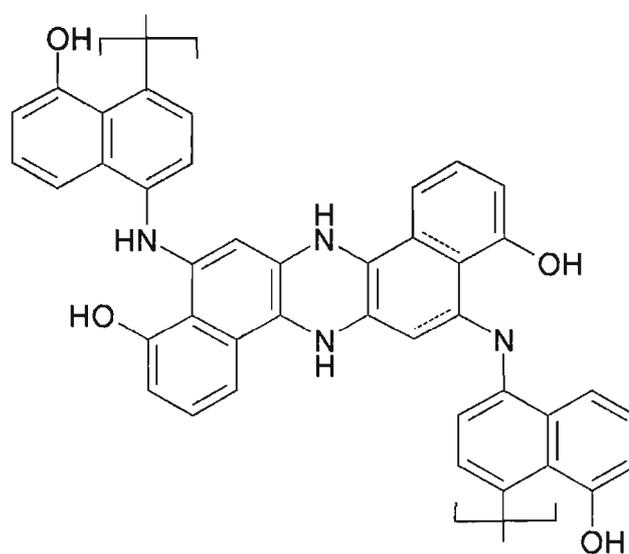
Se compararmos com comportamento dos outros filmes, veremos que o pHCl/HCSA e o pHCSA/HCl também apresentam a mesma tendência, porém, numa intensidade menor. Ainda com relação aos filmes pHCl/HCSA e pHCSA/HCl um ponto deve ser ressaltado: diferentemente do que ocorre com o pHCl/HCl não existe o desaparecimento das bandas correspondentes às espécies C-N^{o+}, pelo contrário, existe um considerável aumento da intensidade relativa destas bandas. No filme pHCSA/HCSA, este comportamento paralelo não foi encontrado.

Diante destes resultados, é proposto que a eletropolimerização do poli(5-NH₂ 1-NAP) resulta em filmes com áreas de composição química diferentes, apresentando comportamento espectroscópico distinto mediante variação do estado de oxidação do filme. Como já discutido na seção 4.1, a

polimerização do 5-NH₂ 1-NAP ocorre **preferencialmente** através do acoplamento na posição *pára* do anel naftalênico com relação ao substituinte NH₂. Apesar desta via ser preferencial, a acoplagem na posição *orto* com relação ao mesmo substituinte também pode acontecer apesar de, obviamente, ocorrer numa menor proporção. A polimerização na posição *orto* do anel naftalênico resultaria em uma estrutura com a presença de anéis heterocíclicos, como mostrada no esquema 4.4.3.



Estrutura tipo "polianilina"



Estrutura tipo ladder

Esquema 4.4.3: Estruturas do poli(5-NH₂ 1-NAP) decorrentes de diferentes acoplamentos. Estrutura do tipo *polianilina* resultado do acoplamento em *pára*, e estrutura do tipo *ladder* resultante da acoplagem em *orto* [129].

A presença da estrutura que, em analogia às estruturas heterocíclicas com átomos de nitrogênio encontradas na literatura, é conhecida como *ladder*, pode explicar a banda em 1640 cm^{-1} que estaria relacionada a modos vibracionais associados ao anel heterocíclico. Estudos utilizando Espectroscopia Raman encontrados na literatura envolvendo azocompostos [130, 131], que são compostos que possuem anéis cíclicos heterogêneos contendo átomos de nitrogênio, apontaram a presença de uma banda em 1642 cm^{-1} , atribuída a modos vibracionais associados às ligações C–N–C do anel heterocíclico.

Outra evidência da presença desta estrutura *ladder* será apresentada durante a discussão dos resultados com espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X que será mostrada logo em seguida.

4.4.2.3 Espectroscopia Raman utilizando radiação no Infravermelho Próximo (1064 nm)

Os espectros resultantes da oxidação do poli(5-NH₂ 1-NAP) obtidos no estudo Raman “*in situ*” com radiação em $\lambda_0=1064\text{ nm}$, não apresentaram mudanças relevantes com a variação do potencial. Neste ponto é interessante lembrar que não existe transição eletrônica do polímero próxima ao comprimento de onda da radiação excitante $\lambda_0=1064\text{ nm}$ e, nesta situação, não é possível contar com a intensificação do sinal Raman Ressonante.

O fato dos espectros nesta excitação não apresentarem grandes variações com a mudança do estado de oxidação do filme é uma importante evidência do baixo grau de dopagem do filme. Este baixo nível de dopagem do filme estaria de acordo com os resultados observados por Oyama e cols. [45] que observaram uma condutividade para o poli(5-NH₂ 1-NAP) da ordem de 10^{-7} S cm^{-1} para o filme dopado, valor medido em condições “*ex situ*”. Um outro ponto importante é que neste estudo são observadas bandas que até

então não podiam ser vistas. A figura 4.4.9 mostra os espectros do filme polimerizado e ciclado em HCl em diferentes potenciais. A figura 4.4.10 apresenta os espectros dos outros filmes (polimerizados e ciclados em HCl e HCSA) no estado oxidado.

Nos espectros pode ser visto que ocorre o aparecimento da banda com forte intensidade em 1176cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional “*bending*” da ligação C–H [120] e a intensificação da banda em 1620cm^{-1} atribuída ao “*stretching*” da ligação C–C dos anéis naftalênicos.

Na figura 4.4.10 são mostrados os espectros dos demais filmes no potencial $+0,30\text{V}$. Pode-se observar as pequenas alterações entre eles são decorrentes de variação da intensidade relativa de algumas. A banda que aparece em 1046cm^{-1} , nos espectros (b) e (c) e está marcada com um sinal *, é decorrente da presença do ácido canforsufônico no meio de estudos.

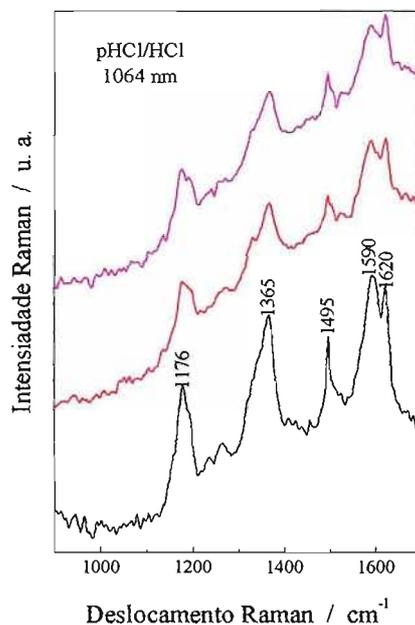


Figura 4.4.9: Espectros Raman “*in situ*” em 1064nm , com aplicação de potencial $-0,20$ (—), $+0,30$ (---) e $+0,70$ (—).

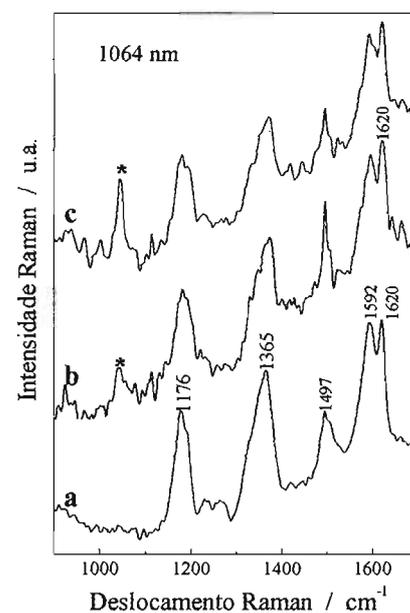


Figura 4.4.10: Espectros Raman “*in situ*” em 1064nm com aplicação de $+0,30\text{V}$ nos filmes: (a) pHCSA/HCl, (b)pHCSA/HCSA, (c) pHCl/HCSA.

4.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X - XPS

4.5.1 Introdução

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) pode ser usada na identificação de elementos de uma amostra e possibilita relacionar a intensidade do pico com a concentração do elemento. Sua característica mais relevante é que ela permite obter informações a respeito da natureza das ligações químicas realizadas do átomo, através do estudo de deslocamentos de energia de ligação (da ordem de eV) que são dependentes do meio em que o átomo se encontra.

Nos estudos com polímeros, a técnica XPS é considerada complementar aos estudos espectroscópicos de IR e Raman e mostra-se como uma ferramenta poderosa no estudo e caracterização de superfícies,

pois permite identificar grupos funcionalizados ligados ao átomo de carbono [89].

Pham e cols, que estudaram o poli(5-NH₂ 1-NAP) utilizando XPS, observaram um pico de energia de ligação intenso em 284,9eV correspondente ao C1s atribuído ao carbono aromático/alifático acoplado à carbonos do mesmo tipo e um segundo pico, menos intenso, em 286,4eV atribuído a átomos de carbono ligados a átomos de oxigênio ou nitrogênio (C–O e C–N ou C=N). A ausência de pico em 288eV confirma a inexistência da formação de quinonas (C=O), indicando que o grupamento –OH não é afetado pela polimerização [45, 71].

Neste trabalho, o estudo utilizando a espectroscopia de XPS foi focado exclusivamente no átomo de nitrogênio em razão de dois fatores: inicialmente porque, como já foi descrito anteriormente, já existe na literatura uma boa caracterização dos demais elementos do poli(5-NH₂ 1-NAP) utilizando esta técnica e, em segundo lugar, porque o átomo de nitrogênio é o principal elemento que pode fornecer maiores informações a respeito da estrutura do polímero e da possibilidade da coexistência das duas estruturas descritas nos estudos de Espectroscopia Raman.

4.5.2 XPS do Poli(5-NH₂ 1-NAP)

Foram estudados os filmes eletropolimerizados em HCl e HCSA nos estados oxidado e reduzido. As amostras no estado reduzido foram preparadas pela imposição de um potencial em –0,20V e, no estado oxidado, pela aplicação de um potencial em +0,50V; os potenciais foram aplicados até que a corrente apresentasse um valor constante. Maiores detalhes da preparação das amostras são apresentados na seção experimental 3.2.2 deste trabalho.

Na figura 4.5.1 são mostrados os espectros completos dos filmes formados em HCSA e HCl. Nos espectros largos podem ser vistos os picos correspondentes aos átomos comuns a todos os filmes: oxigênio, carbono, nitrogênio. O elemento cloro aparece no filme polimerizado em HCl e o de enxofre no filme estudado em HCSA. O sinal correspondente ao elemento ouro aparece nos espectros em função do eletrodo utilizado e o hidrogênio não aparece, pois não pode ser estudado por esta técnica.

