UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ELETRO-SÍNTESE DE NOVOS POLI(p-FENILENO-VINILENOS) E ESTUDO DE SUA APLICAÇÃO POTENCIAL EM DISPOSITIVOS OPTO-ELETRÔNICOS E NARIZES ELETRÔNICOS

Eduardo Kunio Chinone Yoshikawa

TESE DE DOUTORADO

1 Sensores
2 Transdutor

- R = $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ (1)
 OCH_3 (2)
 $\text{O}_2\text{CC}_{11}\text{H}_{23}$ (3)
 $\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ (4)
 $\text{Si}(\text{O})\text{CC}_{11}\text{H}_{23}$ (5)
 $\text{Si}(\text{O})\text{CC}_2\text{H}_5$ (6)
 $\text{Si}(\text{O})\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ (7)

Orientador: Prof. Dr. Jonas Gruber

São Paulo
30/ 06/ 2004

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

Y65e	<p>Yoshikawa, Eduardo Kunio Chinone</p> <p>Eletro-síntese de novos poli(p-fenileno-vinileno)s e estudo de sua aplicação potencial em dispositivos opto-eletrônicos e narizes eletrônicos / Eduardo Kunio Chinone Yoshikawa. -- São Paulo, 2004.</p> <p>120p.</p> <p>Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.</p> <p>Orientador: Gruber, Jonas</p> <p>1. Polímeros : Propriedade eletrônica 2. Polímeros : Propriedade óptica 3. Síntese : Química orgânica 4. Semicondutor : Eletroquímica: Físico química : Orgânica I. T. II Gruber, Jonas, orientador.</p> <p style="text-align: right;">547.84 CDD</p>
------	--

“Eletro-síntese de novos poli(p-fenileno-vinileno)s e estudo de sua aplicação potencial em dispositivos opto-eletrônicos e narizes eletrônicos”

**EDUARDO KUNIO CHINONE
YOSHIKAWA**

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: Química Orgânica.

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. JONAS GRUBER
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ – USP

Profa. Dra. LILIANA MARZORATI
IQ – USP

Profa. Dra. ELIZABETE FROLLINI
IQ – SC – USP

Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN
UFPr

SÃO PAULO
13 de AGOSTO 2004

*À Rosalina Chinone pela
dedicação e apoio
incondicional e irrestrito que
foi de grande importância
para a realização deste
trabalho*

*Aos meus pais Koichi
Yoshikawa e Tomoco
Chinone Yoshikawa pelo
incentivo.*

*Em memória de
Tetsuko Chinone*

*Ao Prof. Dr. Jonas Gruber
pela paciência,
profissionalismo e orientação
segura.*

Agradecimentos

- Ao Prof. H. J. Geise e Dr. Y. Bao pela atenção e hospitalidade durante o meu estágio na Universidade de Antuérpia, Bélgica.
- À Profa. Dra. Lucimara S. Roman, Fernanda Ma. Nodari e Adriano R. V. Benvenhede pela caracterização elétrica dos polímeros.
- Ao Prof. Dr. Paulo R. Olivato, Alessandro Rodrigues e Nelson L. Domingues pelas análises no UV-Vis e no IV.
- Ao Prof. Dr. Jivaldo R. Matos e Adriano Antunes S. Araújo pelas análises térmicas.
- Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani e à Dra. Patrícia Ponce pelas análises de SEC.
- Aos Profs. Drs. Hans Viertler e Vera Lúcia Pardini pelo suporte no laboratório.
- Aos Profs. Drs. Cláudio Di Vitta, Liliana Marzorati e Blanka Wladislaw pela amizade, convívio e proveitosa interação.
- A todos os funcionários da Central Analítica do IQ-USP, principalmente para Fernando Mendes de Oliveira, Márcio Nardelli Wandersmuren, Alfred Ken Matayoshi e Antonio Carlos Trindade, pela ajuda constante com os espectrômetros de RMN.
- Às minhas amigas Regina Ma. de Almeida Neves e Fernanda Ferraz Camilo.
- À Dra. Rosamaria Wu Chia Li e Dra. Laura O. Peres pela paciência e apoio principalmente no início da execução deste trabalho.
- À Sandra Gomes, Nilza Gomes Xavier, Laerte Vilela da Silva e Ênio Robson Brás pelos auxílios prestados.
- À Simone Zaccarias pela correção desta Tese.
- Aos professores, funcionários e pós-graduandos deste instituto que, direta ou indiretamente, contribuíram para execução deste trabalho.
- À FAPESP pela bolsa concedida (processo nº 00/09361-6).

Índice geral

1 - Introdução	01
2 - Narizes eletrônicos: uma revisão bibliográfica	04
2.1 - O nariz eletrônico	07
2.2 - Sensor de odor	09
2.2.a - Sensores eletroquímicos	10
2.2.b - Pelistores	11
2.2.c - Sensores de óxidos metálicos semicondutores (MOS)	12
2.2.d - Sensores de transistores de efeito de campo de óxidos metálicos semicondutores (MOSFET)	14
2.2.e - Sensor de cristal piezoelétrico	16
2.2.f - Sensores de fibra óptica	17
2.2.g - Sensores de polímeros condutores	19
2.3 - Tratamento de dados	20
2.4 - Aplicações	20
2.5 - Narizes eletrônicos comerciais	26
3 - Objetivos	29
4 - Resultados e Discussão	31
4.1 - Síntese dos polímeros	31
4.2 - Caracterização dos polímeros	38
4.2.1 - Caracterização espectroscópica	38
4.2.2 - Análises térmicas	39
4.2.3 - Análise por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)	41
4.2.4 - Condutividade elétrica	42
4.2.5 - Curvas corrente vs. Tensão	44
4.3 - Confeção de sensores de gases de polímeros condutores	47
5 - Conclusões	69
6 - Parte Experimental	71
6.1 - Instrumentos e condições utilizados	71
6.1.1 - Métodos de análises espectroscópicas	
6.1.2 - Espectrometria no IV	71
6.1.3 - Espectrometria no UV-Vis	71
6.1.4 - Análises elementares	71

6.1.5 - Análise térmica	71
6.1.6 - Voltametria cíclica	72
6.1.7 - Medida de condutividade elétrica	72
6.1.8 - Confeção de dispositivos sanduíche (FTO/ polímero/ metal) e levantamento das curvas $J \times I$	73
6.1.9 - Cromatografia por exclusão de tamanho	74
6.2 - Tratamento dos reagentes e solventes utilizados	74
6.2.1 - Tetracloreto de carbono	74
6.2.2 - <i>N</i> -Bromossuccinimida (NBS)	74
6.2.3 - <i>N,N</i> -Dimetilformamida (DMF)	75
6.2.4 - Brometo de tetraetilamônio (TEAB)	75
6.2.5 - Piridina	75
6.2.6 - Cloreto de pivaloila	75
6.3 - Síntese dos precursores	75
6.3.1 - Procedimento geral para reações de esterificação e tioesterificação	75
6.3.2 - Procedimento geral para reações de bromação	76
6.3.3 - Síntese de 2,5-dimetildeciloxibenzeno (9)	76
6.3.4 - Síntese de 2,5-dimetilmetoxibenzeno (10)	77
6.3.5 - Síntese de 2,5-bis(dibromometil)deciloxibenzeno (11)	78
6.3.6 - Preparação de 2,5-bis(dibromometil)metoxibenzeno (12)	79
6.3.7 - Síntese de 2,5-dimetiltiofenol (14)	80
Metodologia A	80
a - Síntese de etilxantato de potássio (13)	80
b - Síntese de 2,5-dimetiltiofenol (14)	80
Metodologia B	81
6.3.8 - Preparação de cloreto de lauroila (15)	82
6.3.9 - Preparação do cloreto de propanoila (16)	83
6.3.10 - Preparação do laurato de 2,5-dimetilfenila (17)	83
6.3.11 - Preparação do pivaloato de 2,5-dimetilfenila (18)	84
6.3.12 - Preparação do Tiolaurato de 2,5-dimetilfenila (19)	85
6.3.13 - Preparação de tiopropionato de 2,5-dimetilfenila (20)	86
6.3.14 - Preparação de tiopivalato de 2,5-dimetilfenila (21)	87
6.3.15 - Preparação do laurato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (22)	87
6.3.16 - Preparação de pivaloato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (23)	88
6.3.17 - Preparação do tiolaurato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (24)	89
6.3.18 - Preparação de tiopropionato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (25)	90
6.3.19 - Preparação de tiopivalato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (26)	91
6.4 - Eletro-síntese dos polímeros	92

6.4.1 - Procedimento geral para as reações de redução catódica	92
6.4.2 - Eletro-síntese de poli(2-deciloxi- <i>p</i> -fenilenovinileno) (1)	93
6.4.3 - Eletro-síntese de poli(2-metoxi- <i>p</i> -fenilenovinileno) (2)	93
6.4.4 - Eletro-síntese de poli(2-dodecanoiloxi- <i>p</i> -fenileno-vinileno) (3)	94
6.4.5 - Eletro-síntese de poli(2-pivaloilóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno) (4)	95
6.4.6 - Preparação de poli(2-dodecanoilsulfanil- <i>p</i> -fenileno-vinileno) (5)	96
6.4.7 - Preparação de poli(2-propionoilsulfanil- <i>p</i> -fenileno-vinileno) (6)	97
6.4.8 Preparação de poli(2-pivaloilsulfanil- <i>p</i> -fenilenovinileno) (7)	98
6.5 - Medidas elétricas	98
6.5.1 - Confecção de dispositivos sanduíche (metal 1/polímero/metal 2)	98
6.5.2 - Levantamento da curva $J \times V$ dos dispositivos Au/polímero 1/Al	99
6.6 - Dopagem dos polímeros e confecção dos sensores para nariz eletrônico	100
6.7 - Equipamento utilizado na Bélgica para testar os sensores	101
6.8 - Equipamento utilizado para testar os sensores, desenvolvido em nosso laboratório	102
6.8.1 - Construção dos condutivímetros	103
6.8.1.1 - Condutivímetro de corrente contínua (CC)	103
6.8.1.2 - Condutivímetro de corrente alternada (CA)	105
 Apêndice 1	
Sugestões para estudos futuros	109
 Apêndice 2	
Referências bibliográficas	110
Capítulo 01	110
Capítulo 02	110
Capítulo 03	113
Capítulo 04	113
Capítulo 06	114
 Apêndice 3	
Fórmulas estruturais dos compostos e dos polímeros preparados	116
 Apêndice 4	
Índice de fórmulas moleculares	117
 Apêndice 5	
Curriculum vitae	118

Índice de figuras

Figura 1.1: Estrutura química de alguns polímeros condutores.	01
Figura 1.2: Fluxograma da tese.	03
Figura 2.1: a) diagrama esquemático do arranjo utilizado para detectar odores; b) diagrama esquemático do sensor.	05
Figura 2.2: Esquema resumido do nariz eletrônico.	07
Figura 2.3: Resposta de um sensor de odores em função do tempo a um pulso retangular de odor com magnitude c_s .	09
Figura 2.4: Esquema básico de um sensor eletroquímico.	10
Figura 2.5: Esquema básico de um pelistor.	11
Figura 2.6: Estrutura de um sensor de gás de dióxido de estanho.	12
Figura 2.7: Esquema de sensores de gás MOS de baixo consumo de energia. a) com aquecedor vertical e b) com aquecedor lateral.	13
Figura 2.8: Esquema básico de um sensor de transistor de efeito de campo, onde V_{PF} é o potencial porta-fonte e i_{DF} é a corrente dreno-fonte.	14
Figura 2.9: Princípio de operação de um sensor MOSFET.	15
Figura 2.10: Esquema do sensor MOSFET com porta suspensa.	15
Figura 2.11: Esquema de sensores piezoelétricos: a) BAW e b) SAW	17
Figura 2.12: Condução da luz na fibra óptica por reflexão interna total.	18
Figura 2.13: a) Sensor de gás de fibra óptica e b) mecanismo de resposta do sensor.	18
Figura 2.14: Esquema do sensor de polímero condutor.	19
Figura 2.15: Exemplos de narizes eletrônicos comerciais.	26
Figura 3.1: Fórmulas estruturais dos polímeros estudados.	29
Figura 4.1: Voltamograma cíclico do precursor 26 (Hg, DMF/ TEAB 0,1 mol L ⁻¹ , 400 mV seg ⁻¹).	34
Figura 4.2: Curvas TG/DTG dos polímeros 1 , 3 e 5 , obtidas em atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ .	40
Figura 4.3 Curvas DSC dos polímeros 1 , 3 e 5 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ .	40
Figura 4.4: Gráfico característico J vs. V obtido a partir de medidas elétricas de dispositivos do tipo TO/polímero 1 /Al.	46
Figura 4.5: Gráfico característico J vs. V^2 obtido a partir de medidas elétricas de dispositivos do tipo TO/polímero 1 /Al.	46

Figura 4.6: Gráfico log x log de J vs. d de dispositivos TO/polímero 1/Al, a uma tensão constante de 4 V.	47
Figura 4.7: Dispositivo usado para confecção de sensores de gases.	48
Figura 4.8: Gráfico Resistência vs. Tempo obtido a partir da medição da resistência dos polímeros 1, 3 e 5 na presença de sete diferentes tipos de solventes (vapores).	50
Figura 4.9: Resposta de quatro sensores confeccionados com polímero 5 a sete diferentes tipos de vapores.	51
Figura 4.10: Pontos usados para determinação de R_a e R_b para um dado tipo de vapor.	52
Figura 4.11: Gráfico bi-dimensional de R_a vs R_b obtidos a partir de respostas de quatro sensores confeccionados com polímero 5.	53
Figura 4.12: Gráficos Resistência vs Tempo obtidos a partir dos ensaios 1, 2 e 3.	54
Figura 4.13: Gráfico da resposta relativa (R_a) em função do fator de concentração (C) de quatro tipos de solventes, com uso de um sensor confeccionado a partir do polímero 5.	55
Figura 4.14: <i>Lay-out</i> do dispositivo usado para confeccionar os sensores de gases.	56
Figura 4.15: Diagrama elétrico equivalente do sensor por nós desenvolvido.	57
Figura 4.16: Arranjo dos equipamentos para a realização dos testes com os sensores.	58
Figura 4.17: Gráfico de resistência vs. tempo para o polímero 5 dopado com $FeCl_3$. (a) resultado obtido na Bélgica e (b) resultado obtido no Brasil.	59
Figura 4.18: Gráfico resistência vs. tempo obtido para o polímero 6 na presença de três diferentes tipos de vapores.	60
Figura 4.19: Circuito equivalente do sensor.	61
Figura 4.20: Gráfico de impedância vs. tempo obtido a partir do polímero 5.	62
Figura 4.21: Gráficos de impedância vs. tempo obtidos para o polímero 5 após exposições em ordem aleatória a diversos vapores.	63
Figura 4.22: Gráfico impedância vs. tempo obtido para os polímeros 6 (a) e 7 (b), dopados com $FeCl_3$.	63
Figura 4.23: Gráfico impedância vs. tempo obtido para o polímero 1, dopado com $FeCl_3$.	64
Figura 4.24: Gráfico impedância vs. tempo obtido para o polímero 2, dopado com $FeCl_3$.	65

Figura 4.25: Gráfico impedância vs. tempo obtido para o polímero 4, dopado com FeCl ₃ .	66
Figura 4.26: Gráficos bi-dimensionais de R_a vs R_b obtidos a partir das respostas de sensores confeccionados com os polímeros 1 (a), 2 (b), 4 (c), 5 (d), 6 (e) e 7 (f).	67
Figura 6.1: Cella empregada nos ensaios de voltametria	72
Figura 6.2: (a) Aparelhagem de vidro utilizada para dopagem da pastilha/ filme polimérico e (b) sensor de duas pontas.	72
Figura 6.3: Diagrama elétrico da medida de resistência elétrica.	73
Figura 6.4: Cella empregada nas eletrólises preparativas.	92
Figura 6.5: Seqüência de processos adotados para a preparação do dispositivo metal 1/polímero 1/metal 2.	99
Figura 6.6: (a) Circuito usado para obtenção das medidas elétricas; (b) forma de onda da tensão gerada pela fonte.	100
Figura 6.7: Esquema do dispositivo (a) utilizado na Bélgica e (b) desenvolvido em nosso laboratório.	101
Figura 6.8: Esquema de aparelhagem para a construção do nariz eletrônico.	102
Figura 6.9: Esquema da aparelhagem usada para testar os sensores.	103
Figura 6.10: Esquema eletrônico do condutivímetro de corrente contínua (CC).	104
Figura 6.11: Esquema eletrônico do condutivímetro de corrente alternada (CA).	105
Figura 6.12: Forma de onda da corrente alternada gerada pelo condutivímetro CA.	106
Figura 6.13: (a) Condutivímetro CA (vista interna) e (b) condutivímetro CA (vista externa).	107
Figura 6.14: Curvas de calibração das escalas do condutivímetro CA.	108