Como já discutido anteriormente, o átomo de nitrogênio será o alvo principal deste estudo. O estudo do átomo de carbono que, teoricamente, poderia fornecer interessantes informações a respeito do estado de oxidação do filme foi descartado porque os picos correspondentes as formas C–N e C=N aparecem na mesma região 285,7eV e C–N⁺ e C=N⁺ em 287,8 eV [132].

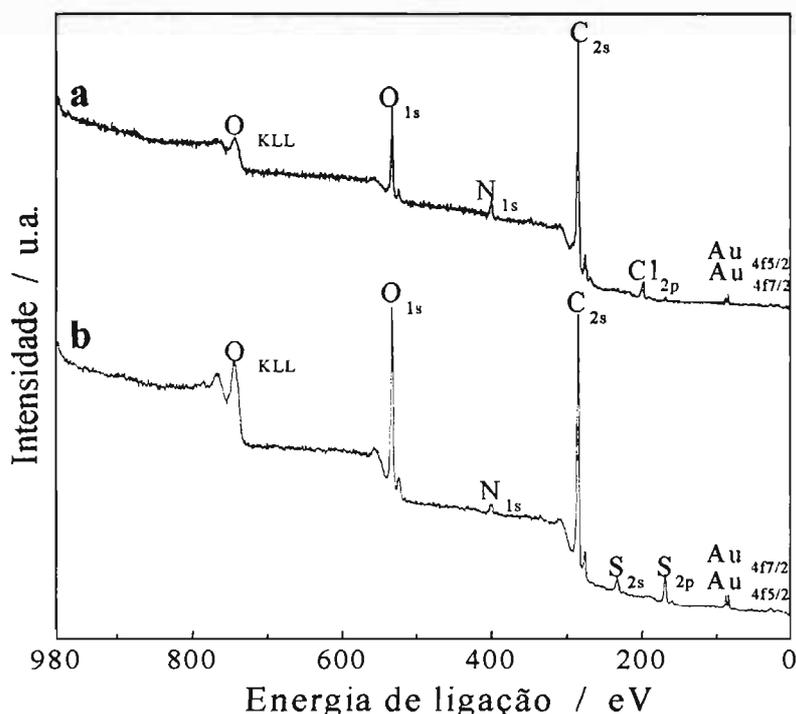


Figura 4.5.1: Espectro largo dos filmes em (a): filme polimerizado em HCl, no estado oxidado; em (b): filme polimerizado em HCSA no estado reduzido.

Na figura 4.5.2 são mostrados os espectros da região correspondente aos picos de energia do N1s, dos filmes nos estados reduzido (em HCl (a); em HCSA (c)) e oxidado (em HCl(b), em HCSA(d)). A linha pontilhada corresponde aos resultados obtidos experimentalmente e a linha cheia corresponde às curvas obtidas através da deconvolução dos picos experimentais utilizando o mesmo modelo de *fitting* para todos os casos.

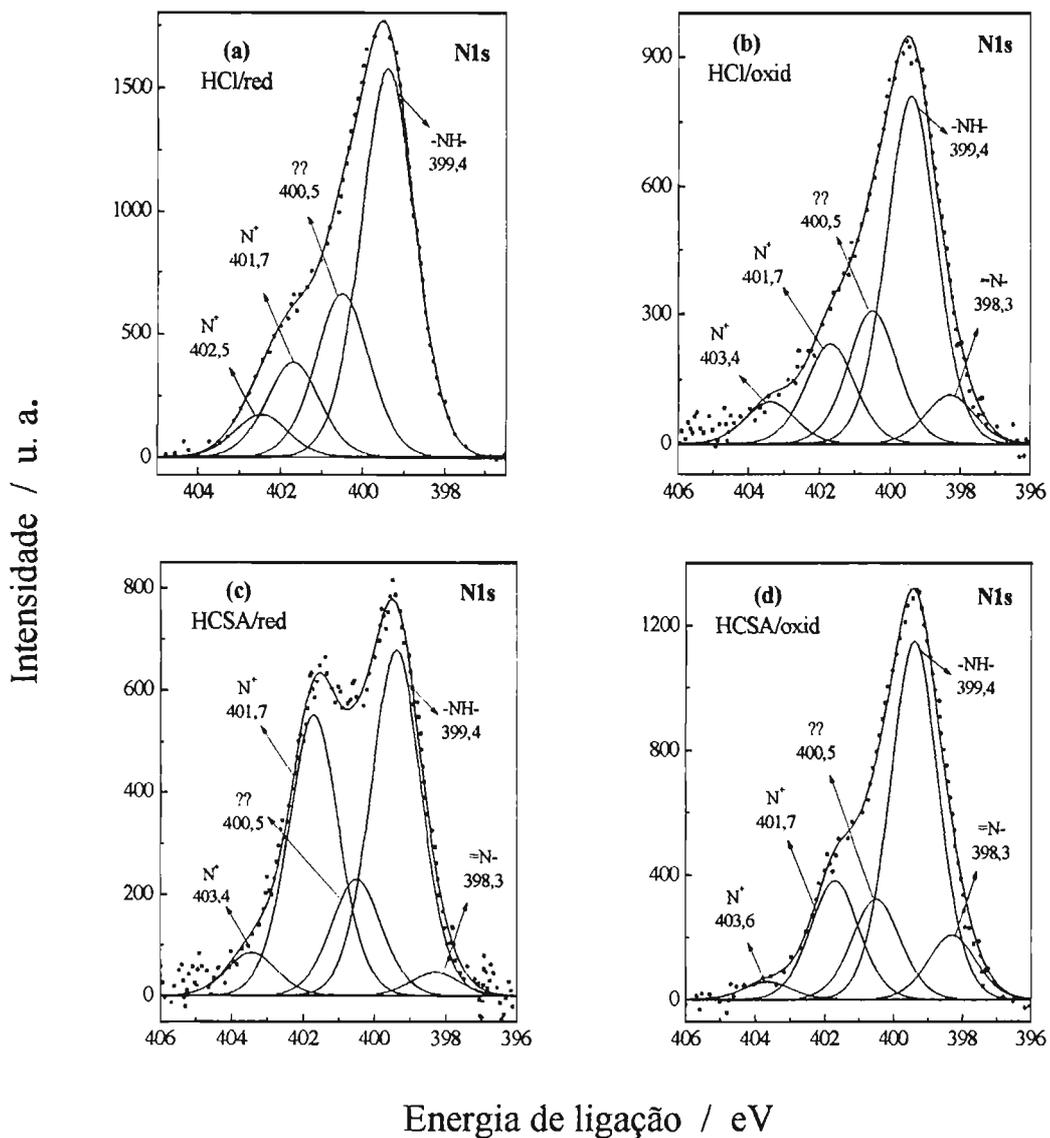


Figura 4.5.2: Espectros XPS N1s dos filmes nos estados reduzido em HCl (a), em HCSA (c); e oxidado em HCl(b) e em HCSA(d).

Diferentemente do que ocorre com o C1s, no espectro do N1s a posição dos picos é altamente afetada pelo estado de oxidação do polímero [133]. Apesar de apresentarem energias de ligação na mesma posição, a intensidade dos picos varia de acordo com o ácido utilizado na formação do filme.

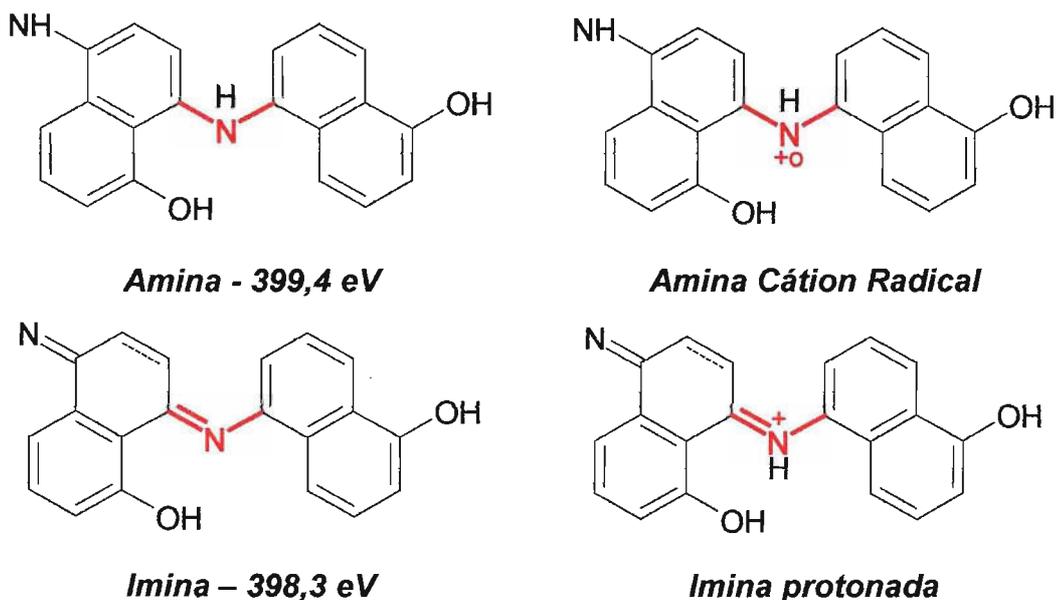
Tabela 4.5.1: Porcentagem relativa de cada pico no estudo do N1s.

Posição (eV) / Espécie	HCl RED (%)	<u>HCl</u> OXID (%)	HCSA RED (%)	<u>HCSA</u> OXID (%)
398,3 (=N-)	0	7	3	10
399,4 (-NH-)	56	52	43	54
400,5 (??)	24	20	14	15
401,7 (N ⁺)	14	15	35	18
402,4 (N ⁺)	6			
403,7		6	5	3

Na tabela 4.5.1 são mostradas as porcentagens relativas, correspondentes aos filmes polimerizados em HCSA e HCl nos estados reduzido e oxidado. No estado reduzido, o nível N1s do nitrogênio apresenta energia de ligação de 399,4 eV, valor que está de acordo com o observado para o nitrogênio na forma amina (-NH-) em compostos como, por exemplo, a polianilina [132, 134, 135]. A amina (-NH-) é a espécie predominante em ambos os filmes no estado reduzido e aparece praticamente nas mesmas proporções: 56% no filme polimerizado em HCl e 54% no filme em HCSA. Nos dois filmes os, aproximadamente, 45% restantes estão divididos em picos em região de alta energia: 402,5 e 401,7 eV, no filme polimerizado em HCl, e 403,4 e 401,7 eV no filme polimerizado em HCSA. Estes picos com altas energias de ligação são associados à presença nitrogênio carregado positivamente: N⁺, sendo relativamente difícil realizar com exatidão suas atribuições [132, 136]. A porcentagem de nitrogênio carregado positivamente é consideravelmente maior no estudo em HCSA, pelo fato que o ácido canforsulfônico não apresenta a mesma volatilidade que o ácido clorídrico e

diferentemente deste, o HCSA continua na superfície da amostra, mesmo após passar pelo sistema de vácuo, favorecendo o aparecimento de espécies N^+ [137].

A atribuição do pico em 400,5 eV é cercada por divergências e alguns autores o atribuem ao nitrogênio na forma protonada [136].



Esquema 4.5.1: Principais grupos contendo N nas estruturas estudadas.

No estado oxidado, o potencial de +0,50V imposto às amostras resulta na formação de sítios imina, mas este potencial não é suficiente para a oxidação total da amostra, fato que pode ser comprovado pela considerável proporção de sítios na forma amina presente nos filmes.

O aumento da basicidade do átomo de nitrogênio induz a um deslocamento para valores menores de energia de ligação do nível N1s, e o pico correspondente à espécie imina ($=N-$) desloca-se para 398,3 eV [134, 135]. Neste valor de potencial era esperada a oxidação de 50% da amostra, entretanto é observado uma pequena proporção de grupamentos imina e, novamente, uma grande quantidade de espécies de nitrogênio carregado positivamente N^+ .

Na tentativa de diminuir a influência da protonação e reduzir a participação de espécies carregadas positivamente, foram realizados experimentos onde se procurou diminuir ao máximo a possibilidade de protonação dos filmes. Para tanto foram tomadas algumas providências durante a preparação dos filmes. No estado reduzido, após a aplicação do potencial (-0,20V), os filmes foram ligeiramente lavados com água destilada e logo em seguida colocados em um dessecador. As amostras no estado oxidado sofreram um processo de desprotonação com NaOH. Os filmes foram oxidados pela imposição do potencial em +0,50V e após serem retirados da solução contendo o ácido (HCl ou HCSA) os filmes foram mergulhados em uma solução de NaOH 2M por, aproximadamente, 10 minutos e lavados rapidamente com água destilada. Esta rápida lavagem no final tornou-se necessária, pois o excesso de NaOH cria uma camada branca na superfície causando problemas na realização dos experimentos.

Na figura 4.5.3 são mostrados os espectros e na tabela 4.5.2 são mostradas as porcentagens de cada pico dos filmes preparados de acordo com o procedimento acima descrito.

Tabela 4.5.2: Porcentagem relativa de cada pico no estudo do N1s, após processo de desprotonação.

Posição eV / Espécie	HCl RED (%)	HCl OXID (%)	HCSA RED (%)	HCSA OXID (%)
398,2 (=N-)	6	43	4	42
399,4 (-NH-)	74	39	58	43
400,5 (??)	12	14	14	13
401,6 (N ⁺)	8	4		
402,1 (N ⁺)			24	2

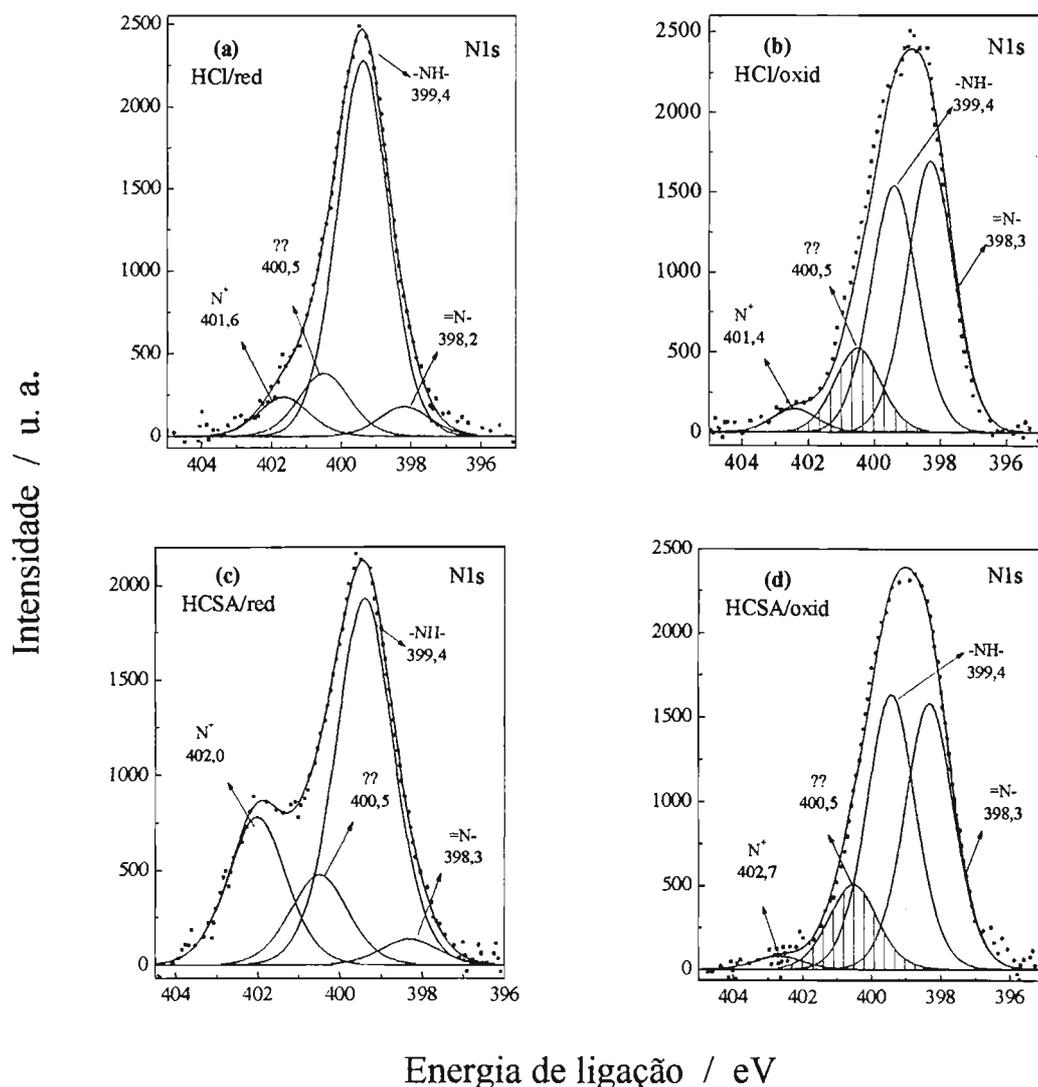


Figura 4.5.3: Espectros XPS N1s dos filmes nos estados reduzido (em HCl: (a); em HCSA (c)) e oxidado (em HCl(b), em HCSA(d)).

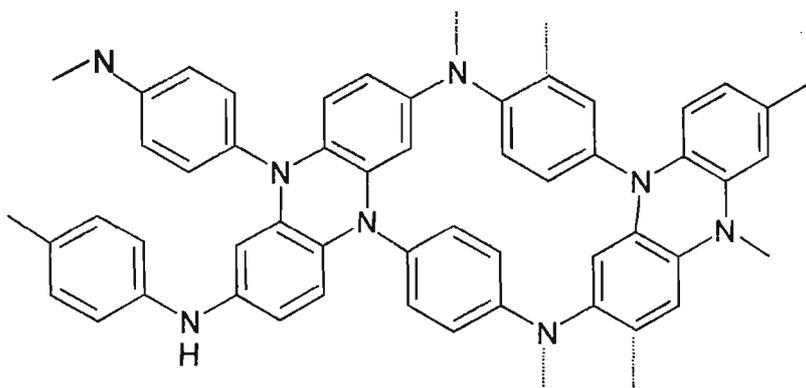
No estado reduzido, a lavagem dos filmes reduziu a porcentagem das espécies protonadas, principalmente no estudo em HCl. Em HCSA a proporção ainda continuou um pouco alta em função da problemática envolvendo o ácido canforsulfônico.

No estado oxidado onde o procedimento de mergulhar o filme em uma solução de NaOH criou um ambiente extremamente desfavorável à presença da protonação, os resultados são interessantes. As porcentagens de sítios

amina e imina são muito próximas, conforme o esperado para o potencial aplicado.

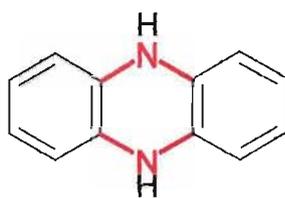
O pico em 400,5eV (com área abaixo da curva em destaque) pode ser, novamente, observado neste estudo; o que leva a crer que ele não deve estar somente associado a espécies protonadas, pois ele continua aparecendo em uma condição experimental extremamente desfavorável para a ocorrência destas espécies e, ainda, mantendo sua intensidade relativa. Com já mencionado, há divergências na atribuição deste pico e alguns autores o associam ao átomo de nitrogênio presente em heteroanéis cíclicos.

Estudos realizados com a polianilina, onde se investigou a formação de ligações cruzadas, mostraram que estas ligações resultam na formação de anéis heterocíclicos contendo átomos de nitrogênio, como mostrado no esquema abaixo. O nitrogênio presente nestes anéis cíclicos leva ao aparecimento de um pico com energia de ligação em torno de 400,0 eV [134].



4.5.2: Formação de segmentos cíclicos na polianilina.

Desta maneira pode-se sugerir que no poli(5-NH₂ 1-NAP) além das estruturas mostradas anteriormente, existe uma outra estrutura onde o átomo de nitrogênio aparece em anéis heterocíclicos, conforme mostrado no esquema 4.5.3. Estes anéis heterocíclicos estariam presentes na estrutura do tipo *ladder*, mostrada no esquema 4.4.3.



Esquema 4.5.3: Nitrogênios em anéis heterocíclicos

O “mapeamento” dos filmes realizados através da Espectroscopia Raman Ressonante, que possibilitou o estudo espectroscópico em diferentes pontos de uma mesma amostra, associado aos resultados de XPS, que permitiram a averiguação das espécies presentes numa ampla porção da superfície da amostra, confirmam a coexistência das estruturas do tipo *ladder* e do tipo *polianilina* no poli(5-NH₂ 1NAP) mostradas no esquema 4.4.3.