Índice de tabelas

Tabela 2.1: Relação em ordem cronológica dos sensores utilizados em equipamentos do tipo “nariz eletrônico”.	06
Tabela 2.2: Relação de algumas classes de substâncias e número de moléculas presentes no aroma do café.	08
Tabela 2.3: Odores gerados por bactérias devido a reação metabólica com precursores bioquímicos específicos.	24
Tabela 2.4: Relação de narizes eletrônicos comerciais.	27
Tabela 4.1: Valores de potenciais referentes ao segundo pico (Ep_2) dos precursores poliméricos.	34
Tabela 4.2: Dados de UV-VIS observados para os polímeros 1 a 7	39
Tabela 4.3: Eventos térmicos observados nas curvas TG dos polímeros 1, 3 e 5.	40
Tabela 4.4: Dados de análises de SEC das frações solúveis dos polímeros 1, 3 e 5.	42
Tabela 4.5: Condutividade elétrica dos polímeros dopados com iodo.	44
Tabela 4.6: Concentrações dos vapores em cada ensaio com o polímero 5.	54

Abreviaturas

BAW	Bulk Acoustic Wave (onda acústica de volume)
CA	Corrente Alternada
CC	Corrente Contínua
DMF	<i>N,N</i> - Dimetilformamida
DSC	Differential Scanning Calorimetry (calorimetria exploratória diferencial)
E_{gap}	Energia de lacuna proibida
FET	Field Effect Transistor (transistor de efeito de campo)
FTO	óxido de estanho dopado com flúor
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbital molecular ocupado de maior energia)
IV	Infravermelho
LED	Light Emitting Diode (diodo emissor de luz)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbital molecular não-ocupado de menor energia)
$\bar{M}_n$	Massa molar média numérica
MOS	Metal-Oxide Sensor (sensor de óxido metálico)
MOSFET	Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor (transistor de efeito de campo de óxido metálico semicondutor)
$\bar{M}_w$	Massa molar média ponderada pela massa
PCA	Principal Component Analysis (análise do componente principal)
PPV	poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)
PTFE	Politetrafluoretileno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAW	Surface Acoustic Wave (onda acústica de superfície)
SCLC	Space Charge Limited Current (corrente limitada por acúmulo de carga espacial)
SEC	Size Exclusion Chromatography (cromatografia por exclusão de tamanho)
TEAB	Brometo de Tetraetilamônio
TG	Termogravimetria

THF	Tetraidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV-VIS	Ultravioleta-visível

Resumo

A presente tese de doutorado deu início a uma nova linha de pesquisa no grupo de Síntese de Polímeros Condutores do IQ-USP, que consiste nos estudos relacionados a sensores de gases para equipamentos do tipo narizes eletrônicos, confeccionados com polímeros condutores. Para isso, foram sintetizados eletroquimicamente sete polímeros da família dos poli(*p*-fenileno vinileno)s, dos quais cinco inéditos, substituídos por grupos receptores e doadores de elétrons. Todos os polímeros, incluindo seus precursores, foram caracterizados espectroscopicamente (RMN de ^1H , IV e UV-Vis). Estudos de análises térmicas (TG e DSC) e de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) foram realizados com os polímeros que possuíam grupos alifáticos de cadeias longas, tendo sido um desses polímeros usado na confecção de dispositivos metal/ polímero/ metal, cujas medidas de corrente vs. tensão permitiram determinar a mobilidade dos portadores de carga. Sensores de gases foram feitos com os polímeros sintetizados, mostrando boa seletividade quando testados com vapores de uma série de solventes orgânicos polares e apolares.

Abstract

In this thesis we describe the electrosynthesis of seven different poly(*p*-phenylenevinylene)s, PPVs, bearing long and short, electron donating and withdrawing side groups. These polymers are aimed for our recent interest in gas sensors based on conducting polymers and their application in electronic noses. Five out of the seven polymers are novel materials, hence never described before.

The polymers were characterized spectroscopically. Those with long side chain were also submitted to thermal analyses and size exclusion chromatography. Electrical measurements ($I \times V$) in metal/polymer/metal sandwich devices led to the determination of the charge carrier mobility of one of the polymers.

Gas sensors, having thin films of the synthesized polymers as active layers, have shown good selectivity towards several organic solvent vapors and water as well.

Introdução

A partir da descoberta de que polímeros conjugados são capazes de conduzir eletricidade mediante a ação de dopantes, vários grupos de pesquisa vêm estudando diferentes classes de polímeros condutores, como poli(acetileno), poli(*p*-fenileno), poli(*p*-fenilenovinileno), poli(tiofeno), poli(pirrol) e poli(anilina), Figura 1.1.

Figura 1.1: Estrutura química de alguns polímeros condutores.

A capacidade de conduzir eletricidade aliada à flexibilidade, baixa densidade e facilidade de processamento, propriedades típicas de polímeros, faz com que polímeros condutores tenham grande aplicabilidade na pesquisa de novos materiais. Estudos utilizando poli(tiofenos), poli(pirróis) e poli(anilinas) para confecção de sensores de gases para equipamentos do tipo “nariz eletrônico” vêm sendo realizados¹. O aperfeiçoamento deste equipamento é de grande importância devido a sua potencial aplicação nos diferentes setores industriais, bem como nos setores ambientais e clínicos. Vale mencionar que já existem “narizes eletrônicos” comercialmente disponíveis.

Nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo a síntese eletroquímica de polímeros da família dos poli(*p*-fenilenovinileno)s, PPVs, e, em colaboração com o Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen, da Universidade Federal do Paraná em Curitiba, realiza estudos para sua possível aplicação em dispositivos opto-eletrônicos². Mais recentemente, com a colaboração do Prof. Dr. Herman J. Geise, da Universidade de Antuérpia, Bélgica, iniciamos nossas pesquisas no sentido de desenvolver sensores

¹ Scott, J. C. Conducting polymers: from novel science to new technology. *Science* **1997**, **278**, 2071-2072.

² Gruber, J.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A. Synthesis, properties and applications of poly(*p*-phenylenevinylene)s. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Nalwa, H. S., Ed., Academic Press, Vol. **8**, Capítulo 4, 163-184 (2001).

de gases de polímeros condutores, utilizando o material produzido em nosso laboratório.

O projeto de pesquisa para o desenvolvimento desta tese de doutorado envolveu a síntese eletroquímica de oito polímeros conjugados da família dos PPVs, contendo substituintes com cadeias de comprimento variado, sua caracterização espectroscópica (RMN de ^1H , IV e UV), elétrica (por dopagem com ácido de Lewis e medidas de condutividade elétrica) e térmica (DSC e TG). Foram construídos, com alguns dos polímeros, dispositivos do tipo “*sanduíche*” TO/polímero/metal para determinação da afinidade eletrônica, do potencial de ionização e da mobilidade de portadores de carga positiva, por meio do estudo de curvas corrente *vs.* tensão, bem como sensores de gás para equipamentos do tipo “nariz eletrônico”, sendo feitos estudos de suas respostas frente a uma série de vapores de substâncias voláteis.

Esta tese está dividida em seis capítulos. Para facilitar a consulta do leitor, sua organização está esquematizada no fluxograma ilustrado na Figura 1.2. O Capítulo 2 tem a intenção de apresentar ao leitor o instrumento de análise de odores denominado “nariz eletrônico” além de mostrar, de forma sucinta, os principais componentes deste equipamento, bem como suas aplicações. Os objetivos desta tese estão descritos no Capítulo 3. Os resultados obtidos e sua discussão estão no Capítulo 4; as conclusões gerais, no Capítulo 5. Na Parte Experimental, Capítulo 6, estão apresentadas as sínteses dos precursores poliméricos e dos polímeros, cujas numerações seguem a sequência utilizada no Capítulo 4, Resultados e Discussão. Finalmente, nos apêndices, estão relacionados os índices das referências bibliográficas, separadas por capítulos, bem como o índice dos compostos e dos polímeros sintetizados, onde o leitor poderá localizar a discussão sobre a síntese e cada procedimento específico.

Figura 1.2: Fluxograma da tese.

Narizes eletrônicos: uma revisão bibliográfica

Odor é a impressão gerada no olfato, provocada por moléculas de substâncias odoríferas (moléculas de massa molecular relativamente baixa tipicamente até 300 Da). Pelo olfato é possível, de forma simples, distinguir diferentes tipos de bebidas, identificar perfumes, perceber a presença de substâncias estranhas na água e nos alimentos, e, por esses motivos, é o instrumento analítico mais antigo ainda em uso. Entretanto, a identificação de substâncias (ou misturas de substâncias) pelo olfato humano, por ser subjetiva, torna-se de pouca utilidade quando se necessita de resultados mais precisos. Métodos usuais, tais como CG-MS, espectrometria na região do infravermelho e de RMN, além de utilizarem equipamentos de alto custo, fornecem resultados complexos que necessitam de pessoas especializadas para interpretá-los.

Devido à necessidade de desenvolver uma metodologia que fornecesse resultados precisos, mas com simplicidade de interpretação semelhante à do olfato humano, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de olfatos artificiais têm sido realizadas com êxito. Comercialmente, esse instrumento é conhecido como “nariz eletrônico”, sendo utilizado em indústrias de alimentos e bebidas e também no setor ambiental.

O primeiro instrumento construído com a finalidade de caracterizar odores foi desenvolvido por Hartman¹, Figura 2.1a. O sensor deste equipamento consistia em um microeletrodo de platina, parcialmente isolado por um verniz, Figura 2.1b. A resposta deste equipamento era fornecida pela variação na corrente quando a porção não recoberta pelo verniz era exposta a alguns vapores-teste.

Os vapores utilizados para testar o equipamento foram substâncias químicas puras, bem como vapores exalados por vegetais processados (cebola, cenoura e repolho). Também foram realizados testes revestindo a porção não isolada com levedura de cerveja, ou mistura de levedura de cerveja com lanolina, e diferentes respostas foram obtidas. Os resultados indicaram que a seletividade do sensor variava em função do tipo de revestimento utilizado.

¹ Hartman, J. A possible objective method for the rapid estimation of flavors in vegetables. *P. Am. Soc. Hortic. Sci.* **1954**, *64*, 335-342.

Figura 2.1¹: a) diagrama esquemático do arranjo utilizado para detectar odores;
b) diagrama esquemático do sensor.

Dando prosseguimento aos seus estudos, Wilkens e Hartman² aprimoraram o sistema, incorporando oito eletrodos, cada um formado por diferentes combinações de metais, dispostos em série de forma que todos os sensores ficassem expostos aos vapores-teste, nas mesmas condições. Foram obtidos diferentes padrões de resposta, demonstrando que a seletividade variava em função do tipo de material com o qual os eletrodos eram confeccionados. Observou-se a existência de relação linear entre a concentração de vapor e a intensidade das respostas obtidas. Dessa forma, os autores concluíram que o equipamento era capaz de qualificar e quantificar odores.

No mesmo período, Moncrieff³ desenvolveu um equipamento semelhante cujo elemento sensitivo consistia em um termoresistor revestido de diferentes materiais, tais como poli(cloreto de vinila) (PVC), gelatina e gordura vegetal. Foi observado que a seletividade do sensor era promovida pelo revestimento e deduziu-se que um instrumento munido de um arranjo de termoresistores revestidos com diferentes tipos de materiais poderia discriminar diferentes tipos de odores. Outros grupos desenvolveram equipamentos com diferentes tipos de sensores^{4,5,6}.

Vale mencionar que os estudos restringiam-se a investigar a capacidade de cada tipo de sensor para responder a um determinado odor. Apenas no começo da década de 1980 foi desenvolvida uma metodologia capaz de combinar as respostas, obtidas pelo equipamento formado por um conjunto de sensores, com técnicas de reconhecimento de padrões para os diferentes vapores-teste, assemelhando-se mais a

² Wilkens, W. F.; Hartman, J. D. An electronic analog for the olfactory processes. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1964**, *18*, 608-612.

³ Moncrieff, R. W. An instrument for measuring and classifying odours. *J. Appl. Physiol.* **1961**, *16*, 742-749.

⁴ Dravnieks, A.; Trotter, P. J. Polar vapour detection based on thermal modulation of contact potentials. *J.Sci.Instrum.* **1965**, *42*, 624-627.

⁵ Pshaenic, A. Gas and smoke detector uses low-leakage MOS-transistor. *Electronics* **1974**, *47*, 124-125.

⁶ Orlov, Y. G. Application of surface acoustic-waves (SAW) sorption gas analyzers. *Ind.Lab.* **1981**, *47*, 268-271.

um olfato humano⁷. A definição atualmente aceita para “nariz eletrônico” foi proposta por Gardner e Bartlett⁸:

“Um nariz eletrônico é um instrumento que consiste em um arranjo de sensores químico-eletrônicos com especificidade parcial e um apropriado sistema de reconhecimento de padrões, capaz de distinguir odores simples e complexos”.

Na Tabela 2.1 estão relacionados os principais tipos de sensores ordenados cronologicamente. Maiores detalhes serão discutidos posteriormente.

Tabela 2.1: Relação em ordem cronológica dos sensores utilizados em equipamentos do tipo “nariz eletrônico”.

Ano	Tipo
1954	Sensor eletroquímico ¹
1961	Pelistores ³
1974	Sensor de óxido metálico ⁵
1981	Sensor de onda acústica ⁶
1986	Sensor de fibra óptica ⁹
1989	Sensor de polímero condutor ¹⁰

Devido à simplicidade de interpretação das respostas obtidas a partir do nariz eletrônico frente a diferentes tipos de odores, pesquisas no sentido de aprimorar os diferentes tipos de sensores já existentes, bem como desenvolver técnicas de reconhecimento de padrões, vêm sendo realizadas. Há na literatura vários trabalhos de revisão sobre nariz eletrônico^{8, 11, 12, 13, 14,15,16,17}.

⁷ Persaud, K.; Dodd, G. H. Analysis of discrimination mechanisms of the mamalian olfactory system using a model nose. *Nature* **1982**, 299, 352-355.

⁸ Gardner, J. W.; Bartlett, P. N. A brief history of electronic nose. *Sens. Actuators B* **1994**, 18-19, 211-220.

⁹ Arnold, M. A. Fiber optic ammonia gas sensing probe. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 1137-1140.

¹⁰ Dickert, F. L. Polymer benzo[15]crown-5 complexes as sensor materials for solvent vapors - aromatic halogenated hydrocarbons and polar-solvents. *Angew Chem Int Edit.* **1989**, 28, 813-814.

¹¹ Shurmer, H. V. Development of an electronic nose. *Phys. Tec.* **1987**, 18, 170-176.

¹² Byfield, M. P. Olfactory array systems: The electronic nose. *GEC J. Res.* **1996**, 13, 17-27.

¹³ Pearce, T. C. Computational parallels between the biological olfactory pathway and its analogue 'the electronic nose'. 2. Sensor-based machine olfaction, *Biosystems* **1997**, 41, 69-90.

¹⁴ Garner, J. W.; Bartlett, P. N. *Electronic Noses: Principles and Applications*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1999.

¹⁵ Schaller, E.; Bosset, J. O.; Escher, F. 'Electronic Noses' and their application to food, *FOOD. Sci. Technol. Leb.* **1998**, 31, 304-316.

¹⁶ Mielle, P. 'Electronic noses': Towards the objective instrumental characterization of food aroma, *Trends Food Sci. Tech.* **1996**, 7, 432-438.

¹⁷ Ampuero, S.; Bosset, J. O. The electronic nose applied to dairy products: a review, *Sensor. Actuat., B* **2003**, 94, 1-12.

2.1 - O nariz eletrônico

Tendo como base a definição postulada por Gardner⁸, um nariz eletrônico pode ser resumidamente esquematizado conforme ilustrado na Figura 2.2.

Figura 2.2: Esquema resumido do nariz eletrônico.

O nariz eletrônico é dotado de um arranjo de sensores, que interagem de forma distinta com cada tipo de odor. Essa interação é percebida pelo sensor pela mudança no sinal (variação da resistência, por exemplo). Os sinais emitidos por cada sensor são digitalizados no transdutor e enviados para o computador, onde são tratados por meio de métodos estatísticos, de modo que cada odor gera um padrão de respostas. Vale lembrar que o processo de treinamento do nariz eletrônico é semelhante ao do olfato humano, ou seja, é necessário expor os nariz eletrônico a um odor padrão, em diferentes concentrações, de forma que ele possa reconhecer o odor durante a análise de rotina.

Para ilustrar a diferença entre a caracterização de vapores por meio de nariz eletrônico e por cromatografia em fase gasosa, metodologia mais usual, utilizaremos a caracterização de vapores exalados por café. A Tabela 2.2¹⁴ apresenta as substâncias aromáticas típicas presentes no odor de café.