4.6 Poli(5-NH₂ 1-NAP) na Construção de Biossensores

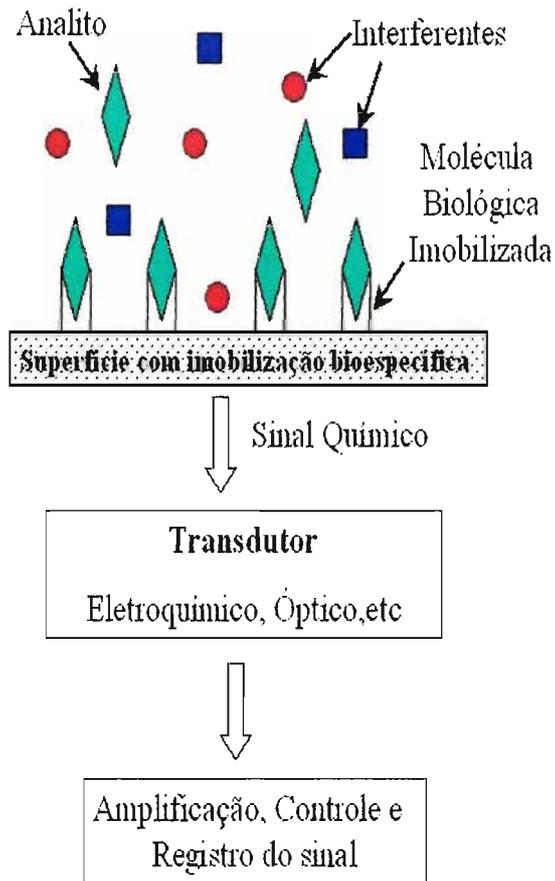
4.6.1 Introdução

Nos últimos anos, um fenomenal desenvolvimento dos biossensores empregados como ferramenta analítica em diferentes áreas como: análises clínicas, monitoramento ambiental, controle de qualidade de produtos industrializados, entre outros, tem sido observado. O estímulo no estudo de sensores e biossensores provém da necessidade do desenvolvimento de sistemas de análises rápidos, baratos, com alta sensibilidade e confiabilidade, que possam ser usados como ferramentas de diagnóstico, controle e monitoramento analítico [138].

4.6.1.1 Aspectos gerais de um biossensor

Os biossensores são construídos através da imobilização de um elemento biológico intimamente ligado a um transdutor, que detecta o analito e transforma o sinal químico, proporcional à concentração deste analito, em uma resposta que pode ser mensurada. Há uma grande diversidade de configurações de biossensores e esta diversidade abrange os elementos de reconhecimento biológico (enzimas, anticorpos, microorganismos, etc...), os transdutores físicos (eletroquímico, óptico, acústico, piezoelétrico, etc...) e a metodologia analítica. Esta gama de configurações confere uma versatilidade aos biossensores, que podem ser genéricos, dando uma indicação da presença de um grupo de contaminantes que tenha algum bioefeito (ex. pesticidas como inibidores de enzimas) ou, ainda, específicos, fazendo vantagem da especificidade de uma biomolécula para uma determinada classe ou composto [17, 139]. O esquema 4.6.1 mostra, de maneira simplificada, o mecanismo de funcionamento de um biossensor.

A escolha do biocomponente (elemento de reconhecimento biológico) e do transdutor depende das propriedades da amostra de interesse e da resposta a ser mensurada. O grau de seletividade e de especificidade do biossensor está diretamente associado ao elemento de reconhecimento biológico [140].



Esquema 4.6.1: Modelo simplificado do funcionamento de um biossensor [139].

4.6.1.2 Transdutores

Uma extensa gama de transdutores físicos pode ser encontrada: eletroquímicos, espectroscópicos, térmicos, piezoelétricos e de tecnologia de onda acústica de superfície. A transdução eletroquímica é o método de detecção mais utilizado, sendo a amperometria e a potenciometria as configurações preferidas por requererem uma instrumentação barata,

simples e muito sensível, podendo trabalhar em uma ampla faixa de concentração [17].

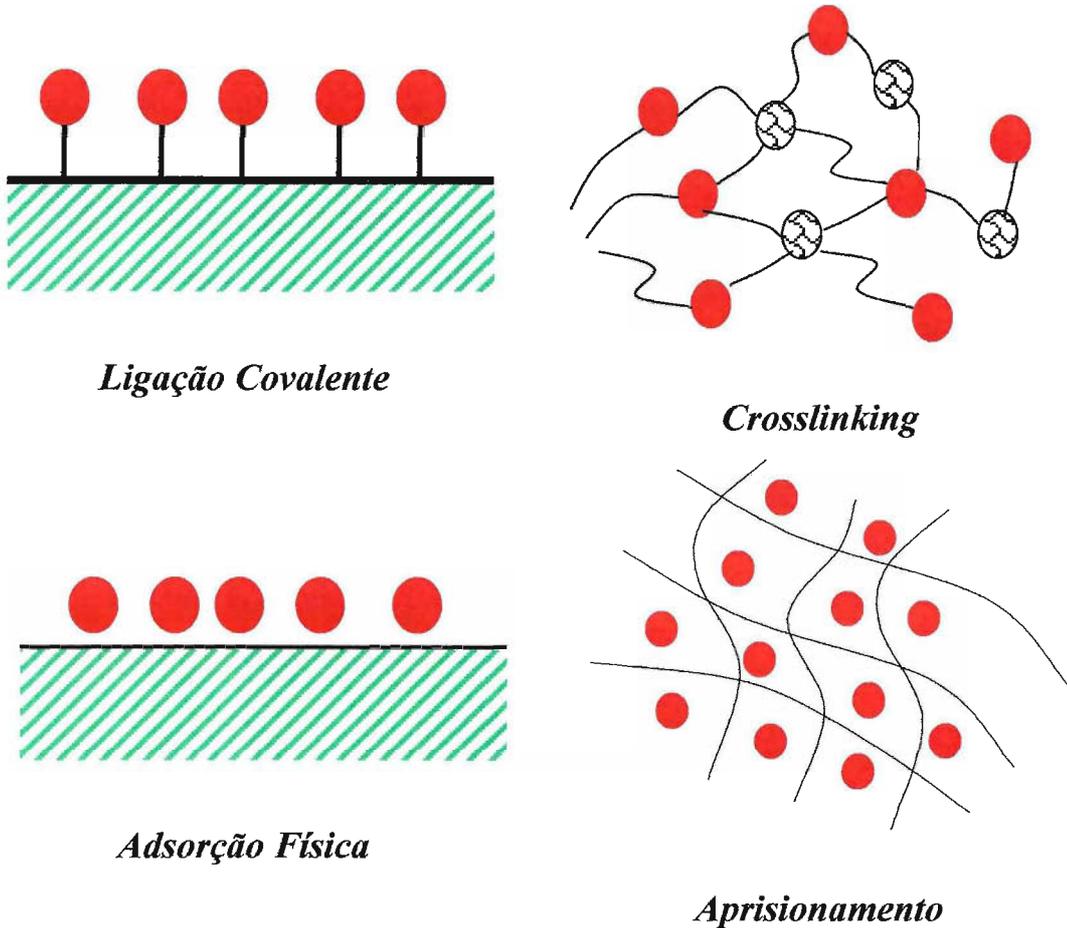
4.6.1.3 Biocomponentes

Biocomponentes ou elementos de reconhecimento biológico podem ser enzimas, bactérias, anticorpos/antígenos, lipossomas, organelas, entre outros. Em um biossensor, o elemento de reconhecimento biológico incorporado possui um alto nível de seletividade, mas é extremamente vulnerável às condições extremas de temperatura, pH e força iônica [17]. Esta vulnerabilidade, entretanto, pode ser significativamente reduzida com a imobilização do biocomponente em uma matriz, conferindo maior robustez ao biossensor [141]. Por outro lado, a mudança de meio, causada pela imobilização, pode resultar em uma diminuição da atividade enzimática. Os biocomponentes podem ser imobilizados sozinhos ou acompanhados de outras proteínas como, por exemplo, a soroalbumina bovina (BSA), diretamente sobre a superfície do transdutor ou em uma membrana polimérica. A atividade do biocomponente imobilizado depende da área superficial, da porosidade, do caráter hidrofílico da matriz e de reações e métodos empregados na imobilização.

4.6.1.4 Imobilização de Biocomponentes

Técnicas de imobilização como adsorção física, *crosslinking*, ligação covalente, aprisionamento, encapsulamento são utilizadas para imobilizar o biocomponente em uma matriz. No esquema 4.6.2 são exemplificados alguns destes métodos de imobilização. O grande desafio em qualquer

método de imobilização é conservar ao máximo a atividade do componente biológico após a sua fixação na matriz.



Esquema 4.6.2: Representação de alguns dos principais métodos de imobilização de enzimas (círculos vermelhos) em matrizes sólidas [142].

A adsorção física é o mais antigo e simples método, não requer modificação química do componente biológico e é possível regenerar a matriz. A desvantagem deste método é a grande susceptibilidade à perda de material adsorvido decorrente de variações de força iônica, pH ou temperatura durante o experimento.

O método aprisionamento da enzima em gel é realizado em condições brandas e pode ser utilizado para a maioria das enzimas. A grande barreira difusional, a possibilidade de perda de enzima pelo seu escoamento no gel e

sua desnaturação, decorrente do ataque por radicais livres, são as principais desvantagens deste método.

Crosslinking, com reagentes multifuncionalizados como glutaraldeído, é considerado um método muito simples onde ligações químicas de natureza covalente são formadas. As desvantagens deste método são o difícil controle da reação de imobilização, a grande quantidade de enzima necessária e a relativa baixa atividade da enzima após a imobilização.

A imobilização através de ligação covalente é um método um pouco mais complicado que os demais, porém apresenta melhores resultados quando, por exemplo, necessita-se de um biossensor com uma geometria miniaturizada e, sob determinadas condições, apresenta maior estabilidade e melhor reprodutibilidade [142].

4.6.2 Filmes Poliméricos na confecção de biossensores

Filmes poliméricos têm sido utilizados em biossensores, pois podem atuar protegendo a superfície do eletrodo, prevenindo que moléculas volumosas como, por exemplo, proteínas e células de amostras biológicas ocasionem a inativação do eletrodo. Outra importante função da camada polimérica provém de suas propriedades permeseletivas, que atuam bloqueando interferentes presentes na maioria das amostras. O bloqueio da atuação dos interferentes é especialmente importante no estudo com amostras biológicas [143,144].

A possibilidade de se trabalhar com filmes muito finos e controlar sua espessura são aspectos que colaboram para a significativa melhoria das propriedades difusionais dos biossensores, uma vez que a resposta do biossensor é controlada pela difusão do substrato através da membrana, quanto mais fina for a membrana, menor será o tempo de resposta do eletrodo [144].

Os filmes poliméricos podem ainda atuar como matriz imobilizadora de biocomponentes e mediadores [145]. De maneira geral a utilização destes filmes em biossensores colabora para a estabilidade da resposta e a biocompatibilidade do sistema.

Os polímeros usados na confecção de biossensores podem ser classificados em polímeros não-condutores, condutores e compósitos. Os polímeros condutores são largamente e, especialmente, estudados, pois além das propriedades acima citadas, eles ainda podem contribuir para a melhoria na transferência eletrônica do biocomponente ao eletrodo. Vários polímeros condutores, tais como: polianilina, polipirrol, politiofenos, entre outros têm sido utilizados na construção de biossensores [145, 146]. Estes polímeros apresentam algumas importantes vantagens: a quantidade de polímero eletrodepositado é facilmente controlada, a eletrodeposição pode ser facilmente delimitada, pois ela só ocorre na superfície eletroativa e é relativamente simples e rápida; problemas com interferentes eletroativos podem ser eliminados, uma vez que a camada do polímero pode também atuar como uma barreira permeseletiva impedindo a passagem destes interferentes.

4.6.3 Utilização do poli(5-NH₂ 1-NAP) na construção de biossensores

Além das excelentes propriedades intrínsecas aos filmes poliméricos, a idéia de utilização do poli(5-NH₂ 1-NAP) na construção de biossensores ocorreu principalmente pela possibilidade da utilização do grupamento -OH livre para a imobilização do componente de reconhecimento biológico. A ligação entre o grupamento -OH com a biomolécula, por exemplo, uma enzima, seria do tipo covalente, o que resultaria numa imobilização bastante eficaz.

4.6.3.1 A escolha do biocomponente: glicose oxidase

A escolha da glicose oxidase (GOx) foi baseada na grande aplicabilidade desta enzima em biossensores usados na detecção de níveis de glicose nas mais diferentes áreas. Em análises clínicas, por exemplo, a detecção e o monitoramento do nível de glicose no sangue humano, em pacientes portadores de *diabetes mellitus*, é um procedimento extremamente importante do qual depende a vida do paciente. A glicose oxidase catalisa a oxidação da β -D-glicose pelo oxigênio molecular, produzindo ácido glucônico e peróxido de hidrogênio.

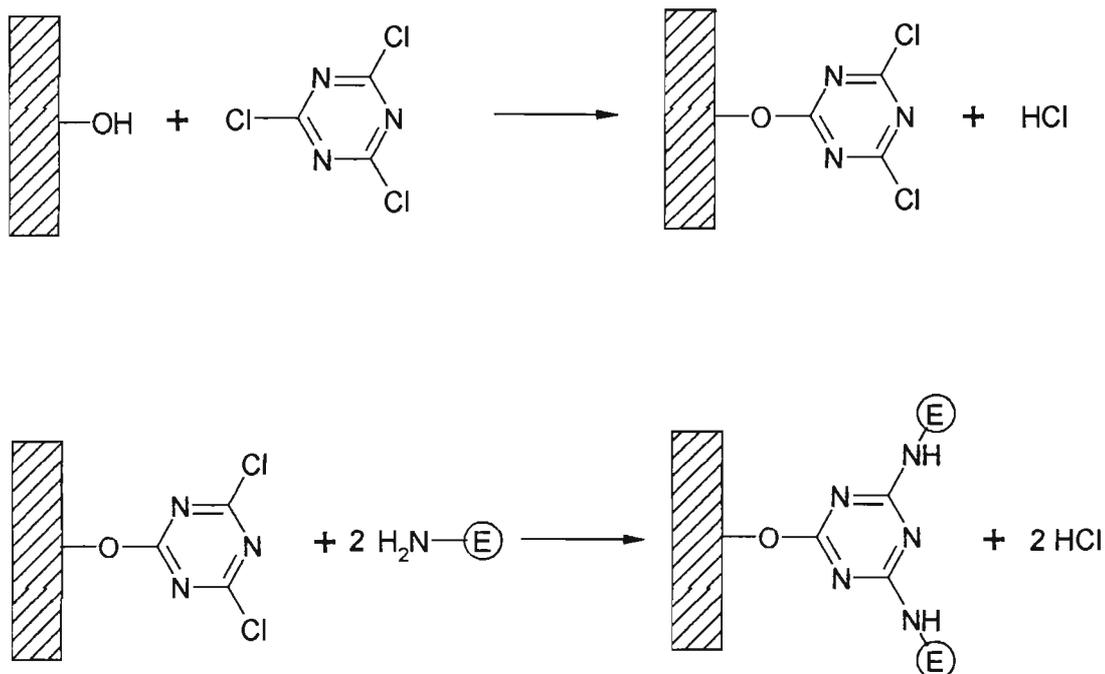


A maioria dos biossensores baseados nesta enzima utiliza a eletroquímica como método transdutor, especificamente, a amperometria aproveitando-se da eletroatividade da H_2O_2 que é oxidada no eletrodo em +0,65V:



Para viabilizar a imobilização da enzima tornou-se necessária a utilização de uma molécula intermediária para fazer a ligação entre o grupamento -OH do polímero e a enzima, uma vez que, não existe afinidade direta entre os mesmos. Este novo componente estaria agindo como um “âncorador” para enzima na matriz polimérica. O cloreto cianúrico é um reagente usualmente empregado como agente ligante para “âncorar” moléculas em eletrodos de grafite, pois se liga ao grupo hidroxil presente na superfície do eletrodo [147], assim o cloreto cianúrico foi usado para realizar

a ligação da enzima ao grupamento –OH presente no polímero. No esquema 4.6.3 é mostrada a reação de “ancoramento” da enzima.



Esquema 4.6.3: Reações no processo de “ancoramento” da glicose oxidase no poli(5-NH₂ 1-NAP).

Os detalhes experimentais da imobilização da enzima, arranjo da célula e dos testes são apresentados na parte experimental deste trabalho. Após a imobilização foram realizados testes onde, após cada adição de alíquota de glicose, foi monitorado amperometricamente a formação de peróxido de hidrogênio. Nas figuras 4.6.1 e 4.6.2 é mostrado o comportamento do sistema a cada adição de uma solução de glicose. Apesar dos resultados não estarem sendo mostrados neste trabalho, um sistema controle, sem a presença do cloreto cianúrico, foi realizado para certificar que a imobilização da enzima ocorreu devido a presença do reagente ancorador.

4.6.3.2 Resposta do biossensor

O biossensor foi preparado depositando poli(5-NH₂ 1-NAP) sobre o eletrodo, agregando o cloreto cianúrico e, posteriormente, a enzima. O biossensor foi testado com adições sucessivas de alíquotas de glicose com concentração de aproximadamente 0,1mM a cada incremento. Na figura 4.6.1 é mostrada a variação da corrente em função do tempo e cada degrau corresponde à adição de uma alíquota de glicose. A detecção das adições de glicose pelo biossensor demonstra que a enzima foi imobilizada com sucesso e que o peróxido de hidrogênio consegue chegar à superfície do eletrodo para ser detectado. Na figura 4.6.2, onde são apresentados os valores da corrente corrigida ($j = \text{corrente lida após cada adição de glicose}$, e $j_0 = \text{corrente observada no início do experimento, antes da adição da glicose}$) pode-se observar que a corrente aumenta linearmente com a adição de glicose até concentrações próximas a 3,5mM e depois tende a um valor constante; este comportamento é típico para mecanismos onde existe a participação de reações enzimáticas.

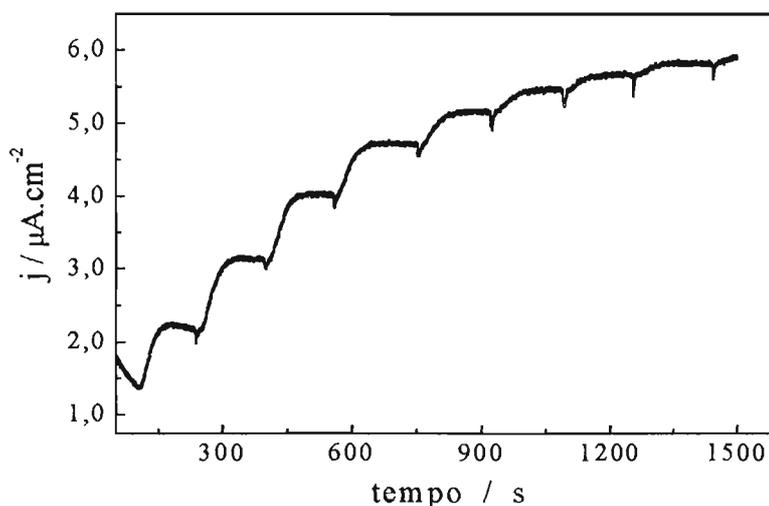


Figura 4.6.1: Resposta do biossensor elaborado com poli(5-NH₂ 1-NAP) após sucessivas adições de glicose 0,1M, em tampão fosfato (pH=7,3; 0,1M), eletrodo de Au, potencial aplicado 0,65V.

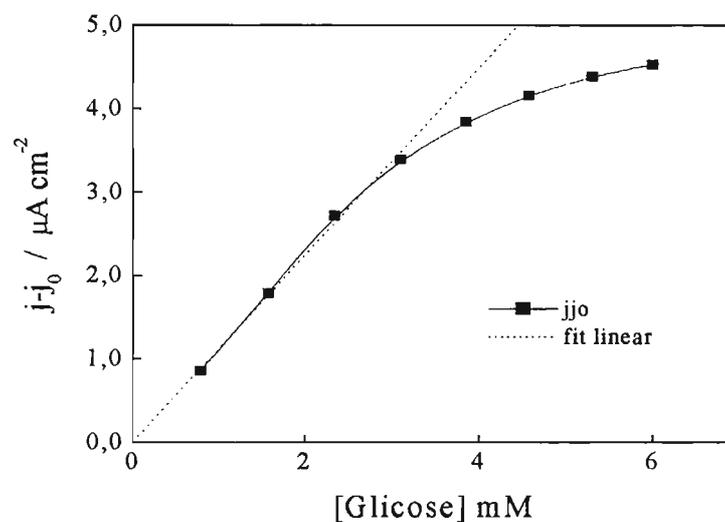


Figura 4.6.2: Resposta do biossensor elaborado com poli(5-NH₂ 1-NAP) em função da concentração de glicose, tampão fosfato (pH=7,3), eletrodo de Au, potencial aplicado 0,65V.