Tabela 2.2¹⁴: Relação de algumas classes de substâncias e número de moléculas presentes no aroma do café.

Classe	Nº de substâncias	Classe	Nº de substâncias
Hidrocarbonetos	31	Fenóis	44
Álcoois	19	Furanos	108
Aldeídos	28	Tiofenos	26
Cetonas	70	Pirróis	74
Ácidos carboxílicos	20	Oxazóis	28
Ésteres	30	Tiazóis	27
Lactonas	8	Piridinas	13
Aminas	21	Pirazinas	79
Tióis, sulfetos	13	Outros	31
		Total 670	

Na cromatografia gasosa, a amostra líquida é vaporizada no injetor e a mistura sofre separação na coluna cromatográfica, onde o tempo de retenção de cada substância dependerá da afinidade com a coluna e da massa molecular. Ao atingir o detector gera-se um sinal relativo a cada substância presente na mistura. O cromatograma resultante, de uma coluna cromatográfica ideal, apresentaria 670 picos com intensidades proporcionais à concentração de cada substância presente no café. Assim, se um tipo diferente de café fosse analisado, praticamente as mesmas substâncias deveriam ser encontradas, porém em proporção diferente. O tempo gasto para a realização da análise é relativamente grande. Outro fator que deve ser levado em consideração é que as colunas cromatográficas normalmente utilizadas não apresentam resolução suficiente para separar os diversos componentes de uma mistura complexa, como a do aroma de café, que devem apresentar semelhantes massas moleculares e afinidades com a coluna cromatográfica, de modo que diferentes tipos de café poderão apresentar cromatogramas semelhantes.

No caso do nariz eletrônico, os vapores das substâncias aromáticas atingem o arranjo de sensores simultaneamente. Considerando que o equipamento é dotado de arranjo de diferentes tipos de sensores, cada um deles emitirá um sinal que, após ser digitalizado, é enviado para um computador. O conjunto de sinais digitalizados é tratado matematicamente de modo a gerar um padrão, a "impressão digital" para este tipo de café. Se exposto a outro tipo de café, o padrão de resposta deverá ser diferente. O diferencial nesta metodologia está na forma com que cada tipo de sensor interage com os vapores de substâncias, bem como nos métodos de tratamento dos sinais gerados.

2.2 - Sensor de odor

Antes de iniciar a descrição dos diferentes tipos de sensores usados em narizes eletrônicos, apresentaremos algumas características que devem ser comuns a todos:

a - Especificidade parcial e sobreposição de respostas¹³

Os elementos sensitivos dos sensores de odor devem ser capazes de interagir com uma grande variedade de vapores de substâncias de forma diferenciada, ou seja, devem apresentar especificidades parciais. As respostas obtidas a partir destes sensores não devem se sobrepor, isto é, devem responder de diferentes formas aos mesmos tipos de vapores, aumentando a quantidade de informações.

b - Respostas rápidas e reprodutíveis¹⁴

A resposta do sensor depende da afinidade do elemento sensitivo com as moléculas que constituem os vapores-teste. A afinidade é medida pela velocidade de resposta do sensor ao entrar em contato com os vapores-teste. A reversibilidade e a reprodutibilidade da resposta também são fatores que devem ser considerados. A Figura 2.3 ilustra uma resposta típica de sensores de odor.

Figura 2.3¹⁴: Resposta de um sensor de odores em função do tempo a um pulso retangular de odor com magnitude c_s .

O perfil da resposta de cada sensor, isto é, a inclinação da curva, bem como o tempo de recuperação ($t_{\text{recuperação}}$) (Figura 2.3) dependem da forma de interação com as

moléculas de vapores-teste. Outro fator que promove a alteração no perfil da resposta do sensor é a concentração de moléculas de vapor.

2.2.a - Sensores eletroquímicos

Conforme foi mencionado anteriormente, este tipo de sensor foi o primeiro a ser desenvolvido com o objetivo de identificar odores¹. A resposta deste sensor se dá pela variação na corrente, consequência da reação de oxidação ou redução, dependendo da forma com que o eletrodo de trabalho é polarizado.

Se o eletrodo de trabalho estiver positivamente carregado, atuará com oxidante e poderá detectar vapores susceptíveis a reação de oxidação como, por exemplo, CO:

Por outro lado, se estiver negativamente carregado, o sensor poderá perceber substâncias susceptíveis a reação de redução, como, por exemplo, NO₂:

A sensibilidade deste tipo de sensor pode ser afetada pelo tipo de metal do qual o eletrodo de trabalho é constituído. Revestimento de carbono com material hidrofóbico também promove alterações na resposta deste tipo de sensor. O esquema deste tipo de sensor está ilustrado na Figura 2.4:

Figura 2.4¹⁴: Esquema básico de um sensor eletroquímico.

Basicamente, este sensor pode ser descrito como sendo uma cela eletroquímica. As moléculas de vapores, ao penetrarem na cela, difundem-se pelos

poros da membrana e, ao atingirem o eletrodo de trabalho, sofrem reação de oxidação ou redução, provocando variação na corrente.

Uma das vantagens deste tipo de sensor é a grande tolerância à umidade, devido ao fato de o eletrólito ser constituído por uma solução aquosa concentrada de ácido sulfúrico ou hidróxido de potássio. Outras vantagens são o funcionamento à temperatura ambiente, baixo consumo de energia e elevado tempo de vida útil (aproximadamente dois anos).

2.2.b - Pelistores

Pelistores¹⁴ são detectores de vapores de substâncias combustíveis ou inflamáveis. Este sensor é constituído por um fio de platina em espiral envolto por uma bolha de alumina porosa, contendo partículas de metais preciosos (Figura 2.5). A platina tem a função de aquecer a bolha ($\approx 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e medir a variação da temperatura (resposta do sistema) promovida pela reação entre os vapores de substâncias combustíveis e as partículas de metais contidas nos poros da bolha de alumina.

Figura 2.5¹⁴: Esquema básico de um pelistor.

Este sensor apresenta sensibilidade ($\approx 500\text{ ppm}$) a todos os tipos de vapores de substâncias combustíveis, ou seja, é um sensor não específico para gases combustíveis. Seu longo tempo de vida útil, o torna comercialmente interessante.

As desvantagens deste sensor são:

1. alto consumo de energia, por trabalhar à elevada temperatura;
2. envenenamento por quantidades catalíticas de compostos contendo silício, fósforo ou chumbo, que podem sofrer oxidação na superfície da bolha, formando substâncias não voláteis.

2.2.c - Sensores de óxidos metálicos semicondutores (MOS)

Um dos sensores mais conhecidos comercialmente, o sensor de óxidos metálicos semicondutores, foi desenvolvido inicialmente para aplicação doméstica¹⁸ em detectores de vazamento de gás, que receberam o nome de sensor Taguchi. A resposta deste tipo de sensor é dada pela mudança na condutividade promovida pela adsorção de gases.

Este sensor é constituído por um tubo de cerâmica, aquecido por um fio metálico e revestido por um filme de óxido metálico semicondutor (Figura 2.6):

Figura 2.6¹⁴: Estrutura de um sensor de gás de dióxido de estanho.

Durante a análise, o sensor adsorve oxigênio do ar em seus poros. O oxigênio captura os elétrons livres presentes na banda condutora do filme, aumentando sua condutividade elétrica. Na presença de vapores, a condutividade é reduzida devido à interação entre as moléculas de vapores e o oxigênio adsorvido.

A resposta obtida a partir desse tipo de sensor depende:

- a. dos tipos de filmes de óxidos metálicos que revestem o sensor, que podem ser:
 - doadores de elétrons (tipo *n*): respondem a moléculas susceptíveis a sofrerem redução. Exemplos mais comuns desse tipo de revestimento são dióxido de estanho ou titânio, óxido de ferro (III) e óxido de zinco.
 - receptores de elétrons (tipo *p*): respondem a moléculas susceptíveis a sofrerem oxidação. Exemplos mais comuns desse tipo de revestimento são óxido de níquel e óxido de cobalto.

¹⁸ Garner, J.W.; Bartlett, P.N. *Electronic Noses: Principles and Applications*, Oxford Univ.Press, Oxford, 1999, 74-78.

- b. da temperatura de trabalho. Normalmente esse tipo de sensor trabalha na faixa entre 300 °C e 600 °C, pelos seguintes motivos:
- abaixo de 100 °C, o retículo do revestimento do sensor é preenchido por água, gerada durante a reação com os vapores analisados, afetando a análise de amostras posteriores.
 - entre 100 °C e 200 °C, a velocidade da reação entre os vapores e o óxido metálico é reduzida, tornando a resposta do sensor mais lenta.
- c. do tipo de dopante, quantidades catalíticas de metais adicionados no filme de óxido metálico. Normalmente são paládio, platina ou ouro.
- d. do tamanho das partículas do semiconductor policristalino.

Com base nos fatores mencionados acima, pode-se confeccionar vários sensores com sensibilidade a diferentes tipos de vapores.

Uma das características que faz com que o sensor de óxidos metálicos semicondutores seja de grande interesse comercial é a sua resistência à umidade, que normalmente está presente nas amostras (alimentos e bebidas). Entretanto, por trabalhar a elevada temperatura, o consumo de energia é relativamente alto. Considerando a aplicabilidade desses sensores, estudos foram realizados com o objetivo de reduzir o consumo de energia. Os dispositivos atualmente utilizados para esses tipos de sensores estão esquematizados na Figura 2.7¹⁹:

Figura 2.7¹⁹: Esquema de sensores de gás MOS de baixo consumo de energia. a) com aquecedor vertical e b) com aquecedor lateral.

¹⁹ Corcoran, P.; Shurmer, H. V.; Gardner, J. W. Integrated tin oxide sensors of low power consumption for use in gas and odour sensors, *Sens. Actuators B* **1993**, 15-16, 32-37.

2.2.d - Sensores de transistores de efeito de campo de óxidos metálicos semicondutores (MOSFET)

Os sensores de transistores de efeito de campo (FET) são dispositivos formados por uma camada de silício semicondutor, uma de óxido de silício e uma de metal catalítico (paládio, platina, irídio ou ródio), denominado “porta”. O esquema básico desse tipo de sistema está ilustrado na Figura 2.8¹⁵:

Figura 2.8¹⁵: Esquema básico de um sensor de transistor de efeito de campo, onde V_{PF} é o potencial porta-fonte e i_{DF} é a corrente dreno-fonte.

A condutividade elétrica entre os contatos de fonte e de dreno (σ_{DF}) é influenciada por um campo elétrico gerado quando se aplica um potencial entre os contatos de porta e de fonte (V_{PF}). Devido à interação entre vapores de substância e a porta metálica, ocorrem alterações no campo elétrico interpretadas pelo equipamento como mudança de sinal.

Normalmente²⁰, a porta dos sensores MOSFET é revestida com paládio devido às suas propriedades catalíticas e à permeabilidade a átomos de hidrogênio. Esse processo ocorre rapidamente a elevadas temperaturas. Portanto, esse tipo de sensor, em princípio, só é capaz de perceber moléculas de substâncias capazes de se dissociar na superfície do paládio, tais como H_2 , H_2O , H_2S . Os átomos de hidrogênio gerados por tais substâncias difundem-se rapidamente através do metal gerando um dipolo na interface metal-isolante, de modo a provocar uma mudança no campo elétrico do transistor (Figura 2.9). Uma vez que a temperatura necessária à reação de desidrogenação é diferente para cada tipo de substrato, alguma seletividade pode ser obtida, trabalhando-se com diferentes temperaturas.

²⁰ Bergveld, P.; Hendrikse, J.; Olthuis, W. Theory and application of the material work function for chemical sensors based on the field effect principle. *Meas. Sci. Technol.* **1998**, *9*, 180-1808.

Figura 2.9¹⁴: Princípio de operação de um sensor MOSFET.

Para que a percepção de outros tipos de moléculas, tais como monóxido de carbono e amônia, seja possível, sensores MOSFET têm sido confeccionados com porta revestida por uma camada descontínua de filme metálico (neste caso o metal normalmente utilizado é a platina). As fendas do revestimento adsorvem os vapores e, devido à interação dipolo-dipolo, ocorre uma perturbação no campo elétrico que afeta a condutividade do sensor.

Como um dos fatores que determina a seletividade do sensor MOSFET é a temperatura, torna-se necessária a utilização de equipamentos que estabilizem a temperatura da porta, o que o torna comercialmente inviável.

Uma variação desse tipo de sensor foi desenvolvida por Blackburn²¹, que consiste de um sensor MOSFET com porta suspensa (SGFET) (Figura 2.10):

Figura 2.10¹⁴: Esquema do sensor MOSFET com porta suspensa.

Nessa configuração, os vapores têm acesso direto à interface metal/ isolante, de forma que a interação com qualquer tipo de molécula polar prótica ou aprótica afeta o campo elétrico. Assim, o fator temperatura passa a ter menor influência na sensibilidade desse sensor e a seletividade dependerá do material com o qual a porta é confeccionada.

²¹ Blackburn, F. G.; Levy, M.; Janata, J. Field-effect transistor sensitive to dipolar molecules. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *43*, 700-701.

A seletividade do sensor SGFET pode ser ampliada revestindo-se a porta com polímero condutor. A vantagem de se utilizar polímeros condutores como material de porta é o fato de o sensor trabalhar a temperatura ambiente, de modo a reduzir o consumo de energia. Outro fator importante é que a seletividade depende não somente do tipo de polímero, mas também do tipo de dopante.

2.2.e - Sensor de cristal piezoelétrico

Alguns cristais como quartzo, quando cortados em forma de lâmina, apresentam o fenômeno da piezoelectricidade, ou seja, quando submetidos a uma certa força (pressão) exibem uma diferença de potencial proporcional à pressão sofrida, sendo tal efeito reversível.

Quando usadas como sensores de gases, as lâminas de cristal de quartzo são revestidas por materiais sensitivos, tais como a fase estacionária de uma coluna de cromatografia gasosa, lipídios, polímeros, ou qualquer outro material que seja química e fisicamente estável. Quando expostos a vapores, os revestimentos adsorvem certas moléculas, aumentando sua massa e, conseqüentemente, reduzindo a freqüência de oscilação do cristal.

Dependendo do corte e da configuração dos eletrodos, os cristais podem vibrar no modo de onda acústica de volume (BAW, *bulk acoustic wave*), ou no modo de onda acústica de superfície (SAW, *surface acoustic wave*).

Os sensores piezoelétricos BAW são conhecidos como “*microbalança de cristal de quartzo*”, pelo fato de atuarem como uma balança, ou seja, sua resposta muda na proporção da quantidade de massa adsorvida. Nesses sensores, a lâmina de cristal de quartzo é posicionada entre dois eletrodos de ouro, sendo um deles revestido por material adsorvente. Ao aplicar uma voltagem de corrente alternada (a.c.) através dos dois eletrodos, o dispositivo oscila com uma freqüência de ressonância característica, na faixa entre 10 MHz e 30 MHz. O quartzo oscila de maneira que o deslocamento de partículas na superfície do sensor ocorre na direção de propagação da onda, isto é, no modo de cisalhamento transversal (Figura 2.11a).

O princípio dos sensores piezoeletrônicos SAW é semelhante ao dos sensores BAW. Nesse caso as oscilações de radiofreqüência são transmitidas pelo campo elétrico gerado por eletrodos depositados na mesma face do cristal de quartzo e o material sensitivo é aplicado entre os eletrodos. A freqüência de operação desse sensor é muito mais elevada do que a do BAW, entre 100 MHz e 1 GHz¹⁶. A oscilação do cristal é causada aplicando-se uma voltagem alternada nos pares de eletrodos interdigitados, que atuam como emissores e receptores. O tempo que uma onda leva

para percorrer o espaço entre o transmissor e o receptor depende da velocidade de propagação da onda acústica da superfície. A velocidade de propagação é afetada quando o material sensível adsorve moléculas de vapores e o equipamento interpreta essa alteração como sendo a resposta do sensor SAW a um determinado tipo de vapor (Figura 2.11b).

Figura 2.11¹⁶: Esquema de sensores piezoelétricos: a) BAW e b) SAW

A seletividade dos sensores piezoelétricos está relacionada com o tipo de material utilizado como revestimento. Considerando-se que existe uma grande variedade de materiais que podem ser usados para revestir esses sensores, teoricamente seria possível construir um nariz eletrônico simplesmente, com o emprego de um arranjo desses sensores.

O problema em se utilizar sensores piezoelétricos para fins comerciais deve-se à dificuldade em repô-los. Fatores como espessura do material sensível, umidade e temperatura afetam a frequência de trabalho; conseqüentemente, alteram a sensibilidade dos sensores, fazendo com que a cada reposição seja necessária a calibração dos sensores com vapores padrão, o que implica grande consumo de tempo.

2.2.f - Sensores de fibra óptica

Fibra óptica é um fio de vidro (sílica) transparente capaz de conduzir luz de uma extremidade a outra. A fibra é constituída por um núcleo e uma casca, vidros que apresentam diferentes índices de refração. A luz, ao incidir no núcleo da fibra, sofre múltiplas reflexões na interface entre o núcleo e a casca, pois o índice de refração da luz do núcleo (n_1) é maior do que o da casca (n_2). Este fenômeno é conhecido como "reflexão interna total" (Figura 2.12).

Figura 2.12¹⁴: Condução da luz na fibra óptica por reflexão interna total.

Com base no mecanismo de condução da luz na fibra óptica, pesquisas vêm sendo realizadas para aplicação deste material na confecção de sensores para equipamentos do tipo nariz eletrônico.

Sensores de gás de fibra óptica são preparados depositando-se uma mistura de polímero com indicador químico em uma das extremidades (Figura 2.13a). Nesse sistema, por reflexão interna total, a luz incidente em uma das extremidades é conduzida até a outra extremidade onde está depositado o indicador. A luz incidente provoca excitação do indicador, gerando uma luz fluorescente que é capturada e conduzida pelo mesmo fio até o detector (Figura 2.13b). A partir da interação entre os vapores e o indicador, a intensidade da luz, ou o comprimento de onda de luz, é alterado e percebido pelo detector²².

Figura 2.13¹⁴: a) Sensor de gás de fibra óptica e b) mecanismo de resposta do sensor.

Considerando que o diâmetro de um fio de fibra óptica pode ser de aproximadamente 2 µm, um arranjo constituído de dezenas de sensores, com diferentes seletividades, pode ser desenvolvido. Aliado a uma fonte de luz e detector, esse sistema pode ter pequenas dimensões, o que lhe permite ser acoplado em equipamentos portáteis, e ter grande interesse comercial.

O problema em se utilizar esse tipo de sensor deve-se aos seguintes fatores: baixa sensibilidade (maior do que 1000 ppm), pouca estabilidade e respostas pouco reprodutíveis.

²² Walt, D. R.; Dickinson, T.; White, J.; Kauer, J.; Johnson, S.; Engelhardt, H.; Sutter, J.; Jurs, P. Optical sensor arrays for odor recognition. *Biosens. Bioelect.* 1998, 13, 697-699.

2.2.g - Sensores de polímeros condutores

Assim como os sensores de óxidos metálicos (MOS), a resposta do sensor de polímero condutor se dá pela mudança em sua resistência devido à interação com moléculas de vapores. Seu mecanismo, entretanto, é complexo e ainda pouco conhecido.

Esse sensor é constituído de uma placa de material isolante com um par de eletrodos interdigitados na sua superfície sobre os quais é depositado um filme polimérico dopado (Figura 2.14). Ao aplicar um potencial nos eletrodos, gera-se uma corrente através do polímero condutor que é alterada na presença de compostos voláteis:

Figura 2.14: Esquema do sensor de polímero condutor.

A sensibilidade desse tipo de sensor está relacionada com o tipo de polímero condutor e com o dopante. Tendo em vista que existem vários tipos de polímeros condutores, sendo os mais conhecidos para esta finalidade os polipirróis²³, polianilinas²⁴ e politiofenos²⁵, cada um deles possuindo diferentes tipos de substituintes e considerando ainda que existem diferentes tipos de dopantes²⁶, tais como cloreto férrico, iodo, perclorato de sódio ou lítio, ácido canforsulfônico, etc., uma grande variedade de sensores, com diferentes seletividades, pode ser confeccionada.

²³ Hodgins, D. The development of an electronic 'nose' for industrial and environmental applications. *Sens. Actuators B* **1995**, 26-27, 255-258.

²⁴ Castillo-Ortega, M. M.; Rodriguez, D.E.; Encinas, J. C.; Plascencia, M.; Méndez-Velarde, F. A.; Olayo, R. Conductometric uric acid and urea biosensor prepared from electroconductive polyaniline – poly(*n*-butyl methacrylate) composites. *Sens. Actuators B* **2002**, 85, 19-25.

²⁵ De Wit, M.; Vanneste, E.; Geise, H. J.; Nagels, L. J. Chemiresistive sensors of electrically poly(2,5-thienylenevinylene) and copolymers: their response to nine organic vapours. *Sens. Actuators B* **1998**, 50, 164-172.

²⁶ Anitha, G.; Subramanian, E. Dopant induced specificity in sensor behaviour of conducting polyaniline materials with organic solvents. *Sens. Actuators B* **2003**, 92, 49-59.

Além desses fatores, sensores de polímeros condutores trabalham à temperatura ambiente, apresentam boa sensibilidade, especialmente para substâncias polares, não são susceptíveis a envenenamento e podem ser confeccionados em dimensões reduzidas, o que os torna de grande interesse comercial.

O principal problema em se utilizar esse tipo de sensor é sua curta vida útil, provavelmente causada pela oxidação do material polimérico, que acarreta um aumento da resistência do sensor.

2.3 - Tratamento de dados

Conforme mencionado anteriormente, o nariz eletrônico é composto por um arranjo de sensores com especificidades parciais. Ou seja, cada sensor apresenta diferente sensibilidade a um determinado tipo de vapor, gerando um conjunto de sinais. Por este motivo, a etapa de tratamento de dados é fundamental.

Os sinais digitalizados são tratados com o uso de métodos estatísticos. O mais utilizado é a análise do componente principal (PCA), que consiste em reduzir as variáveis dos conjuntos de dados de forma que a variância resultante seja maximizada. Em outras palavras, os dados serão ajustados em uma nova dimensão por meio de combinações lineares da dimensão inicial. As magnitudes dos coeficientes dão uma indicação da importância relativa das dimensões iniciais na estrutura dos dados. Esta metodologia foi por nós adotada para verificar a capacidade de discriminar os diferentes vapores-teste a que os sensores por nós desenvolvidos foram expostos. A utilização desta metodologia está descrita no Capítulo 4.

Na literatura são descritos outros métodos estatísticos utilizados para o tratamento de dados, obtidos a partir dos sensores^{13,14}. Os métodos atualmente disponíveis permitem que o nariz eletrônico seja utilizado apenas para fins específicos, tais como qualificação de bebidas, perfumes, etc. Entretanto, um novo sistema vem sendo desenvolvido utilizando inteligência artificial para desenvolver um sistema sensorial “pensante”, que se assemelha mais ao olfato humano.

2.4 - Aplicações

Nas indústrias de cosméticos, alimentos e bebidas, o odor é um dos aspectos mais importantes, exigindo constante monitoramento em toda etapa de produção. O olfato humano ainda é o instrumento utilizado para verificar se o aroma está dentro das especificações exigidas. O problema nesta metodologia é que, após constante

exposição a um determinado tipo de odor, a sensibilidade do olfato humano começa a diminuir, sendo necessária uma metodologia que não seja susceptível a este tipo de saturação e que forneça respostas de forma mais objetiva. Tradicionalmente, o instrumento utilizado para analisar odor é o cromatógrafo a gás, mas os testes realizados neste tipo de equipamento são demorados, requerem pré-tratamento das amostras a serem analisadas e as respostas obtidas são relativamente complexas. O nariz eletrônico é o instrumento que apresenta grande potencial de aplicação nessas áreas, tendo como vantagens a rápida aquisição de respostas e a possibilidade de as análises serem realizadas *in loco*.

Lee e col.²⁷, utilizando técnicas de microengenharia, desenvolveram arranjo de microsensores MOS (ZnO dopado com Al₂O₃, SnO₂ dopado com Pd, ZnO sem dopante e WO₃ sem dopante). Os sensores MOS assim desenvolvidos têm como vantagem o controle da temperatura de trabalho e pequena dimensão, o que facilita a utilização em arranjo de sensores. Pelo fato de serem produzidos em sistema automático e em série, seu custo é baixo, bem como o consumo de energia (≈ 65 mW). O nariz eletrônico usando microsensores MOS e técnica de reconhecimento de padrões por rede neural foi capaz de distinguir os vapores gerados a partir de metanotiol, trimetilamina, etanol, monóxido de carbono e seis diferentes tipos de odores complexos, como aroma de cenoura, cebolinha, perfumes feminino e masculino, whisky e molho shoyu.

Cao *et al*.²⁸, utilizando nariz eletrônico com arranjo de sensores piezoelétricos de quartzo revestidos por doze tipos de compostos orgânicos como materiais sensitivos, suportados por PVC, e usando análise de componente principal para tratar os resultados obtidos, foram capazes de diferenciar vapores gerados a partir de quatro tipos de perfumes. Com base nesse mesmo sistema, análises de três tipos de bebidas alcoólicas, vinhos e refrigerantes foram realizadas, tendo o nariz eletrônico apresentado capacidade de diferenciar as três categorias.

O odor é um aspecto importante no controle de qualidade de azeite de oliva regulado por órgãos internacionais como o European Union ou International Olive Oil Council (controle realizado por assessores treinados). Aparicio e col.²⁹ usaram nariz eletrônico contendo um arranjo de 32 sensores de polímeros condutores comerciais para analisar azeite de oliva. Os testes consistiam em verificar a sensibilidade dos sensores frente às substâncias responsáveis pelo odor rançoso. Para isso os sensores

²⁷ Hong, H. K.; Shin, H. W.; Yun, D. H.; Kim, S. R.; Kwon, C. H.; Lee, K.; Moriizumi, T. Electronic nose system with micro gas sensor array. *Sensor. Act. B* **1996**, 35-36, 338-341.

²⁸ Cao, Z.; Lin, H. G.; Wang, B. F.; Xu, D.; Yu, R. Q. A perfume odour-sensing system using an array of piezoelectronic crystal sensor with plasticized PVC coating. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 355, 194-199.

²⁹ Aparicio, R.; Rocha, S. M.; Delgadillo, I.; Morales, M. T. Detection of rancid defect in virgin olive oil by the electronic nose. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 853-860.

foram expostos a vapores de azeite de oliva português misturados com diferentes quantidades de óleos rançosos padrões. As análises, feitas em conjunto com assessores treinados, verificaram que os sensores de polímeros condutores apresentaram maior sensibilidade, sendo capazes de classificar corretamente as amostras testadas. Por meio de métodos matemáticos foi verificada a capacidade do nariz eletrônico de classificar as amostras de azeite de oliva como extra-virgem, frutado, virgem e comum.

Guadarrama e col.³⁰, também utilizando nariz eletrônico com sensores de polímeros condutores, preparados a partir da eletropolimerização do 3-metiltiofeno, pirrol e anilina com diferentes sais, analisaram diferentes tipos de vinhos de origem espanhola (dois vinhos tintos e um vinho branco). Pelo fato de sensores de polímeros condutores serem altamente sensíveis a etanol, inicialmente os vapores de vinho gerados pela passagem do gás hélio no frasco contendo amostra eram conduzidos para um frasco contendo uma resina Tenax TA, que é um material polimérico poroso e que tem pouca afinidade por água e etanol, sendo capaz, por outro lado, de reter e concentrar as substâncias responsáveis pelo odor do vinho. A umidade e o etanol eram eliminados passando uma corrente de hélio através do tubo, em seguida, este tubo era aquecido, liberando as substâncias odorantes. Desta forma, os vapores analisados eram basicamente as substâncias responsáveis pelos odores dos diferentes tipos de vinhos testados. Por meio de análises estatísticas, o nariz eletrônico foi capaz de diferenciar os três tipos de vinhos.

A poluição do ar é considerada uma real ameaça à sociedade moderna. Os poluentes gerados pelas indústrias podem ser espalhados a uma grande distância, depositando-se em áreas remotas da fonte de emissão. Portanto, é de grande importância desenvolver métodos rápidos e acurados que sejam capazes de detectar e identificar o tipo de poluente. Verstraete e col.³¹, usaram nariz eletrônico dotado de 12 sensores do tipo MOS comerciais para detectar gases como metano, butano, amônia, ácido clorídrico, óxido nítrico e dióxido de carbono. Apesar desse sistema apresentar menor sensibilidade do que o olfato humano para traços de substâncias, foi observado que o nariz eletrônico é um instrumento analítico útil para quantificar e identificar amostras de substâncias.

Assim como o controle de qualidade de poluentes emitidos para o ar, o controle de qualidade de efluentes domésticos e industriais tem aspecto importante no setor ambiental. O derramamento acidental de algumas substâncias químicas, causado por falha no controle de qualidade dos efluentes, pode provocar sérios danos ao meio

³⁰ Guadarrama, A.; Fernández, J. A.; Íñiguez, M.; Souto, J.; de Saja, J. A. Array of conducting polymer sensors for the characterisation of wines. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *411*, 193-200.

³¹ Maricou, H.; Pereira, D.; Verschuere, L.; Philips, S.; Verstraete, W. Measurements of some volatile compounds by means of electronic nose. *Water, Air, Soil Pollut.* **1998**, *107*, 423-442.

ambiente, além de afetar o abastecimento de água potável. Uma metodologia que apresente respostas rápidas pode evitar este tipo de acidente, finalidade para a qual intensas pesquisas para utilização do nariz eletrônico vêm sendo realizadas. Stuetz e col.³², usando nariz eletrônico equipado com 12 sensores de polímeros condutores comerciais, desenvolveram uma metodologia para análise *on-line* de efluentes. O objetivo desse estudo foi desenvolver uma técnica de amostragem que reduzisse o efeito da umidade nas respostas dos sensores. A condição ideal de amostragem foi obtida combinando-se alguns parâmetros: temperatura, velocidade de fluxo de gás e porosidade do pulverizador (sistema que conduz os vapores de amostras para a câmara que contém os sensores).

Gardner e col.³³, utilizando um nariz eletrônico dotado de 6 sensores do tipo MOS, estudaram uma metodologia para detectar toxinas geradas por cianobactérias. A cianobactéria, popularmente conhecida como alga azul, cresce em lagos e reservatórios de água e gera mau odor. O principal problema causado por ela é a produção de toxinas que podem causar envenenamento de gado, aves, peixes e seres humanos. Para realização desse teste, o nariz eletrônico foi usado para monitorar continuamente o crescimento *in vitro* da cianobactéria por um período de 40 dias. Esse sistema mostrou-se capaz de classificar as toxinas produzidas pela cianobactéria.

Com base na capacidade do nariz eletrônico de monitorar o crescimento de bactérias em meio aquoso, a possibilidade de utilizar esse sistema para diagnosticar doenças vem sendo intensamente estudada. A principal vantagem está no fato de ser um método não invasivo, o que reduz drasticamente os riscos de infecção hospitalar.

O diagnóstico de doenças via odor é uma metodologia já conhecida na medicina chinesa antiga e reconhecida por Hipócrates no século 4 AC. Existem bases científicas que validam esta metodologia: a diabetes, por exemplo, é uma doença causada por distúrbios no metabolismo de carboidrato, o que provoca uma elevada concentração de açúcar no sangue. Ao mesmo tempo, o metabolismo da gordura é acelerado formando ácidos graxos que são convertidos a corpos cetônicos. Em pequenas quantidades, podem ser usados para produção de tecidos musculares. Em grandes quantidades, porém, são eliminados, sendo a acetona uma das substâncias voláteis formadas, podendo ser eliminada durante a respiração. Com base neste princípio, Ping e col.³⁴ utilizaram um nariz eletrônico equipado de cinco sensores do tipo MOS. O teste consistia em analisar o hálito de 32 pessoas, 18 das quais eram

³² Bourgeois, W.; Hogben, P.; Pike, A.; Stuetz, R. M. Development of a sensor array based measurement system for continuous monitoring of water and wastewater. *Sensor. Act. B* **2003**, *88*, 312-319.

³³ Gardner, J. W.; Shin, H. W.; Hines, E. L.; Dow, C. S. An electronic nose system for monitoring the quality of potable water. *Sensor. Act. B* **2000**, *69*, 336-341.

³⁴ Ping, W.; Yit, T.; Haibao, X.; Farong, S. A novel method for diabetes diagnosis based on electronic nose. *Biosens. Bioelect.* **1997**, *12*, 1031-1036.

diabéticas. Os resultados demonstraram que esse sistema é um eficiente instrumento para diagnosticar diabetes, sendo capaz de diferenciar pessoas diabéticas daquelas que não apresentam a doença. A vantagem dessa metodologia deve-se ao fato de ser rápida, indolor e não invasiva.

Helicobacter pylori é uma bactéria freqüentemente presente em gastrite, úlcera gástrica ou duodenal, e associada ao câncer de estômago. Tumer e col.³⁵ utilizaram um nariz eletrônico equipado com arranjo de 14 sensores de polímeros condutores comerciais para desenvolver uma metodologia a fim de analisar 6 tipos diferentes de bactérias. Os autores verificaram que o nariz eletrônico foi capaz de identificar as bactérias, pelo fato de cada espécie gerar um vapor de substância característico.