Como dito anteriormente, a imobilização de enzima através de ligação covalente confere maior estabilidade ao sistema e, conseqüentemente, maior durabilidade. Os testes de durabilidade ainda estão sendo realizados e, até o presente momento, o biossensor vêm mantendo um bom desempenho após 6 meses. Estes resultados preliminares mostram que o poli(5-NH₂ 1-NAP) possui considerável potencial para ser usado na construção de biossensores. Obviamente que estudos devem ser realizados no sentido de otimizar suas condições de funcionamento. Estudos como, por exemplo, espessura adequada do poli(5-NH₂ 1-NAP), efeito do potencial aplicado e do pH do meio tamponado, concentração ótima da enzima durante a preparação, determinação da quantidade de enzima imobilizada, entre outros, ainda são parâmetros a serem determinados.

4.6.4 Poli(5-NH₂ 1-NAP) como barreira permeseletiva

Na prática, a determinação de glicose em amostras clínicas “reais” é afetada pela presença de interferentes eletroativos que estão presentes no sangue humano como, por exemplo, ureato (0,50mM), ascorbato(0,50mM), entre outros [143]. Desta maneira, a presença de interferentes durante a detecção do analito é um dos problemas a serem solucionados para o desenvolvimento dos biossensores. Nos biossensores onde o método eletroquímico é usado como transdutor existem algumas possibilidades para barrar a influência destes interferentes: o uso dos chamados mediadores, que são substâncias que atuam como agentes de transferência eletrônica transportando elétrons do centro redox da enzima para a superfície do eletrodo de trabalho, e que conseguem alterar o potencial de redução/oxidação do analito para um potencial onde os interferentes não são eletroativos [145]. Uma outra possibilidade para a diminuição da atuação dos interferentes é a utilização de barreiras permeseletivas, que permitem a chegada do analito à superfície do eletrodo, mas barram a aproximação dos interferentes.

O poli(5-NH₂ 1-NAP), polimerizado em HCl e HCSA, foi testado como barreira ao ácido ascórbico. Para melhor visualização da eficácia das propriedades permeseletivas do filme foram feitos experimentos de detecção do ácido ascórbico usando diretamente o eletrodo de Au e como o mesmo eletrodo recoberto por filmes do poli(5-NH₂ 1-NAP) polimerizados em HCl e HCSA. Os resultados são mostrados nas figuras 4.6.3 e 4.6.4. Pode-se observar que a presença da camada polimérica limita drasticamente a chegada de material à superfície do eletrodo. Comparando os resultados obtidos na presença do filme polimerizado em HCSA com o eletrodo sozinho houve uma redução na corrente de quase 99,9%, demonstrando a eficácia do poli(5-NH₂ 1-NAP) no bloqueio do íon ascorbato nas condições estudadas.

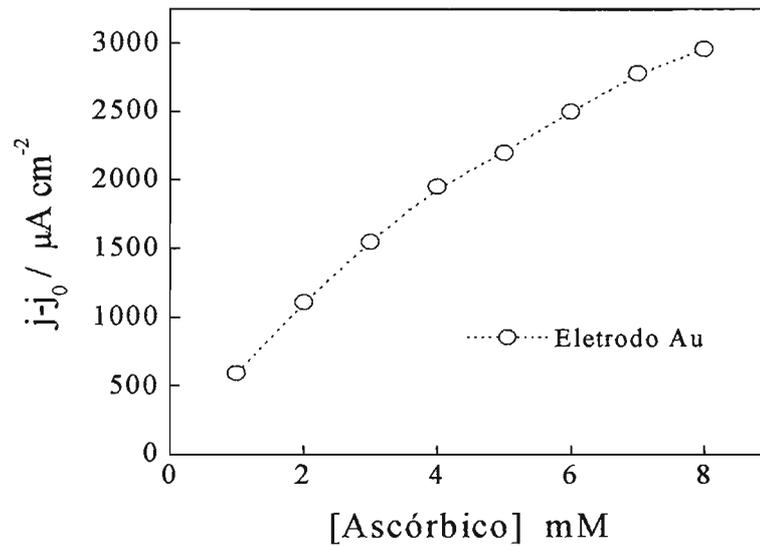


Figura 4.6.3: Resposta da corrente em função adição de alíquotas de ácido ascórbico, eletrodo de Au sem nenhum tipo de revestimento, tampão fosfato (pH=7), potencial aplicado +0,65V.

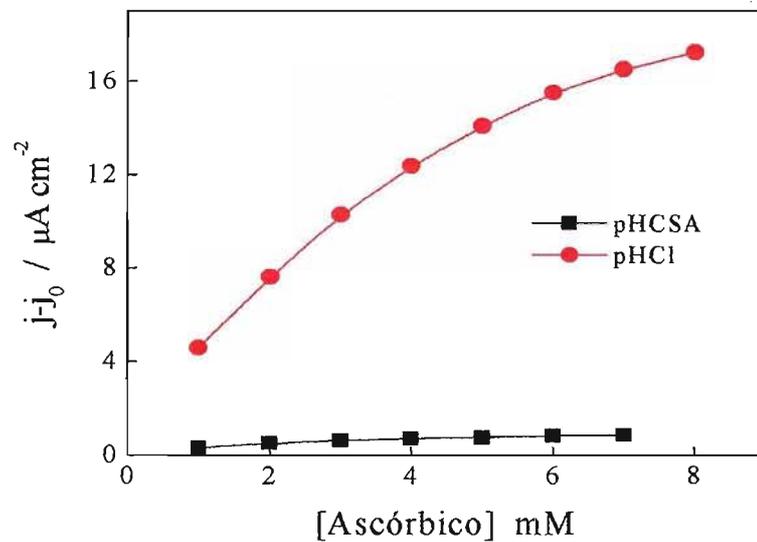


Figura 4.6.4: Resposta da corrente em função adição de alíquotas de ácido ascórbico, com eletrodo de Au revestido com o poli(5-NH₂ 1-NAP) polimerizado em HCSA $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ C cm}^{-2}$ (preto), e HCl $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ C cm}^{-2}$ (vermelho), tampão fosfato (pH=7), potencial aplicado +0,65V.

A permeabilidade dos filmes polimerizados em HCl e HCSA foi calculada com relação ao ácido ascórbico através da razão entre as correntes de detecção de ascorbato com camada polimérica e com o eletrodo sozinho.

$$\text{permeabilidade} = (i_{\text{filme}} / i_{\text{eletrodo}}) \times 100$$

Os valores encontrados foram os seguintes: $0,039\% \pm 0,008$ para o filme polimerizado em HCSA e $0,649\% \pm 0,060$ para o filme polimerizado em HCl. Esta pequena análise permite concluir que o poli(5-NH₂ 1-NAP) apresenta boas propriedades como barreira seletiva, entretanto, se comparamos com alguns resultados da literatura [75] como, por exemplo, o *orto*-diaminobenzeno com permeabilidade de $2,8 \pm 1,7$, ou o *para*-diaminobenzeno com $6,4\% \pm 1,8$ podemos concluir que o poli(5-NH₂ 1-NAP), independente do meio de polimerização apresenta um ótimo desempenho.

A explicação para este bom desempenho pode estar relacionada a vários fatores: a presença do anel naftalênico, que confere maior hidrofobicidade ao filme, o grupamento -OH que contribui causando repulsão aos ânions e o volume relativamente grande do ânion ascorbato que encontra dificuldades para entrar na malha polimérica. Comparando o resultado obtido para os filmes polimerizados em HCSA e HCl podemos concluir que a morfologia dos filmes também parece exercer grande influência nas propriedades permeseletivas do poli(5-NH₂ 1-NAP). Este comportamento deve-se ao fato que os filmes polimerizados em HCSA apresentam uma morfologia mais compacta e fechada, o que dificulta ainda mais a entrada do íon ascorbato resultando numa barreira mais eficiente. O filme polimerizado em HCl, também apresenta bons resultados, porém, em virtude da morfologia menos compacta e mais volumosa, ele barra com menos eficiência a difusão do ascorbato.

5. CONCLUSÃO

Filmes do poli(5-NH₂ 1-NAP) foram eletropolimerizados na presença de diferentes ácidos e foi verificado que a estrutura formada está diretamente associada ao ânion presente no eletrólito. Filmes formados na presença de ânions volumosos e hidrofóbicos, como o íon canfornulfonato (CSA⁻), formam filmes densos e compactos; já os filmes formados na presença de ânions pequenos e hidrofílicos, como o íon cloreto (Cl⁻), apresentam uma estrutura mais aberta e volumosa.

Diferentemente ao que se pensava, o processo de polimerização não é do tipo auto-catalítico, como no caso da polianilina, mas sim marcado por uma alta velocidade de formação de produtos nos primeiros ciclos e tendendo a um valor constante em tempos mais longos. Esta tendência a um valor constante na carga e na massa depositadas limita consideravelmente a espessura dos filmes formados (limitando a produção de filmes com espessura da ordem de algumas dezenas de nanômetros).

A compensação de cargas durante o processo redox é majoritariamente realizada pela saída de prótons, entretanto, existe a

participação do ânion, principalmente, quando se trata de filmes formados e estudados em meio eletrolítico contendo ânions pouco volumosos.

Os filmes apresentam comportamento electrocromico, sendo as transformações electroquímicas do processo redox em, aproximadamente, +0,30V, intimamente acompanhadas por variações cromógenas.

Os estudos utilizando Espectroscopia Raman Ressonante, realizados com a ajuda de um microscópio, possibilitaram um completo mapeamento das estruturas dos filmes e foi observado a coexistência de duas estruturas no poli(5-NH₂ 1-NAP): uma resultante do acoplamento em *pára*, com relação ao substituinte -NH₂, com ocorrência majoritária e formando estrutura do tipo *polianilina*; e a outra resultante do acoplamento na posição *orto*, também com relação ao substituinte -NH₂, que leva à formação de uma estrutura do tipo *ladder*. Estes resultados foram corroborados pela Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X que forneceu novas evidências da coexistência das duas estruturas.