Tabela 2.3: Odores gerados por bactérias devido a reação metabólica com precursores bioquímicos específicos³⁵.

Composto volátil	Meio	Bactéria
Etanol	Arabinose, lactose	<i>E. coli</i> , <i>Klebsiella sp.</i>
Isobutanol, acetato de isopentila, cetonas, 1-undeceno	Tripticase de caldo de soja	<i>Proteus sp</i> , <i>Kebsiella sp</i> , <i>Staph. aureus</i> , <i>Pseudonomas sp</i>
Dimetil sulfeto, metil mercaptana	L-metionina	<i>Proteus sp</i>
Trimetilamina, acetato de etila	Acetilcolina	<i>Proteus sp</i> , <i>Enterococcus sp</i> , <i>Klebsiella sp</i>
Isobutilamina, isopentilamina, etilamina	Caldo (complexo)	<i>Proteus sp</i> , <i>C. septicum</i>
Benzaldeído, isobutiraldeído, isovaleraldeído	Fenilalanina, valina leucina	<i>Proteus sp</i>
metanol, metil cetonas, 2-heptanona, 2-aminoacetofenona	Caldo (complexo)	<i>P. aeuroginosa</i>

³⁵ Pavlou, A. K.; Magan, N.; Sharp, D.; Brown, J.; Barr, H.; Turner, A. P. F. An intelligent rapid odour recognition model in discrimination of *Helicobacter pylori* and other gastroesophageal isolates *in vitro*. *Biosens. Bioelect.* **2000**, *15*, 333-342.

Lai *et al*³⁶ desenvolveram metodologia para detectar e identificar as bactérias responsáveis pelas infecções respiratórias usando nariz eletrônico equipado com arranjo de 32 sensores de polímeros condutores comerciais. Para realização dos testes, amostras de uma variedade de bactérias (*Pseudomonas aeruginosa*, *Haemophilus influenza*, *Streptococcus pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Proteus mirabilis*, *Stenotrophomonas maltophilia*) foram criadas *in vitro*.

O monitoramento de ar em ambientes fechados, como foguetes e estações espaciais, é importante para garantir a saúde dos tripulantes, bem como a integridade dos equipamentos. Análises realizadas na atmosfera de naves espaciais, após missão espacial, indicaram presença de contaminantes. Além de detectar a presença de contaminantes, o equipamento deve ser capaz de identificá-los. Um segundo aspecto do instrumento a ser utilizado para monitorar a atmosfera de uma nave, ou estação espacial, é evitar incêndio provocado por sobrecarga nos fios elétricos. Esse tipo de acidente ocorre inicialmente pelo aquecimento dos fios elétricos. Nesse caso, o equipamento detectaria as substâncias liberadas pela decomposição do isolante que reveste os fios. Finalmente, o sistema deve ser capaz de detectar presença de substâncias carcinogênicas como hidrazina, ou monometilidrazina, utilizadas no combustível, ou agentes oxidantes como tetróxido de dinitrogênio na câmara de pressurização. Ao saírem da espaçonave, resíduos dessas substâncias podem ficar retidas nas roupas dos astronautas, ou em seus equipamentos; ao serem pressurizadas durante o procedimento de entrada, tais substâncias podem ser vaporizadas e contaminar os outros compartimentos. Young e col.³⁷ utilizaram 7 narizes eletrônicos de diferentes tipos de sensores (MOS, polímero condutor e piezoelétrico) comerciais para desenvolver uma metodologia para esta finalidade. Os testes foram divididos em três partes: 1º) foi simulada uma câmara de pressurização, onde a pressão variou de 150 a 750 Torr; para isso, o nariz eletrônico foi montado em um cilindro conectado a uma bomba de vácuo. Válvulas foram instaladas nas linhas de vácuo e de amostra de forma que o fluxo de entrada e saída de amostra fosse equilibrado. 2º) Amostras de isolantes usados nos fios elétricos foram fornecidos e submetidos a aquecimento, de modo a gerar vapores que foram analisados pelos narizes eletrônicos. 3º) A sensibilidade dos sensores foi testada a diferentes concentrações de vapores de hidrazina, metilidrazina, dióxido de nitrogênio, tolueno, acetona, metiletilcetona, xileno, tricloroetileno e álcool isopropílico. Testes para verificar a capacidade de identificar os diferentes vapores-teste também foram realizados. Dentre os equipamentos testados, apenas o equipamento de marca

³⁶ Lai, S. Y.; Deffenderfer, O. F.; Hanson, W.; Philips, M. P.; Thaler, E. R. Identification of upper respiratory bacterial pathogens with the electronic nose. *Laryngoscope* **2002**, *112*, 975-979.

³⁷ Young, R. C.; Buttner, W. J.; Linnell, B. R.; Ramesham, R. Electronic nose for space program applications. *Sens. Act. B* **2003**, *93*, 7-16.

KAMINA (Figura 2.15), fabricado pela Karlsruhe Research Center, dotado de um arranjo de 38 sensores do tipo MOS, foi capaz de satisfazer as exigências da NASA.

2.5 - Narizes eletrônicos comerciais

Na Figura 2.15 e na Tabela 2.3 estão ilustrados alguns exemplos de narizes eletrônicos comerciais^{38, 39}:

a)

Modelo: QMB DI
Marca: HKR Sensorsysteme, Germany

b)

Modelo: Cyranose 320
Marca: Cyrano Science, USA

c)

Modelo: Cosmos XP-329
Marca: New Cosmos Electric, Japan

d)

Modelo: Kamina
Marca: Forschungszentrum Karlsruhe

Figura 2.15³⁸: Exemplos de narizes eletrônicos comerciais.

³⁸ a) <http://www.hkr-sensor.de/start.htm> (14/01/2004)

b) <http://cyranosciences.com/products/cyranose.html> (14/01/2004)

c) <http://cyranosciences.com/products/cyranose.html> (14/01/2004)

d) http://www-iffa.fzk.de/IFFA_Webseiten/Webseiten_Goschnick/Webseiten_Goschnick_Kamina/Default_Eng.htm (14/01/2004)

³⁹ <http://www.ee.leeds.ac.uk/nanomsc/enterprise/casestudyblue.pdf> (17/01/2004)

Tabela 2.4: Relação de narizes eletrônicos comerciais.

Companhia	País	Observações
Agilent Technology (Hewlett-Packard)	Alemanha	Utiliza metodologia quadrupolo para fazer com que o sensor de massa seja robusto, estável e confiável.
Airsense	Alemanha	<i>On-line</i> com espectrômetro de massas.
Alpha MOS	França	Combina tecnologia de múltiplos sensores: MOS, polímeros condutores ou piezoelétrico. Tecnologia desenvolvida para odores complexos e grande parte dos compostos voláteis.
Applied Sensor	Suécia	Utiliza sensor MOSFET, aplicação em controle de qualidade, controle de processo, meio ambiente e diagnóstico médico.
Bloodhound Sensors	Inglaterra	-
Cyrano Sciences	EUA	-
Element	Israel	Usa sensor MOS, aplicação em análise de peixe.
EnviroNics Industry Oy	Finlândia	Deteccção eletroquímica de íons positivos e negativos.
Electronic Sensor Technology	EUA	Usa sensor piezoelétrico para monitoramento do ar, água e solo. Especializado para detecccão de drogas, TNT, nitroglicerina, substâncias orgânicas voláteis em água potável.
HKR Sensorsysteme	Alemanha	Utilizado no setor alimentício e de cosméticos. Usa sensor piezoelétrico.
Illumina Inc	EUA	Tecnologia de arranjo de módulos para análise, em larga escala, de variação genética.

Lennartz Electronic	Alemanha	Utiliza combinação de sensores comerciais do tipo MOS e piezoelétrico.
Marconi Applied Technologies	Inglaterra	Utiliza sensor MOS, piezoelétrico e de polímeros condutores.
Microsensor Systems	EUA	Utiliza sensor piezoelétrico.
OligoSense	Bélgica	Utiliza sensor de oligômeros condutores.
Daimler Chrysler Aerospace RST Rostock	Alemanha	Utiliza sensor MOS e piezoelétrico.
SMart Nose	Suíça	Baseado no espectrômetro de massas.

Conforme é possível observar na Tabela 2.3, o nariz eletrônico já é um equipamento produzido e comercializado em diversos países. Entretanto, ainda são pouquíssimos os modelos dotados de sensores de polímeros condutores. Certamente, esses novos materiais serão cada vez mais empregados devido às suas propriedades peculiares, que permitirão obter sensores cada vez menores e mais flexíveis, seletivos e de baixo custo.

Objetivos

Por aproximadamente uma década, nosso grupo de pesquisas vem sintetizando polímeros da família dos PPVs por *via* eletroquímica. Essa metodologia, além de operar em condições reacionais brandas, ou seja, a temperatura e pressão ambientes, apresenta rendimentos elevados, pode ser empregada na preparação de uma grande variedade de polímeros¹, muitos deles não obteníveis pela rota de Wessling². Estudos da aplicabilidade dos polímeros por nós desenvolvidos em dispositivos opto-eletrônicos constituem outro campo de interesse do nosso grupo, sendo realizados em colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen³, da Universidade de Federal do Paraná, em Curitiba.

A presente tese de doutorado deu início a uma nova linha de pesquisa no grupo, que consiste nos estudos relacionados a sensores de gases para equipamentos do tipo nariz eletrônico, confeccionados com polímeros condutores, e foi iniciada em colaboração com o Prof. Dr. Herman J. Geise da Universidade de Antuérpia, Bélgica.

Um dos principais objetivos desta tese foi demonstrar que polímeros condutores da família dos PPVs poderiam ser empregados na confecção de sensores de gases, apresentando sensibilidade e seletividade frente a diferentes vapores orgânicos. Na Figura 3.1 estão ilustradas as fórmulas estruturais dos polímeros selecionados para esse estudo.

Figura 3.1: Fórmulas estruturais dos polímeros estudados.

¹ Utley, J. H. P.; Gruber, J. Electrochemical synthesis of poly(*p*-xylylenes) (PPXs) and poly(*p*-phenylene vinylenes) (PPVs) and the study of xylylene (quinodimethane) intermediates; an underrated approach. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1613-1624.

² Wessling, R. A. The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* **1985**, *72*, 55-56.

³ Gruber, J.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A. Synthesis, properties and applications of poly(*p*-phenylenevinylene)s. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Nalwa, H. S. Ed.; Academic Press: New York, 2001; Vol. 8, Capítulo 4, 163-184.

A síntese dos precursores poliméricos e dos polímeros acima era outro objetivo desta tese. Cabe ressaltar que, com exceção dos polímeros 1 e 2, todos eram inéditos.

Finalmente, a caracterização espectroscópica de todos os polímeros, bem como a caracterização elétrica, térmica e por SEC de alguns deles, também estava entre os objetivos.

Resultados e discussão

4.1 - Síntese dos polímeros

As rotas sintéticas usadas para a preparação dos precursores dos polímeros **1** e **2**, assim como os rendimentos obtidos em cada etapa, estão ilustrados no Esquema 4.1:

Os métodos utilizados para a síntese dos compostos **9** e **10** foram adaptados da literatura¹: a preparação do composto **9** foi realizada por meio de uma reação de Williamson, que consistiu em tratar 2,5-dimetilfenol (**8**) comercial com etóxido de sódio em etanol anidro e, em seguida, com brometo de *n*-decila, conduzindo ao éter correspondente (**9**). O composto **10** foi preparado a partir do tratamento do reagente **8** com solução aquosa de hidróxido de sódio e, posteriormente, com sulfato de dimetila, levando à formação do respectivo éter metílico (**10**). O tratamento dos éteres **9** e **10**

¹ Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's textbook of practical organic chemistry*; 5th Ed.; Longman Group, U.K. Limited, New York, NY, 1989.

com *N*-bromossuccinimida (NBS)², na presença de peróxido de benzoíla (iniciador radicalar), calor e luz visível, forneceu os precursores poliméricos tetrabromados 11 e 12.

O esquema 4.2 ilustra a rota sintética seguida para a preparação dos precursores dos polímeros 3 a 7.

Esquema 4.2

² Utley, J. H. P.; Gao, Y. P.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Munoz-Escalona, A. An electrochemical route to poly(p-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quinodimethanes - preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1837-1845.

Para a síntese de 2,5-dimetiltiofenol (14) testamos duas metodologias:

Método A¹: Por esse método, o sal de diazônio gerado *in situ* a partir da reação entre 2,5-dimetilanilina, comercial, com nitrito de sódio, foi tratado com 1etilxantato de potássio (13), sintetizado em nosso laboratório a partir da reação entre dissulfeto de carbono e etóxido de potássio.

Método B³: Por esse método, reagimos *p*-xileno com ácido clorossulfônico, sendo o produto obtido reduzido com zinco metálico em meio ácido.

Optamos, entre as duas metodologias acima, pela B, pois, apesar de apresentar menor rendimento, seu procedimento é mais simples e não verificamos a presença de subprodutos de difícil separação. No caso da metodologia A, a cromatografia em fase gasosa acusou a presença de um subproduto identificado pelo espectro de RMN de ¹H como sendo o 2,5-dimetilfenol (8), fazendo-se necessário submeter o produto desta reação a duas destilações. Outro fator que tornou a metodologia B mais interessante foi o fato de os reagentes serem facilmente adquiridos no mercado nacional.

Tendo em mãos os compostos 8 e 14 iniciamos as preparações dos precursores poliméricos 22-26. Inicialmente, tratamos o fenol 8 e o tiofenol 14 com os cloretos de ácidos, conduzindo aos produtos 17-21. Os cloretos de ácidos usados para a preparação dos compostos 17, 19 e 20 foram sintetizados em nosso laboratório a partir do tratamento dos respectivos ácidos carboxílicos com cloreto de tionila, ao passo que para os compostos 18 e 21 foi usado cloreto de ácido comercial. Em seguida, mediante tratamento com NBS, na presença de peróxido de benzoíla (iniciador radicalar), calor e luz visível, obtivemos os precursores poliméricos tetrabromados 22-26.

Uma vez obtidos os precursores poliméricos 11, 12 e 22 a 26, efetuamos ensaios de voltametria cíclica para a determinação de seus potenciais de redução. Na Figura 4.1 é ilustrado um exemplo de voltamograma de um precursor de PPV; na Tabela 4.1 estão relacionados os valores dos potenciais encontrados para todos os precursores estudados, empregados posteriormente nas eletrólises preparativas.

³ R. W. C. Li, *Eletro-síntese de alguns polímeros condutores e isolantes análogos a PPV e PPX*, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, 1998.

Figura 4.1: Voltamograma cíclico do precursor 26 (Hg, DMF/ TEAB 0,1 mol L⁻¹, 400 mV seg⁻¹).

Tabela 4.1: Valores de potenciais referentes ao segundo pico (Ep₂) dos precursores poliméricos.

Precursores	- Ep ₂ (V x Ag/ AgBr)
11 (R = OC ₁₀ H ₂₁)	1,95
12 ⁴ (R = OCH ₃)	1,60
22 (R = O ₂ CC ₁₁ H ₂₃)	1,25
23 (R = O ₂ CC(CH ₃) ₃)	1,55
24 (R = SC(O)C ₁₁ H ₂₃)	1,41
25 (R = SC(O)C ₂ H ₅)	1,45
26 (R = SC(O)C(CH ₃) ₃)	1,44

Efetuada-se as reduções catódicas dos precursores 11, 12 e 22-26, em condições potenciostáticas e empregando os potenciais listados na Tabela 4.1, obtivemos os polímeros 1-7 com rendimentos satisfatórios (Esquema 4.3).

⁴ Utley, J. H. P.; Gruber, J. Electrochemical synthesis of poly(*p*-xylylenes) (PPXs) and poly (*p*-phenylene vinylenes) (PPVs) and the study of xylylene (quinodimethane) intermediates; an underrated approach. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1613-1624.

Esquema 4.3

Convém ressaltar que nossa decisão em empregar o potencial de pico referente à segunda onda nas eletrólises preparativas baseou-se no mecanismo geral proposto para esse tipo de reação⁴ (Esquema 4.4). Assim, a primeira onda observada no voltamograma corresponde ao ganho de dois elétrons e à saída de dois íons brometo, com formação do polímero intermediário 27, e, a segunda, à entrada de mais dois elétrons e à eliminação de mais dois íons brometo com formação do polímero conjugado (PPV).

Esquema 4.4

Vale mencionar que o envolvimento de intermediários quinodimetânicos nesse tipo de reações eletroquímicas foi provado por Utley e col.⁵ a partir da redução do precursor dibromado **29** na presença de anidrido maleico. Nesse experimento, em vez de polímero, os autores obtiveram um aduto de Diels-Alder correspondente (**31**), que somente poderia ter sido obtido mediante a formação intermediária do *o*-quinodimetano (**30**) (Esquema 4.5).

⁵ Eru, E.; Hawkes, G. E.; Utley, J. H. P. Wyatt, P. B. Electro-organic reactions. Part 41. Diels-Alder reactions of *o*-quinodimethanes from the cathodic reduction of α,α' -dibromo-1,2-dialkylbenzenes, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3033-3044.

Esquema 4.5

A presença de grupos alifáticos nos polímeros, especialmente os de cadeia longa, tem como objetivo garantir a formação de polímeros solúveis em solventes orgânicos. Analisando os resultados obtidos (Esquema 4.3) verificamos que a média da relação fração solúvel/insolúvel para os polímeros 1, 3 e 5 foi de aproximadamente 3, enquanto para os polímeros 2, 4, 6 e 7 foi de aproximadamente 7. De acordo com o mecanismo ilustrado no Esquema 4.2, a formação do intermediário 27 determina o comprimento da cadeia, ou seja, enquanto o intermediário 27 for solúvel na solução eletrolítica, mais monômeros serão adicionados; a presença de substituintes volumosos favorece a solubilidade e, conseqüentemente, o crescimento da cadeia. Nossos resultados experimentais mostram, entretanto, que outros fatores podem influenciar a reação de formação dos polímeros, uma vez que obtivemos maior quantidade de frações insolúveis a partir da redução catódica dos precursores 11, 22 e 24, ou seja, aqueles que possuíam grupos laterais mais volumosos. Possivelmente, as frações solúveis dos polímeros com cadeias laterais curtas sejam constituídas, essencialmente, por pequenos oligômeros.

As frações insolúveis foram usadas para caracterização espectroscópica no infravermelho, caracterização térmica e confecção de pastilhas que, dopadas em atmosfera de iodo, foram usadas para medidas de condutividade elétrica. As frações solúveis foram usadas para caracterização via espectroscopia de RMN de ^1H , no ultravioleta, análises de SEC, confecção de dispositivos do tipo “sanduíche” TO/ polímero/ metal₂, para determinação de afinidade eletrônica, mobilidade de carga e potencial de ionização e, também, para confecção de sensores de gases.

4.2 - Caracterização dos polímeros

4.2.1 - Caracterização espectroscópica

Os espectros no infravermelho registrados para os polímeros 1-7 apresentaram bandas características dos grupos funcionais presentes. Esses espectros foram muito importantes para comprovar que os grupos funcionais foram preservados durante o processo de polimerização dos precursores. Convém comentar que para os polímeros 1, 3 e 5 foi possível observar uma banda de deformação angular ao redor de 950 cm^{-1} , indicando que a configuração do grupo vinilênico é *trans*.

Assim como os espectros no infravermelho, os de RMN de ^1H também apresentaram os sinais esperados para cada estrutura. Entretanto, devido ao alargamento dos sinais, típico em materiais poliméricos, os sinais referentes aos prótons olefínicos apresentaram-se sobrepostos aos dos prótons aromáticos, impossibilitando a determinação da constante de acoplamento e, conseqüentemente, inviabilizando a comprovação por essa técnica da configuração (*cis* ou *trans*) do grupo vinilênico.

Nos espectros no ultravioleta, realizados na região entre 2,0 e 7,0 eV ($\approx 600\text{ nm}$ e 200 nm), foi possível observar as três bandas características de PPV⁶ relacionadas na Tabela 4.2.

⁶ Bradley, D. D. C. Precursor-route poly(*p*-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, 20, 1389-1410.

Tabela 4.2: Dados de UV-VIS observados para os polímeros 1 a 7

Polímero	$\pi-\pi^*$ do sistema conjugado (eV) ^a	$\pi_{\text{deslocalizado}}-\pi_{\text{localizado}}^*$ $\pi_{\text{localizado}}-\pi_{\text{deslocalizado}}^*$ (eV) ^a	$\pi-\pi^*$ do anel aromático isolado (eV) ^a	E_{gap} (eV) ^a
1	3,6	4,2	5,1	3,1
2	3,6	4,1	5,1	2,6
3	3,2	3,7	5,0	2,9
4	3,4	3,8	5,1	2,6
5	3,3	4,0	5,1	2,8
6	3,7	4,8	5,3	2,7
7	3,8	4,8	5,2	2,8

^a $E(\text{eV}) = 1239,6 / \lambda (\text{nm})$

Para a determinação da energia de lacuna proibida (E_{gap}) foram usados os valores de energia no início da primeira transição⁶. Podemos observar que os valores de E_{gap} são semelhantes, o que indica que o tamanho da cadeia lateral, bem como o tipo de substituinte, doador ou receptor de elétrons, exercem pouca influência sobre este parâmetro. Os resultados permitem ainda concluir que o grau de conjugação dos polímeros estudados é semelhante.

4.2.2 - Análise térmica

A estabilidade térmica dos polímeros 1, 3 e 5 foram avaliadas por técnicas termoanalíticas. As curvas TG/ DTG estão apresentadas na Figura 4.2. e, as DSC, na Figura 4.3. Na Tabela 4.3 estão relacionados os principais eventos observados nas curvas TG/DTG.

Figura 4.2: Curvas TG/DTG dos polímeros 1, 3 e 5, obtidas em atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 4.3 Curvas DSC dos polímeros 1, 3 e 5 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Tabela 4.3: Eventos térmicos observados nas curvas TG dos polímeros 1, 3 e 5.

Polímeros	Início da degradação (°C)	Evento e perda de massa				Massa residual (%)
		1° (°C)	Δm (%)	2° (°C)	Δm (%)	
1	250	315	47	522	40	13
3	153	278	62	556	35	3
5	152	223	48	617	49	3

Os resultados obtidos na Tabela 4.3 mostram que os polímeros 3 e 5 apresentam temperaturas de início de degradação ($\approx 150^{\circ}\text{C}$) menores do que a do

polímero 1 (250 °C), indicando que o polímero 1 tem maior estabilidade térmica. Até este ponto, as curvas TG/ DTG dos polímeros 1, 3 e 5 indicam uma ligeira perda de massa que pode ser atribuída à evaporação de traços de solventes. A curva DSC do polímero 1 apresenta um evento endotérmico em 171,5 °C, que pode ser atribuído à um ponto de fusão de um dímero, ou trimero, presente em pequena quantidade.

As curvas TG/ DTG mostram que a degradação dos polímeros 1 e 3 ocorrem essencialmente entre ~ 250 e 580 °C, em dois eventos principais, com temperaturas de pico na DTG centradas em 315 e 522 °C para o polímero 1 e em 278 e 556 °C para o polímero 3. Em ambos os casos, o processo de decomposição térmica finaliza próximo a 600 °C, com percentagem residual de massa de 13 e 3 %, respectivamente, sugerindo processo de combustão. A curva DSC evidencia que o processo de decomposição térmica do polímero 1 se inicia de forma endotérmica ($T_{\text{pico}} = 272$ °C) e torna-se exotérmica ($T_{\text{pico}} = 281$ e 444 °C). No caso do polímero 3, o processo de decomposição térmica ocorre de forma exotérmica desde o início ($T_{\text{pico}} = 188$ °C, 375 °C e 429 °C).

Analogamente, as curvas TG/ DTG do polímero 5 também apresentam dois eventos principais de perda de massa com temperatura de pico na DTG 221 e 617 °C. O processo de decomposição térmica finaliza em ~ 650 °C, conduzindo a uma percentagem residual de massa de ~ 3 %. Na mesma faixa de temperatura em que ocorre o primeiro evento de perda de massa, a curva DSC mostra eventos endotérmicos, podendo sugerir que neste intervalo de temperatura ocorra quebra da ligação entre o substituinte e a cadeia polimérica seguida de evaporação dos fragmentos. O segundo evento é um processo exotérmico, onde provavelmente ocorre a combustão completa do esqueleto do polímero. É interessante mencionar que os polímeros 1 e 3 não apresentaram um processo endotérmico no primeiro evento. Esse fato pode ser atribuído à menor energia de ligação C-S, presente nos grupos tioésteres do polímero 5, comparada à de C-O dos grupos éter e éster, presente nos polímeros 1 e 3, respectivamente.

4.2.3 - Análise por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)

As informações sobre o tamanho médio das cadeias poliméricas dos polímeros 1, 3 e 5, obtidas a partir das análises de SEC de suas frações solúveis, estão mostradas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Dados de análises de SEC das frações solúveis dos polímeros 1, 3 e 5.

Polímero	$\bar{M}_w$ (x 10 ³ g/ mol)	$\bar{M}_n$ (x 10 ³ g/ mol)	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	n (x 10 ²)
1	162	41	3,9	6,3
3	40	8	5	1,3
5	31	19	1,6	1

É interessante mencionar que as massas molares determinadas no passado² para polímeros semelhantes, também obtidos eletroquimicamente, porém sem os substituintes de cadeia longa, apresentaram massas molares médias muito menores. Assim, além de contribuir para a maior solubilidade dos polímeros, esses substituintes permitem obter maiores graus de polimerização (n). Esses resultados eram esperados, uma vez que o processo de crescimento das cadeias deve cessar quando o polímero se torna insolúvel no meio reacional. Se essa insolubilidade é alcançada precocemente, isto é, quando a cadeia ainda é relativamente pequena, o polímero terá baixa massa molar e vice-versa.

4.2.4 - Condutividade elétrica

A determinação da condutividade elétrica dos polímeros 1-7 foi realizada com as porções insolúveis, prensadas na forma de disco. Após a dopagem em atmosfera de iodo por 24 horas, foi observada a mudança de coloração para cinza escuro (aspecto metálico). As condutividades elétricas, medidas com sensor de duas pontas⁷, estão apresentadas na Tabela 4.5. Três aspectos devem ser discutidos: o papel do iodo como dopante, a escolha do dopante e o uso do sensor de duas pontas para realização das medidas de condutividade.

O papel do iodo como dopante não é tão simples de se entender, como no caso de oxidantes bem definidos que, por transferência de elétrons, convertem os polímeros π -conjugados em cátions- π -radicais (polarons). Provavelmente, o iodo deve formar complexos π polarizados, incluindo contribuições de estruturas como as representadas no Esquema 4.6, que seriam os portadores de carga ao longo e entre as cadeias

⁷ Gruber, J.; Santana, H.; Gazotti Jr., W. Easily built low cost apparatus to measure polymer conductivity, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 418-421.

poliméricas. A condutividade elétrica observada (σ)⁸ é função da concentração desses portadores (n), de sua mobilidade efetiva (μ) e de sua carga (q): $\sigma = \sum_i n_i \times q_i \times \mu_i$.

Esquema 4.6

Utley e col.² constataram que dopantes fortes, como por exemplo SO_3 , tendem a nivelar as condutividades elétricas finais, que poderiam levar a erros de medidas promovidas pelas reações de hidrólise provocadas por traços de umidade, os quais levam à formação de ácidos inorgânicos fortes e altamente condutores. Assim, concluíram que é mais significativo empregar um dopante mais fraco para fins de comparação da condutividade de uma série polimérica.

Com relação ao uso do sensor de duas pontas para realização das medidas de condutividade, ocorre, de modo simplificado, que a resistência medida (R_m) é uma somatória da resistência do polímero (R_p) e da resistência de contato (R_c) entre as pontas e o polímero: $R_m = R_p + R_c$. No método de quatro pontas, as duas pontas internas (que efetivamente “medem” a resistência) estão conectadas a um voltímetro com elevada resistência de entrada; conseqüentemente, não flui corrente elétrica nos contatos ponta-polímero, tornando o efeito de R_c praticamente desprezível. Já, no método de duas pontas, acreditamos que R_c se torna significativa para amostras de polímeros com condutividades maiores que $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$. Um artigo muito interessante sobre os diversos métodos de medida de resistividade elétrica em sólidos foi recentemente publicado⁹.

⁸ Gruber, J.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A. Synthesis, properties and applications of poly(*p*-phenylene vinylenes)s. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Nawa, H. S. Ed.; Academic Press: New York, 2001, Vol. 8, 163-184.

⁹ Giroto, E. M.; Santos, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Quím. Nova* **2002**, 25, 639-647.

Durante vários anos, nosso grupo realizou as medidas empregando os dois tipos de instrumentos (duas e quatro pontas) nos polímeros e verificou que os valores obtidos diferiam em, no máximo, 20%. Como nosso objetivo é determinar a ordem de grandeza da condutividade elétrica –e considerando que variações de 20% ocorrem entre uma amostra e outra de um mesmo polímero– optamos pela utilização do método de duas pontas devido à sua maior simplicidade operacional. Uma comparação entre valores reais determinados pelas duas técnicas e uma discussão sobre a acuidade desse tipo de medidas podem ser encontradas em duas publicações do grupo^{2,7}.

Tabela 4.5: Condutividade elétrica dos polímeros dopados com iodo.

Polímero	1	2	3	4	5	6	7
σ (10^{-6} S cm ⁻¹)	2,1	1,4	3,3	2,8	2,0	3,4	3,1

O fato de as condutividades dos polímeros terem sido da mesma ordem de grandeza –ou seja, 10^{-6} S cm⁻¹– indica que os substituintes exercem pequena influência sobre a condutividade e que há semelhanças no grau de conjugação dos polímeros estudados.

4.2.5 - Curvas corrente vs. tensão

O conhecimento do valor da mobilidade dos portadores de carga é importante quando se pretende empregar o polímero como substrato ativo em dispositivos eletrônicos, uma vez que quanto maior este parâmetro, menor será a tensão de operação do dispositivo¹⁰, culminando numa menor geração de calor por efeito Joule e em sua maior eficiência. Um dos meios para determinar a mobilidade é a partir do comportamento corrente (I) ou densidade de corrente (J) vs. tensão (V), observado através de medidas elétricas em dispositivos do tipo “sanduíche” (FTO/polímero 11/Al), desde que a corrente seja limitada por acúmulo de carga espacial (SCLC), obedecendo assim a expressão¹¹:

¹⁰ Onitsuka, O.; Fou, A. C.; Ferreira, M.; Hsieh, B. R.; Rubner, M. F. Enhancement of light emitting diodes based on self-assembled heterostructures of poly(p-phenylene vinylene). *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 4067-4071.

¹¹ Dongge, M.; Hümmelgen, I. A.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Charge injection and transport in poly(4,4'-biphenylenevinylene). *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, *33*, 1376-1379.

$$J = \frac{9 \times \mu \times \epsilon_o \times \epsilon}{8} \times \left(\frac{V^2}{d^3} \right) \quad (4.1)$$

onde:

J = densidade de corrente

μ = mobilidade efetiva dos portadores de carga no polímero

ϵ_o = constante dielétrica do vácuo

ϵ = constante dielétrica do polímero

V = tensão no dispositivo

d = espessura da camada polimérica

O polímero escolhido para realização desse estudo foi o 1, por apresentar maior grau de polimerização. Inicialmente, construímos os dispositivos “sanduíche” óxido de estanho, dopado com flúor (FTO)/polímero 1/alumínio (Al), por meio da deposição do polímero por *spin-coating* sobre um substrato de vidro/FTO (anodo) e deposição de alumínio (catodo), sobre o polímero, por evaporação do metal. A espessura da camada polimérica foi determinada com um perfilômetro. Os detalhes experimentais da construção desses dispositivos, bem como o arranjo dos equipamentos utilizados para as medidas elétricas, estão descritos no Capítulo 5 (Parte Experimental).

Os dispositivos acima mencionados foram submetidos à medição elétrica, obtendo-se gráficos J vs. V reprodutíveis, como, por exemplo, o mostrado na Figura 4.4.

Figura 4.4: Gráfico característico J vs. V obtido a partir de medidas elétricas de dispositivos do tipo FTO/polímero 1/Al.

A Figura 4.5 apresenta os mesmos dados num gráfico de J vs V^2 . Pode-se observar uma relação linear, indicando que a corrente depende quadraticamente da tensão aplicada, de modo a sugerir que o transporte de carga pode estar ocorrendo de acordo com o modelo de carga espacial limitada (SCLC), vide Eq. 4.1.

Figura 4.5: Gráfico característico J vs. V^2 obtido a partir de medidas elétricas de dispositivos do tipo FTO/polímero 1/Al.

A fim de confirmar se realmente poderíamos utilizar a Eq. 4.1 para o cálculo da mobilidade, era necessário verificar o tipo de dependência da densidade de corrente (J) com a espessura da camada polimérica (d). Assim, construímos dispositivos com diferentes espessuras do polímero 1 e, a partir de medições elétricas dos mesmos sob tensão constante (4 V), obtivemos o gráfico de $\log J$ vs. $\log d^3$, Figura 4.6. Esse gráfico

apresenta coeficiente angular ($d \log J / d \log d$) igual a -3, o que significa que J é proporcional a $1/d^3$, conforme previsto pelo modelo SCLC (vide Eq. 4.1).

Figura 4.6: Gráfico log x log de J vs. d de dispositivos FTO/polímero 1/Al, a uma tensão constante de 4 V.