O controle na formação de filmes com morfologias mais ou menos compactas, dependendo do ácido presente no meio eletrolítico, oferece a possibilidade de obtenção de camadas permeseletivas com diferentes graus de permeabilidade.

O grupamento -OH livre presente no poli(5-NH₂ 1-NAP) se apresentou como uma alternativa fácil e eficiente de imobilização de material biológico (enzima glicose oxidase), mostrando a potencialidade deste polímero como candidato na construção de biossensores, atuando não somente como matriz mas também como camada permeseletiva.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C.R.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Comm.* (1977) 578-580.
2. <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/public.html>
3. Salaneck, W. R.; Friend, R. H.; Brédas, J. L., *Physics Reports* 319 (1999) 231-251.
4. Novák, P.; Müller, K.; Santhanam, K. S. V.; Haas, O., *Chem. Rev.* 97 (1997) 207-292.
5. Lee, C. Y.; Song, H. G.; Jang, K. S.; Oh, E. J.; Epstein, A. J.; Joo, J., *Synt. Met.* 102 (1-3) (1999) 1346-1349.
6. Shimizu, S.; Saitoh, T.; Uzawa M.; Yuasa M.; Yano K.; Maruyama, T.; Watanabe, K., *Synth. Met.* 85(1-3) (1997) 1337-1338.
7. Gazotti Jr, W. A.; Faez, R.; De Paoli, M.-A., *Synth. Met.* 54(1-3) (1993) 315-320.
8. Ho, K. C.; Rukavina, T. G.; Greenberg, C. B., *J. Electrochem. Soc.* 141(8) (1994) 2061-2067.

9. Spinks, M. G.; Dominis, A. J.; Wallace, G. G.; Tallman D. E., *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 85-100.
10. Zarras, P.; Stenger-Smith, J. D.; Wei, Y. (Edit.), *Electroactive Polymers for Corrosion Control*, ACS Symposium Series 843, American Chemical Soc., Washington, DC, 2003.
11. Riul Jr., A.; Malmegrim, R.R.; Fonseca, F.J.; Mattoso, L.H.C., *Biosensors & Bioelectronics* 18 (2003) 1365-1369.
12. Chen, J.; Burrell, A. K.; Collis, G. E.; Officer, D. L.; Swiegers, G. F.; Too, C. O., Wallace, G. G., *Electrochim. Acta*, 47(17) (2002) 2715-2724.
13. Trojanowicz M.; Miernik A., *Electrochim. Acta* 46 (7) (2001) 1053-1061.
14. Inzelt, G.; Pineri, M.; Schultze, J. W.; Vorotyntse, M. A., *Electrochim. Acta*, 45 (15-16) (2000) 2403-2421.
15. Gurunathan, K.; Murungan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. P., Amalnerkar, D. P., *Mater. Chem. And Phys.* 61 (1999) 173-191.
16. De Paoli, M.A.; Menescal, R. K., *Química Nova*, 9 (2) (1986) 133-140.
17. Gerard, M.; Chaubey, A.; Malhotra, B. D., *Biosensors & Bioelectronics*, 17 (2002) 345-359.
18. Trivedi, D. C. em "*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*" Nalwa, H. S. (Ed.), vol. 2, John Wiley & Sons, Nova Iorque, (1997).
19. Huang, W-S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 82 (1986) 2385-2400.
20. Stilwell, D. E.; Park, S-M., *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. And Tech.*, 135 (9) (1988) 2254-2262.
21. Ray, A.; Asturias, G. E.; Kershner, D. L.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Synt. Met.*, 29 (1989) E141-E150.
22. Huang, S. W.; MacDiarmid, A. G., *Polymer*, 34(9) (1993) 1833-1845.
23. Waltman, R. J.; Bargon, J.; *Can.J. Chem.* 64 (1986) 76-95.

24. Waltman, R.J.; Bargon, J., *J. Electroanal. Chem.* 194 (1985) 49-62.
25. Ohsaka, T.; Hirabayashi, K.; Oyama, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 3423-3429.
26. Yang, H.; Fan, F.-R. F.; Yau, S.-L.; Bard, A. J., *J. Electrochem. Soc.* 139(8) (1992) 2182-2185.
27. Faria, R. C.; Bulhões, L. O. S., *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 1597-1605.
28. Oyama, N.; Ohsaka, T.; Hirabayashi, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 2071-2080.
29. Mostefai, M.; Lacroix, J. C.; Havard, G.; Pham, M. C.; Doucet, J. P.; Feuilleaubois, E. J.; Lacaze, P. C., *New J. Chem.* 19 (1995) 47-58.
30. Pham, M.-C.; Lacaze, P. C.; Genoud, F.; Dão, L.H.; Nguyen, M., *J. Electrochem. Soc.* 140(4) (1993) 912-916.
31. Pham, M.-C.; Moslih, J.; Lacaze, P. C., *J. Electroanal. Chem.* 303 (1991) 297-305.
32. Pham, M.-C.; Abdelghani, H.; Delamar, M., *J. Electroanal. Chem.* 184 (1985) 197-203.
33. Pham, M. C.; Lacaze, P. C.; Dubois, J. E., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1986) 162-170.
34. Pham, M.-C.; Moslih, J.; Lacaze, P. C., *J. Electrochem. Soc.* 138(2) (1991) 449-454.
35. Genies, E. M.; Lapkowski, M., *Electrochim. Acta*, 32(8) (1987) 1223-1225.
36. Arévalo, A. H.; Fernández, H.; Silber, J. J.; Sereno, L., *Electrochim. Acta* 35(4) (1990) 741-748.
37. Vettorazzi, N.; Silber, J. J.; Sereno, L., *J. Electroanal. Chem.* 125 (1981) 459-475.
38. Xu, Y.; Xie, Q.; Hu, M.; Nie, L.; Yao, S., *J. Electroanal. Chem.*, 389 (1995) 85-90.

39. Marioli, J. M.; Silber, J. J.; Sereno, L., *Electrochim. Acta* 34(2) (1989) 127-132.
40. Daniele, S.; Ugo, P.; Mazzochin, G. A.; Bontempelli, G., *J. Electroanal. Chem.* 267 (1989) 129-140.
41. Vettorazzi, N.; Silber, J. J.; Sereno, L., *J. Electroanal. Chem.* 158 (1983) 89-102.
42. Lee, J-W.; Park, D-S.; Shim, Y-B.; Park, S-M., *J. Electrochem. Soc.*, 139(12) (1992) 3507-3514.
43. Palys, B. J.; Bukowska, J.; Jackowska, K., *J. of. Electroanal. Chem.* 428 (1997) 19-24.
44. Palys, B. J.; Skompska, M., J.; Jackowska, K., *J. of. Electroanal. Chem.* 433 (1997) 41-48.
45. Pham M.-C., Mostefai M., Simon, M.; Lacaze P.-C., *Synt. Met.*, 63 (1994) 7-15.
46. Pham M.-C., Mostefai M., Lacaze P.-C.; Dao, Le H., *Synt. Met.*, 68 (1994) 39-47.
47. Pham M.-C.; Bouallala, S.; Lé, L. A.; Dang, V. M; Lacaze P.-C., *Electrochim. Acta*, 42(3) (1997) 439-447.
48. Cintra, E. P.; Córdoba de Torresi, S. I., *J. Electroanal. Chem.* 518 (2002) 33-40.
49. Pham. M. C.; Piro, B.; Bazzaoui, E. A.; Hedayatullah, M.; Lacroix, J. C.; Novák, P.; Haas, O., *Synt. Met.* 92 (1998) 197-205.
50. Piro, B.; Bazzaoui, E. A.; Pham. M. C.; Novák, P.; Haas, O, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1953-1964.
51. Li, X.-G.; Huang, M.-R.; Duan, W.; Yang, Y.-L., *Chem. Rev.* 102 (2002) 2925-3030.
52. Lacroix, J.-C.; Garcia, P.; Audière, J.-P., Clément, R.; Kahn, O., *New J. Chem.*, 14 (1990) 87-96.

-
53. Ballarin, B., Seeber, R.; Tassi, L.; Tonelli, D.; *Synt. Met.* 114 (2000) 279-285.
 54. Pellon, P.; Deltel, E.; Pillard, J.-F., *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 867-869.
 55. Cosnier, S., *Biosensors. & Bioelectronics* 14 (1999) 443-456.
 56. Deronzier, A.; Moutet, J.-C., *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 249-255.
 57. Pham, M.-C.; Dubois, J.-E., *J. Electroanal. Chem.* 199 (1986) 153-164.
 58. Oyama, N.; Sato, M.; Ohsaka, T., *Synt. Met.* 29 (1989) E501-506.
 59. Azzem, M. A.; Youself, U. S.; Limosin, D.; Pierre, G., *J. Electroanal. Chem.* 417 (1996) 163-173.
 60. Jackowska, K., Bukowska, J.; Jamkowski, M., *J. of Electroanal. Chem.* 388 (1995) 101-108.
 61. Azzem, M. A.; Youself, U. S.; Pierre, G., *Eur. Polym. J.* 34(5-6) (1998) 819-826.
 62. Pham, M.-C.; Oulahyane M.; Mostefai, M; Chehimi, M. M., *Synt. Met.* 93 (1998) 89-96.
 63. Pham, M.-C.; Oulahyane M.; Mostefai, M; Lacaze, P.-C., *Synt. Met.* 84 (1997) 411-412.
 64. Ohsaka, T.; Ohba, M.; Sato, M.; Oyama, N., *J. Electroanal. Chem.* 300 (1991) 51-66.
 65. Ohsaka, T.; Ohba, M.; Sato, M.; Oyama, N., *Synt. Met.* 41-43 (1991) 3089-3092.
 66. Barbero, C.; Haas, O.; Mostefai, M.; Pham, M.-C., *J. Electrochem. Soc.* 142(6) (1995) 1829-1833.
 67. Mostefai, M., Pham, M.-C.; Marsault J.-P.; Aubard, J.; Lacaze P.-C., *J. Electrochem Soc.*, 143(7) (1996) 2116-2119.
 68. Epstein, A. J.; Smallfield, J.A.O.; Guan H.; Falhman, M., *Synth. Met.* 102 (1999) 1374-1376.
-