As evidências acima permitiram concluir que, nesses dispositivos, a corrente é limitada pelo acúmulo de carga espacial. Utilizando a Eq. 4.1, foi possível estimar o valor da mobilidade dos portadores de carga no polímero 1 como sendo $\cong 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

O valor obtido para a mobilidade é duas ordens de grandeza menor do que o observado em PPV não substituído¹². Esse fato pode ser atribuído à presença de longos substituintes laterais, que mantêm as cadeias poliméricas afastadas entre si, dificultando processos de transferência de carga intercadeias (*hopping*, por exemplo). Possivelmente, esse polímero será adequado para uso em células fotovoltaicas, nas quais a corrente de operação é extremamente baixa.

4.3 - Confeção de sensores de gases de polímeros condutores

Nossos estudos sobre sensores de gases de polímeros condutores foram realizados em duas etapas.

A primeira etapa foi realizada no laboratório do grupo do Prof. Herman Geise, na Universidade de Antuérpia, Bélgica, e tinha como objetivo aprender a confeccionar e testar os sensores utilizando os polímeros 1, 3 e 5.

¹² Savvate'ev, V. N.; Tarabia, M.; Chayet, H.; Farragi, E.-Z.; Cohen, G.-B.; Kirstein, S.; Davidov, D.; Avny, Y.; Neumann, R. Space-charge limited current and electroluminescence in conjugated polymer-based LEDs. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1269-1270.

A primeira tentativa em confeccionar os sensores foi baseada no método desenvolvido pelo grupo¹³, ou seja depositar os polímeros 1, 3 e 5, na forma de filme, sobre a área de exposição do dispositivo, que era constituído por uma placa de alumina com dois pares de eletrodos de ouro fixados e recobertos por uma máscara de vidro, com orifícios nas regiões de exposição a vapores, Figura 4.7. Em seguida, os sensores com os filmes poliméricos depositados foram dopados em atmosfera de iodo por 12 horas.

Figura 4.7: Dispositivo usado para confecção de sensores de gases.

Antes de realizarmos testes com esses sensores, medimos suas resistências e verificamos que apresentavam uma elevada resistência inicial, na ordem de 100 M Ω , indicando que essa metodologia era inadequada.

Outra tentativa com o mesmo dopante foi realizada: os polímeros 1, 3 e 5 foram dissolvidos em solução a 10 % de iodo em diclorometano. As soluções resultantes foram gotejadas sobre a área de exposição, até que os eletrodos ficassem recobertos por uma camada de filme. O solvente residual foi evaporado em corrente de nitrogênio e foram realizadas medidas de sua resistência. Novamente observamos uma elevada resistência inicial. O resultado deste último teste indicou que o iodo não era o dopante ideal para essa finalidade.

Decidimos mudar o dopante para cloreto férrico. Os polímeros 1, 3 e 5 foram dissolvidos em solução a 5 % de cloreto férrico em THF. As soluções resultantes foram lentamente gotejadas sobre a área de exposição até que os eletrodos ficassem recobertos por um filme. O solvente residual foi evaporado em forno por 10 minutos,

¹³ De Wit, M.; Vanneste, E.; Geise, H. J.; Nagels, L. J. Chemiresistive sensors of electrically conducting poly(2,5-thienylene vinylene) and copolymers: their responses to nine organic vapours. *Sens. Actuators, B* 1998, 50, 164-172.

aquecido a 70 °C. Medidas dos sensores assim confeccionados apresentaram resistência acima do limite das escalas do ohmímetro.

Esse teste foi repetido, sendo o solvente residual evaporado em corrente de nitrogênio. As medidas dos sensores apresentaram uma redução em sua resistência inicial para 4 MΩ, indicando ser esta metodologia a mais adequada para a confecção dos sensores com os polímeros 1, 3 e 5.

Cabe ressaltar que, apesar de o FeCl₃ diminuir significativamente a resistência de nossos polímeros (dopagem), esta era mais elevada do que a obtida por outros polímeros (politiofenos) e, especialmente, de pequenos oligômeros de PPV metoxilado, atualmente em estudo pelo grupo de Antuérpia. Este fato provavelmente se deve aos grupos volumosos que, embora assegurem a solubilidade do polímero, provocam torções na cadeia polimérica, diminuindo a conjugação efetiva responsável pela transferência de elétrons ao longo da cadeia, além de manter as cadeias mais afastadas umas das outras, conseqüentemente reduzindo a condutividade. É interessante notar que esta constatação está de acordo com a baixa mobilidade dos portadores de carga observada nos dispositivos “sanduíche” descritos anteriormente para o polímero 1 (vide item 4.2.5).

Verificamos ainda que, 24 horas após a preparação dos sensores, os polímeros dopados não eram mais condutores, apesar de manterem a sua cor escura e metálica. Já os oligômeros de PPV do grupo de Antuérpia deixavam de ser condutores após, em média, duas semanas. De acordo com Eckhardt et al.¹⁴ este fato ocorre devido ao elevado potencial de ionização dos polímeros dopados que, em presença de vapores de água contidos no ar, sofrem reação de óxido-redução, onde o polímero dopado é reduzido a uma forma neutra, com maior resistência.

Sendo assim, decidimos confeccionar e efetuar os testes com os sensores no mesmo dia. Estes eram conectados ao equipamento (vide detalhes na Parte Experimental) e condicionados em corrente de ar seco para estabilizar a resistência. Essa etapa inicial tinha como objetivo obter uma linha base estável de forma que fosse possível adquirir respostas reprodutíveis. Os experimentos eram realizados de modo a expor os sensores no período de 1 minuto à corrente de ar saturado de vapor e, em seguida, por 4 minutos à corrente de ar de referência, para retornarem à resistência inicial. Essa seqüência foi repetida para outros 6 vapores, de forma que o tempo gasto para a conclusão de cada experimento era de 45 min. Cabe ressaltar que todo equipamento era controlado pelo computador, inclusive a seqüência de vapores-teste. Um resultado típico dessas análises está ilustrado na Figura 4.8.

¹⁴ Eckhardt, H.; Shacklette, L.W.; Jen, K. W.; Elsenbaumer, R. L. The electronic and electrochemical properties of poly(phenylenes vinylenes) and poly(thienylene vinylene): an experimental and theoretical study. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1303-1315.

Figura 4.8: Gráfico Resistência vs. Tempo obtido a partir da medição da resistência dos polímeros 1, 3 e 5 na presença de sete diferentes tipos de solventes (vapores).

De acordo com as curvas mostradas na Figura 4.8, apenas o polímero 5 apresentou sensibilidade para alguns dos vapores de solventes, fornecendo diferentes respostas para cada um deles. Entretanto, na presença de vapores de ácido acético, todos os sensores apresentaram resposta. Ao tentarmos repetir os testes, verificamos que as resistências de todos os sensores não se mantinham estáveis após a exposição ao ácido acético, ou seja, aumentavam sistematicamente até saírem da faixa de leitura do multímetro digital ($> 200 \text{ M}\Omega$). Aventamos a hipótese de que o ácido acético estaria degradando os polímeros; para testar isto, construímos novos sensores, usando os mesmos polímeros, e repetimos os testes, excluindo esse solvente. Dessa vez, foi possível realizar testes repetitivos, usando os mesmos sensores, o que comprovou nossa suposição acerca da ação do ácido acético sobre os polímeros. Nessas repetições, os sensores construídos com os polímeros 1 e 3 novamente não apresentaram sensibilidade a nenhum dos vapores-teste, motivo pelo qual decidimos continuar nossos estudos somente com o polímero 5.

Assim, confeccionamos outros sensores usando polímero 5, dopado com FeCl_3 , e os expusemos a sete tipos de vapores diferentes. A escolha dos solventes baseou-se em uma relação de substâncias químicas frequentemente envolvidas em acidentes

de transporte¹⁵. A Figura 4.9 ilustra um exemplo dos resultados por nós obtidos com quatro sensores.

Figura 4.9: Resposta de quatro sensores confeccionados com polímero 5 a sete diferentes tipos de vapores.

A análise das curvas mostradas na Figura 4.9 permite observar que os sensores apresentaram respostas reprodutíveis, sendo sensíveis a quatro dos sete solventes testados. Esse teste foi repetido, alterando a sequência de vapores, e os sensores apresentaram sensibilidade semelhante. Um fato interessante é a redução na resistência dos sensores quando expostos aos vapores, indicando que os vapores melhoram a interação entre o dopante e o polímero condutor. Esse comportamento é oposto ao observado pelo grupo do Prof. Geise em sensores confeccionados com oligômeros de PPV¹⁶. Outro fato interessante é a insensibilidade a vapores de água, o que pode ser vantajoso, uma vez que a umidade está presente em grande parte de amostras reais a serem analisadas.

Para verificar a capacidade dos sensores em diferenciar os vapores aos quais foram sensíveis, um gráfico da resposta relativa (R_a) vs retorno relativo (R_b) foi

¹⁵ Stetter, J. R. Chemical Sensor Arrays: Practical Insights and Examples. In *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*; Gardner, J.; Bartlett, P. N., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1992, Capítulo 17, 273-301.

¹⁶ Vanneste, E.; De Wit, M.; Eyckmans, K.; Geise, H. J. Arylene alkenylenes as chemiresistors in an electronic nose. *Seminars in Food Analysis* **1998**, 3, 107-113.

construído (Figura 4.12), onde R_a e R_b foram obtidos a partir das equações (4.2) e (4.3) respectivamente:

$$R_a = \frac{R_2 - R_1}{R_1} * 100\% \quad (4.2)$$

$$R_b = \frac{R_2 - R_3}{R_1} * 100\% \quad (4.3)$$

onde R_1 = resistência absoluta medida no início do sinal

R_2 = resistência absoluta medida imediatamente após a exposição
a um determinado tipo de vapor

R_3 = resistência absoluta medida após a recuperação.

Para melhor compreensão do leitor, mostramos na Figura 4.10 os pontos R_1 , R_2 e R_3 usados para determinar R_a e R_b :

Figura 4.10: Pontos usados para determinação de R_a e R_b para um dado tipo de vapor.

Figura 4.11: Gráfico bi-dimensional de R_a vs R_b obtidos a partir de respostas de quatro sensores confeccionados com polímero 5.

O gráfico ilustrado na Figura 4.11 mostra que os sensores confeccionados com o polímero 5 foram capazes de distinguir os quatro solventes aos quais foram sensíveis, ou seja, metanol, propanol, acetato de etila e tolueno, em qualquer combinação, com exceção para acetato de etila e metanol.

Além dos testes para determinar a sensibilidade dos sensores, a configuração do equipamento permitiu realizar testes com diferentes concentrações de vapores-teste, misturando ar de referência com ar saturado de cada vapor. A Tabela 4.6 apresenta os dados de concentração de cada mistura de vapores testada e a Figura 4.12, os resultados obtidos.

Tabela 4.6: Concentrações dos vapores em cada ensaio com o polímero 5.

Solvente	Ensaio 1 (100 mL/ min)	Ensaio 2 (55 mL/ min)	Ensaio 3 (34 mL/min)
Metanol	0,523	0,376	0,272
Propanol	0,504	0,358	0,256
Acetona	0,546	0,398	0,290
Acetato de etila	0,517	0,371	0,267
Tolueno	0,505	0,360	0,258
Éter etílico	0,627	0,480	0,363

Figura 4.12: Gráficos Resistência vs Tempo obtidos a partir dos ensaios 1, 2 e 3.

A Figura 4.13 mostra uma correlação entre a resposta relativa (R_a) e o fator de concentração (C), definido como sendo a concentração utilizada dividida pela concentração de saturação das substâncias testadas em ar seco a 15 °C. O gráfico

mostra que uma análise quantitativa dos quatro solventes é viável, com uso de um único sensor.

Figura 4.13: Gráfico da resposta relativa (R_a) em função do fator de concentração (C) de quatro tipos de solventes, com uso de um sensor confeccionado a partir do polímero 5.

Os resultados por nós obtidos na Bélgica foram bastante animadores, uma vez que os sensores confeccionados com o polímero 5 não somente apresentaram sensibilidade seletiva, como também mostraram ser capazes de realizar análises quantitativas para os vapores aos quais eram sensíveis. Devido a essas qualidades, os sensores confeccionados com polímero 5 demonstraram ser candidatos em potencial para integrar um arranjo de sensores seletivos necessários para um nariz eletrônico.

Para que os sensores confeccionados com o polímero 5 fossem efetivamente aplicáveis, cabe ressaltar que, alguns problemas deveriam ser resolvidos, como a curta vida útil e a elevada resistência inicial. Estudos no sentido de solucionar esses problemas foram realizados em nosso laboratório, no Brasil.

Uma vez adquirido o conhecimento para confeccionar e testar os sensores, partimos para a segunda etapa, que consistiu em desenvolver um equipamento análogo ao do grupo do Prof. Geise. Com os recursos disponíveis em nosso

laboratório fomos capazes de desenvolver um equipamento mais simples, porém com capacidade suficiente para testar os sensores confeccionados com os polímeros por nós sintetizados.

Conforme relatado, os sensores feitos com o polímero 5 apresentaram elevada resistência inicial. Para contornarmos esse problema, decidimos modificar o *lay-out* do dispositivo, de forma que houvesse maior superfície de contacto entre os eletrodos e o polímero sobre eles depositado. Cabe ressaltar que tínhamos total liberdade para modificar o *lay-out*, uma vez que não pretendíamos depender da importação de sensores e queríamos criar um modelo apropriado aos estudos realizados com nosso material. Assim, a Figura 4.14 ilustra o *lay-out* do sensor por nós desenvolvido, cujo custo atual é de apenas R\$ 1,67 por unidade.

Figura 4.14: *Lay-out* do dispositivo usado para confeccionar os sensores de gases.

Analisando o *layout-out* do sensor, podemos verificar que cada par de filetes verticais, uma vez recobertos pela camada polimérica dopada, atua como um resistor independente. Assim, temos um circuito elétrico formado por sete resistores dispostos paralelamente, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 4.15:

Figura 4.15: Diagrama elétrico equivalente do sensor por nós desenvolvido.

Em um circuito elétrico como o mostrado na Figura 4.16, a corrente total que flui pelo sistema (i) será a somatória das correntes individuais (i_i) nos resistores associados:

$$i = i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 + i_6 + i_7 \quad (4.4)$$

Considerando a lei de Ohm ($U = iR$) e o fato de que todos os resistores serão sujeitos à mesma diferença de potencial (U), é possível expressar a resistência equivalente do sensor (R_{sensor}) pela equação:

$$R_{sensor} = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} + \frac{1}{R_5} + \frac{1}{R_6} + \frac{1}{R_7}} \quad (4.5)$$

Assumindo que todas as resistências (R_1 a R_7) têm aproximadamente o mesmo valor, podemos considerar que $R_{sensor} \approx \frac{R_i}{7}$, ou seja, os novos sensores feitos aqui, empregando o mesmo polímero/dopante, deveriam apresentar resistências bem menores do que os da Bélgica. Com a finalidade de testar o novo *lay-out*, confeccionamos dois sensores usando o polímero 5 dopado com $FeCl_3$; as medidas de resistência elétrica resultaram, aproximadamente, 300 k Ω , ou seja, um valor 13 vezes menor do que o observado na Bélgica (~4 M Ω).

Os equipamentos usados para a realização dos testes foram interconectados conforme mostrado na Figura 4.16 (maiores detalhes estão apresentados na Parte Experimental). Essencialmente, o compressor foi regulado para uma vazão de ar de

24 L min^{-1} , podendo o ar ser direcionado ao sensor ou ser saturado com vapores de um dos seis solventes de teste antes de se dirigir ao sensor. O sensor, por sua vez, era conectado a um condutivímetro com saída para leitura da resistência num multímetro e saída para conexão à entrada Y de um registrador X - Y . Já a base de tempo (eixo X do mesmo registrador) era dada por um potenciostato programado para gerar uma rampa suficientemente lenta em relação à escala de tempo dos experimentos ($\frac{dV}{dt} = 5 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$).

Figura 4.16: Arranjo dos equipamentos para a realização dos testes com os sensores.

A seleção dos solventes utilizados nos ensaios foi feita de modo que pudéssemos comparar os resultados obtidos aqui com os da Bélgica, quais sejam: metanol, acetona, tolueno, acetato de etila e éter. Acharmos também conveniente acrescentarmos hexano a essa lista, por se tratar de um solvente apolar.

Tendo em mãos os sensores e o equipamento, demos início aos testes. Uma vez condicionados em corrente de ar, os sensores foram expostos por um período de 10 seg à corrente de ar saturado de vapor de um determinado solvente, seguido de um período de recuperação em corrente de ar puro por 1 min e 50 seg. Convém mencionar que o tempo de exposição aos vapores-teste, bem como o período de recuperação, foram pré-estabelecidos expondo os sensores confeccionados com o polímero 5 a vapores de acetato de etila, um dos solventes cujos sensores testados na Bélgica apresentaram maior sensibilidade.