69. Nguyen, T. D.; Camalet, J. L.; Lacroix, J. C.; Aeiyaich, S.; Pham, M.-C.; Lacaze, P. C., *Synth. Met.* 102 (1999) 1388-1389.
70. Meneguzzi, A.; Pham, M.-C.; Lacroix, J.-C.; Piro, B.; Adenier, A.; Ferreira, C. A.; Lacaze, P.-C., *J. Electrochem. Soc.* 148(4) (2001) B121-B126.
71. Meneguzzi, A.; Ferreira, C. A.; Pham, M.-C.; Delamar, M.; Lacaze, P.-C., *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2149-2156.
72. Malinauskas, A. *Synt. Met.* 107 (1999) 75-83.
73. Ohsaka, T.; Watanabe, T.; Kitamura, F.; Oyama, N.; Tokuda, K., *J. Chem. Soc Commun.* 7 (1991) 487-489.
74. Piro, B.; Do, V.-A.; Le, L. A.; Hedayatullah, M.; Pham, M.-C., *J. Electroanal. Chem.* 486 (2000) 133-140.
75. Murphy, L. J., *Anal. Chem.* 70 (1998) 2928-2935.
76. Genies, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C., *Synt. Met.* 36 (1990) 139-182.
77. Boyer, M.-I.; Quillard, S.; Rebourt, E.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Monkman, A.; Lefrant, S., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7382-7392.
78. Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y.; Harada, I.; Nakajima, T.; Kawagoe, T., *Macromolecules* 21 (1988) 1297-1305.
79. Quillard, S.; Berrada, K.; Louarn, G.; Lefrant, S.; Lapkowski, M.; Pron, A., *New J. Chem.* 19 (1995) 365-374.
80. Pereira da Silva, J. E.; de Faria, D. L.; Córdoba de Torresi, S. I.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* 33 (2000) 3077.
81. Cochet, M.; Quillard, S.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; Louarn, G., *Synth. Met.* 101 (1999) 793-794.
82. Andrews, D. L. (Ed.) *Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy*, Springer-Verlag, Germany, 1990.

83. Sala, O. em *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora Universidade Estadual Paulista, São Paulo, **1995**.
84. Koenig, J. L. *Spectroscopy of Polymers* , 2nd Edition, Elsevier, New York, **1999**.
85. Malinauskas, A.; Holze, R., *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (**1999**) 287-294.
86. Malinauskas, A.; Holze, R., *Electrochim. Acta* 44 (**1999**) 2613-2623.
87. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edition, John Wiley & Sons Inc, New York, **2001**.
88. Koziel, K.; Lapkowski, M.; Lefrant, S., *Synth. Met.* 69 (**1995**) 217-218.
89. Agius, B.; Froment, M.; Abel, F. e cols., *Surfaces interfaces et films minces*, Bordas, Paris, **1990**.
90. Briggs, D.; Seah, M. P., *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons Inc, New York, **1983**.
91. Walls, J. M. (Ed); *Methods of Surface Analysis: Techniques and Applications*, Cambridge University Press, **1988**.
92. Varineau, P. T.; Buttry, D. A., *J. Phys. Chem.* 91 (6) (**1987**) 1292-1295.
93. Oyama, N.; Ohsaka, T., *Prog. Polym. Sci.* 20 (**1995**) 761-818.
94. Miras, M.C.; Barbero, C.; Kötz, R.; Haas, O., *J. Electroanal. Chem.* 369 (**1994**) 193-197.
95. Albuquerque Maranhão, S. L. de; Torresi, R. M., *Electrochim. Acta* 44 (**1999**) 1879-1885.
96. Pruneanu, S.; Csahók, E.; Kertész, V.; Inzelt, G., *Electrochim. Acta* 43 (16-17) (**1998**) 2305-2323
97. Maia, G.; Torresi, R. M.; Ticianelli, E. A.; Nart, F. C., *J. Phys. Chem.* 100 (**1996**) 15910-15910.
98. Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M., *Quím. Nova*, 23(5) (**2000**) 664-679.
99. Sauerbrey, G.; *Z. Phys.* 155(2) (**1959**) 206-222.

100. Schemid, A. L., **Tese de Mestrado: Estudo Espectroeletróquímico de Polianilinas Substituídas: Processabilidade dos Materiais Puros e seus Copolímeros**, Instituto de Química-USP, São Paulo, **2001**.
101. Mostefai, M., **Thèse Doctorat : Les poly(5-amino naphthos): une famille des polymères conducteurs synthétisés par voie électrochimique. Etudes des mécanismes d'électropolymérisation, des propriétés physico-chimiques et des processus de dopage-dedopage**, Université de Paris, Paris, **1995**.
102. Duic, L.; Mandic, Z.; Kovac, S., *Electrochim. Acta* 40(11) (**1995**) 1881-1688.
103. Cui, S.-Y.; Park, S.-M., *Synth. Met.* 105 (**1999**) 91-98.
104. S. I. Córdoba de Torresi, K. Provazi, M. Malta, R. M. Torresi, *J. Electrochem. Soc.* 1458(10) (**2001**) A1179. S. J. Martin, V. E. Granstaff, G. C. Frye, *Anal. Chem.* 63 (**1991**) 2272.
105. Um, S.; Kan, J., *Electrochim. Acta* 41(10) (**1996**) 1593-1599.
106. L. Albuquerque Maranhão, R.M. Torresi, *J. Electrochem Soc.*, 146, (**1999**), 4179-4182.
107. G. Zotti, Cattarin, S.; Comisso, N., *J. Electroanal. Chem.* 239 (**1988**) 387-396.
108. Kassim, A., Davis F. J., Mitchell, G. R., *Synth. Met.*, 62 (**1994**) 41-47.
109. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.*, 22 (**1969**) 165-174.
110. Salbeck, J. *J. Electroanal. Chem.*, 340 (**1992**) 169-195.
111. Malinauskas, A.; Holze, R., *Synth. Met.* 97 (**1998**) 31-36.
112. Kitani, A.; Yano, J.; Sasaki, K. *J. Electroanal. Chem.*, 209 (**1986**) 227-232.
113. Córdoba de Torresi, S. I. *Electrochim. Acta*, 40(9) (**1995**) 1101-1107.

114. Santos, M. M., *Tese de Mestrado: A Espectroeletróquímica de polianilina: efeito do comportamento redox e relaxação estrutural*, Universidade de São Paulo-USP, São Carlos, **2000**.
115. Varela, H.; Malta, M; Torresi, R. M., *J. Power Sources*. 92 (**2001**) 50-55.
116. Varela, H.; Albuquerque Maranhão, S. L.; *Synt. Met.*, 122, (**2001**) 321-327.
117. Singh, R. D.; Sharma, O P.; Bhatti, H. S.; Nair, N. V. U. *Indian J. of Pure & Applied Phys.* 20 (**1982**) 635-641.
118. Akalin, E.; Akyüz, S., *Vib. Spectrosc.* 22 (**2000**) 3-10.
119. Nogueira, I. S. H.; Quintal, S. M. O., *Spectrochim. Acta Part A* 56 (**2000**) 959-964.
120. Michaelian, K. H.; Ziegler, S. M. *Applied Spectrosc.* 27(1) (**1973**) 13-21.
121. Sellers, H.; Pulay, P.; Boggs, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* 107 (**1985**) 6487-6494.
122. Boyer, M. I., Quillard, S.; Cochet, M.; Louarn, G.; Lefrant, S., *Electrochim. Acta* 44 (**1999**) 1981-1987.
123. Shinohara, H.; Yamakita, Y.; Ohno, K., *J.Molec. Struct.* 422 (**1998**) 221-234.
124. Colthup, N.; Fateley, W. G.; Grasselle, J. G. (Editores) em *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Boston, **1991**.
125. Boyer, M. I., *Thèse de Doctorat. Étude du comportement optique et vibrational d'oligomères d'un polymère électroactif: la polyaniline*, Université de Nantes – ISITEM, **1998**.
126. Bernard, M.C.; Le Golff, A. H., *Synt. Met.* 85 (**1997**) 1145-1146.
127. Harada, I.; Furukawa, Y.; Ueda, F., *Synt. Met.* 29 (**1989**) E303-E312.
128. Boyer, M.; Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S.; E. Rebourt, Monkman, A. P., *Synt. Met.* 84 (**1997**) 787-788

129. Cintra, E. P., Errien, N.; Louarn, G.; Córdoba de Torresi, S. I., *Macromolecules* 36(6) (2003) 2079 – 2084.
130. Lawless, M. K.; Mathies, R., *J. Chem. Phys.* 96(11) (1992) 8037-8045.
131. Vogel, E.; Gbureck, A.; Kiefer, W., *J. Mol. Struct.* 550-551 (2000) 177-190.
132. Han, M. G.; Im, S. S., *Polymer* 41 (2000) 3253-3262.
133. Snauwaert, P.; Lazzaroni, R.; Riga, J.; Verbist, J. J.; Gonbeau, D., *J. Chem. Phys.* 92(4) (1990) 2187-2193.
134. Rodrigue, D.; Riga, J.; Verbist, J.J., *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 1209-1214.
135. Fraoua, K.; Delamar, M.; Andrieux, C. P., *J. Electroanal. Chem.* 418 (1996) 109-113.
136. Zeng, X-R.; Ko, T-M; *Polymer* 39 (1998) 1187-1195.
137. Neoh, K. G.; Pun, M. Y.; Kang, E. T.; Tan, K.L., *Synt. Met.* 73 (1995) 209-215.
138. Tothill, I. E., *Computers and Electronics in Agriculture*, 30 (2001) 205-218.
139. Scouten, W. H., Luong J. H. T., Brown, R. S., *Tibtech* 13 (1995) 178-185.
140. Mello, L. D.; Kubota, L. T., *Food Chemistry*, 77 (2002) 237-256.
141. O'Connell, J. P.; Guilbault G. G., *Analytical Letters*, 349(7) (2001) 1063-1078.
142. Kuswandi, B.; Andres, R.; Narayanaswamy, R., *Analyst.*, 126 (2001) 1469-1491.
143. Sally, A. E.; Yacynych, A. M., *Electroanalysis*, 7(10) (1995) 913-923.
144. Thévenot, D. R.; Toth, K.; Durst, R. A.; Wilson, G. S., *Biosensors & Bioelectronics*, 16 (2001) 121-131.

145. Chaubey, A.; Malhotra, B. D., *Biosensors & Bioelectronics*, 17 (2002) 441-456.
146. Bartlett, P. N., Cooper J. M., *J. of Electroanal. Chem.*, 362 (1993) 1-12.
147. Yancynych, A. M.; Kuwana T., *Anal. Chem.*, 50(4) (1978) 640-645.