Cabe ressaltar que:

- as medições foram efetuadas empregando corrente contínua (CC), como na Bélgica;
- o tempo de exposição aos vapores e o de recuperação, assim como a seqüência de vapores, eram controlados manualmente;
- em cada experimento, o sensor era exposto a três tipos de vapores.

A Figura 4.17 ilustra um exemplo dos resultados por nós obtidos na Bélgica e no Brasil:

Figura 4.17: Gráfico de resistência vs. tempo para o polímero 5 dopado com FeCl_3 . (a) resultado obtido na Bélgica e (b) resultado obtido no Brasil.

Comparando os gráficos (a) e (b), da Figura 4.17, podemos observar que as respostas aqui obtidas são semelhantes às dos sensores confeccionados na Bélgica, com uso dos mesmos solventes. É interessante notar a diferença na estabilidade da linha base, bem maior com o sensor atual. Acreditamos que isso se deve, parcialmente, à redução na resistência observada nos novos sensores. Cabe ressaltar que a estabilidade da linha base será discutida mais adiante.

Uma vez realizados os testes iniciais, confeccionamos outros sensores usando os polímeros 6 e 7. O objetivo em utilizar esses polímeros para confeccionar sensores era o de verificar se a mudança no comprimento da cadeia alifática promoveria redução na resistência do sensor e, conseqüentemente, aumento da vida útil. A metodologia usada para a dopagem desses polímeros bem como a deposição dos mesmos sobre os dispositivos foram semelhantes às adotadas para a confecção dos sensores usando o polímero 5.

Os sensores preparados com o polímero 6 apresentaram resistência inicial na ordem de $30 \text{ k}\Omega$ com um aumento para aproximadamente $100 \text{ M}\Omega$ após condicionamento em corrente de ar. Foi possível realizar apenas um teste com cada um desses sensores. Ao tentarmos realizar um segundo ensaio, verificamos que suas resistências estavam muito próximas do limite de escala do ohmímetro ($200 \text{ M}\Omega$) e, ao expormos aos mesmos vapores-teste, nessas condições, os sensores mostraram-se insensíveis. A Figura 4.18 ilustra, a título de exemplo, a resposta obtida por um dos sensores testados.

Figura 4.18: Gráfico resistência vs. tempo obtido para o polímero 6 na presença de três diferentes tipos de vapores.

Comparando os gráficos da Figura 4.17, obtidos a partir de ensaios realizados com os sensores confeccionados com o polímero 5, com o da Figura 4.18, podemos verificar que a simples alteração na cadeia alifática é capaz de provocar mudança na sensibilidade, uma vez que o padrão de resposta foi diferente. Pode-se observar também que o comprimento da cadeia alifática exerceu efeito inverso ao esperado, ou seja, apresentaram resistência maior do que os confeccionados com o polímero 5, o que provocou a redução da vida útil.

Os sensores preparados com o polímero 7 (dopado com FeCl_3) apresentaram resistência inicial acima do limite do ohmímetro, o que inviabilizou a realização de testes.

É interessante mencionar que tanto os sensores confeccionados com o polímero 6 como os confeccionados com o polímero 7 apresentaram uma diferença de potencial da ordem de 2 V, medidos quando eles já haviam sido desconectados do condutivímetro. Esse fato nos fez suspeitar de que os sensores estavam atuando como capacitores, motivo pelo qual observamos um aumento aparente de suas resistências.

Até aquele momento, assumíamos que o circuito equivalente dos sensores seria apenas um resistor, desprezando qualquer efeito capacitivo. Isso porque, na

Bélgica, os pesquisadores do grupo do Prof. Geise assim o fazem e nós os considerávamos como ponto de partida e de referência. Ocorre que eles empregavam sensores cuja superfície de contacto polímero/eletrodo era significativamente menor (apenas dois filetes) e os oligômeros de PPV, dopados com FeCl_3 , apresentavam maior condutividade elétrica. Devido à baixa condutividade do polímero 5, decidimos mudar o “*lay out*”, o que aumentou a superfície de contato entre os eletrodos com o polímero e, conseqüentemente, reduziu a resistência do sensor. Entretanto, com o aumento da área de contacto polímero/eletrodo, o sensor teve ampliada sua capacitância, efeito inerente a materiais de baixa condutividade: em vez de transferir elétrons de um eletrodo para outro, ocorre acúmulo, o que explicaria o rápido aumento da resistência dos sensores confeccionados com nossos polímeros. Esse efeito é proporcional à área, como é possível verificar na equação abaixo:

$$C = \kappa * \epsilon_o * \frac{A}{d} \quad (4.6)$$

onde C é a capacitância do sensor, κ a constante dielétrica do polímero, ϵ_o a permissividade do vácuo, A a área de contacto dos eletrodos com o polímero e d a distância entre os eletrodos.

Assim, passamos a considerar os sensores como um circuito RC, isto é, uma associação de resistores com capacitores, conforme ilustrado na Figura 4.19.

Figura 4.19: Circuito equivalente do sensor.

Para eliminarmos os problemas causados pelos efeitos capacitivos dos sensores sobre as medidas de resistência em CC, decidimos construir um condutivímetro operando com corrente alternada (CA) de frequência relativamente elevada (1 kHz), de modo a medir a impedância dos sensores e não mais sua resistência. Dessa forma, devido à constante inversão da polaridade do sinal elétrico no sensor, não haveria sua polarização e acúmulo de carga. Detalhes da construção desse equipamento estão descritos na Parte Experimental.

Para testarmos a nova metodologia e equipamento, retomamos os testes usando sensores preparados com o polímero 5, o mesmo que forneceu o gráfico ilustrado na Figura 4.18b. Expusemos os sensores a um total de seis tipos de vapores: acetona, tolueno, metanol, acetato de etila, hexano e éter etílico. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 4.20.

Figura 4.20: Gráfico de impedância vs. tempo obtido a partir do polímero 5.

A fim de comparar os resultados obtidos em nosso laboratório com os da Bélgica, consideraremos apenas os solventes usados em comum (acetona, tolueno, metanol, acetato de etila e éter). O gráfico da Figura 4.17a, de um ensaio realizado com corrente contínua, indicou que o sensor confeccionado com o polímero 5 apresentava grande sensibilidade a acetato de etila e metanol e pouca sensibilidade para tolueno, sendo os padrões de resposta para acetato de etila e metanol muito semelhantes. Por outro lado, o gráfico da Figura 4.20 (ensaio realizado com corrente alternada) revelou grande sensibilidade para acetona e metanol e pouca sensibilidade para tolueno e acetato de etila. Entretanto, os padrões de resposta para acetona e metanol diferem entre si e também dos outros solventes. Esse resultado indica que, com corrente alternada, há maior seletividade sensorial do que em corrente contínua, o que é desejável para sensores que poderão ser aplicados em equipamentos do tipo nariz eletrônico.

Uma questão importante que também desejávamos averiguar era se a sequência de exposição aos diversos vapores alteraria as respostas. Isto é, se os sensores apresentariam “efeito memória”. Para isso, submetemos sensores feitos com o polímero 5 a ensaios em que a ordem de exposição era aleatória. Em nenhum caso observamos “efeito memória”. Alguns resultados típicos são mostrados na Figura 4.21.

Figura 4.21: Gráficos de impedância vs. tempo obtidos para o polímero 5 após exposições em ordem aleatória a diversos vapores.

Para verificarmos a reprodutibilidade, outros sensores foram confeccionados com o mesmo material, sendo obtidas as mesmas respostas, de modo a indicar que os ensaios em corrente alternada são reprodutíveis. Tendo em vista essa constatação, decidimos realizar ensaios semelhantes com sensores preparados com os polímeros 6 e 7, nas mesmas condições. Exemplos típicos de respostas obtidas para cada sensor estão ilustrados na Figura 4.22.

Figura 4.22: Gráfico impedância vs. tempo obtido para os polímeros 6 (a) e 7 (b), dopados com FeCl_3 .

Quando os experimentos foram realizados em corrente contínua, o comportamento dos sensores confeccionados com o polímero 7 foi semelhante ao dos confeccionados com os polímeros 1 e 3, observados na Bélgica. Tendo em vista que os sensores confeccionados com o polímero 7 passaram a apresentar sensibilidade frente aos vapores-testes quando mudamos para corrente alternada, devido à

eliminação dos efeitos capacitivos, imaginamos que os sensores confeccionados com os polímeros 1 e 3 poderiam, analogamente, apresentar alguma sensibilidade nas condições experimentais por nós desenvolvidas.

Sendo assim, confeccionamos alguns sensores com o polímero 1. Um exemplo de resposta obtida está ilustrado na Figura 4.23.

Figura 4.23: Gráfico impedância vs. tempo obtido para o polímero 1, dopado com FeCl_3 .

Conforme pode ser observado na Figura 4.23, o sensor confeccionado com o polímero 1 apresentou sensibilidade seletiva. Esse resultado comprovou que os efeitos capacitivos exerciam importante influência no comportamento do sensor. Tendo em vista que também nos interessava investigar as mudanças causadas pela alteração no comprimento da cadeia alifática, decidimos confeccionar outros sensores usando o polímero 2 (Figura 4.24).

Figura 4.24: Gráfico impedância vs. tempo obtido para o polímero 2, dopado com FeCl_3 .

Comparando os padrões de resposta dos sensores confeccionados com os polímeros 1 e 2, podemos verificar que as sensibilidades são distintas, assim como foi observado com os sensores confeccionados com os polímeros 5, 6 e 7, o que nos permite concluir que diferentes sensores podem ser confeccionados simplesmente variando o comprimento da cadeia alifática.

Ensaio com sensores confeccionados com os polímeros 3 e 4 também foram realizados. Apesar de os sensores preparados com o polímero 3 terem mostrado resistência dentro da faixa de leitura do ohmímetro, não apresentaram sensibilidade a nenhum dos vapores-teste. Os preparados com o polímero 4, por sua vez, mostraram sensibilidade seletiva. Um exemplo de resposta está ilustrado na Figura 4.25.

Figura 4.25: Gráfico impedância vs. tempo obtido para o polímero 4, dopado com FeCl_3 .

A insensibilidade dos sensores preparados com o polímero 3 nos surpreendeu, pois imaginávamos que o material condutor, por ser de origem orgânica, obrigatoriamente deveria sofrer alguma interação com pelo menos um dos vapores de solvente, tendo em vista que todos os sensores testados anteriormente apresentaram alguma sensibilidade aos vapores de solventes. Entretanto, o fato de o polímero 4 ter apresentado sensibilidade seletiva não era inesperado, tendo em vista que os sensores confeccionados com polímeros de mesmo grupo funcional, porém com grupos alifáticos de diferentes comprimentos, mostraram padrões de respostas distintos.

Os resultados obtidos indicam que, para sensores feitos com materiais de baixa condutividade, como PPVs, a forma mais adequada para realização das análises é em corrente alternada. A elevação da linha base, que pode ser traduzida como aumento da resistência dos sensores testados na Bélgica, bem como no nosso laboratório, devia-se à influência exercida pelos efeitos capacitivos, que foram eliminados, mudando as condições experimentais de corrente contínua para alternada.

A capacidade de diferenciação é um aspecto importante. Sendo assim, para cada sensor estudado foi construído um gráfico resposta relativa (R_a) vs. retorno relativo (R_b), como ilustrado na Figura 4.26.

Figura 4.26: Gráficos bi-dimensionais de R_a vs R_b obtidos a partir das respostas de sensores confeccionados com os polímeros 1 (a), 2 (b), 4 (c), 5 (d), 6 (e) e 7 (f).

Analisando os gráficos ilustrados na Figura 4.26, podemos verificar que cada sensor apresentou uma capacidade de discriminação diferente, o que nos permite concluir que os polímeros por nós sintetizados são materiais que poderão ser usados em um equipamento do tipo nariz eletrônico.

Vale mencionar que os sensores apresentaram sensibilidade seis meses após sua confecção, tendo sido armazenados por esse período num dessecador a vácuo, sobre cloreto de cálcio e hidróxido de sódio.

Conclusões:

Os precursores dos polímeros estudados nesta tese foram preparados com base em rotas sintéticas descritas na literatura, empregando reagentes facilmente encontrados no país. A conversão desses precursores aos polímeros finais foi feita por via eletroquímica, que se mostrou eficiente, permitindo obtê-los em bom rendimento. Vale mencionar que os polímeros **3 - 7** não poderiam ser sintetizados por metodologias mais tradicionais, como a de Wessling, uma vez que os substituintes laterais desses polímeros eram termicamente instáveis.

O fato de os valores de E_{gap} obtidos a partir das análises espectroscópicas no ultravioleta das frações solúveis terem sido muito semelhantes ($\approx 3,0$ eV), e os valores das medidas de condutividade elétrica das frações insolúveis, dopados com iodo, terem sido da mesma ordem de grandeza (10^{-6} S cm $^{-1}$), sugerem que os polímeros preparados possuíam um grau de conjugação semelhante.

As análises de SEC dos polímeros **1**, **3** e **5** revelaram que esses possuíam massas molares médias relativamente elevadas ($> 10^4$ g mol $^{-1}$).

Os ensaios de análise térmica (TG/ DSC) dos polímeros **1**, **3** e **5** mostraram que o primeiro era estável até 250 °C, e os outros até aproximadamente 150 °C, decompondo-se a temperaturas mais elevadas em dois eventos principais.

A partir das medições elétricas em dispositivos sanduíche TO/ polímero 1/ Al foi possível verificar que a transferência de carga ocorre de acordo com o modelo de acúmulo de carga espacial (SCLC) e determinar o valor da mobilidade dos portadores de carga (5×10^{-8} cm 2 /Vs), sugerindo uma possível aplicação do polímero **1** em células fotovoltaicas.

Estudos iniciais realizados no laboratório do Prof. Herman Geise, na Bélgica, indicaram que os sensores confeccionados com os polímeros **1** e **3** não apresentavam sensibilidade a nenhum dos vapores das substâncias testadas, enquanto os confeccionados com o polímero **5**, apesar da curta vida útil, demonstraram ter sensibilidade e seletividade frente a quatro dos sete vapores-teste, além de apresentar boa correlação entre a resposta relativa (R_a) e a concentração (C). O estágio no laboratório do Prof. Geise foi de grande importância para aprendermos a confeccionar os sensores, bem como desenvolver um equipamento similar.

Os sensores confeccionados a partir dos dispositivos por nós desenvolvidos apresentaram menor resistência do que os equivalentes belgas, por possuírem maior superfície de contato entre eletrodo e o material polimérico condutor.

O conjunto de equipamentos construído em nosso laboratório permitiu que realizássemos testes com sensores de gases de modo semelhante ao que era feito na Universidade de Antuérpia.

A curta vida útil dos sensores preparados a partir dos polímeros 5, 6 e 7, observada inicialmente, estava associada a efeitos capacitivos. Alterando-se o tipo de medida de corrente contínua para alternada, verificamos que o efeito capacitivo dos sensores foi eliminado. Conseqüentemente, os sensores passaram a apresentar maior reprodutibilidade e vida útil prolongada.

Parte Experimental

6.1 - Instrumentos e condições utilizados

6.1.1 - Métodos de análises espectroscópicas

Os espectros de RMN de ^1H foram registrados em espectrômetros Bruker AC-200, operando a 200 MHz. O solvente utilizado foi deutero-clorofórmio (CDCl_3) da Acros. Os sinais de absorção do clorofórmio e/ou do tetrametilsilano (TMS) foram usados como padrões de referência interna.

6.1.2 - Espectrometria no IV

Os espectros no IV foram obtidos com espectrofotômetro da Perkin-Elmer, modelo 1750, com transformada de Fourier. Os espectros foram registrados com amostra em filme líquido, pastilhas de KBr ou em solução de clorofórmio.

6.1.3 - Espectrometria no UV-Vis

Os espectros de UV-VIS foram obtidos com espectrofotômetro da Hitachi modelo U-2000. Os espectros foram registrados entre 1,8 e 6,2 eV (~ 700 e 200 nm), em solvente conveniente e caminho óptico de 1 cm.

6.1.4 - Análises elementares

As análises elementares foram feitas em um aparelho Perkin Elmer, Elemental Analyser modelo 2400 CHN, sendo a temperatura de combustão do material de 925°C , em presença de O_2 puro. Os gases produzidos durante a combustão foram separados pela coluna e detectados por TCD (Detector de Condutividade Térmica).

6.1.5 - Análise Térmica

As curvas TG/ DTG foram obtidas a partir de uma termobalança modelo TGA50 (Shimadzu) na faixa de temperatura de 25°C a 900°C , sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e utilizando cadinho de Pt contendo aproximadamente 5 mg de amostra.

As curvas DSC foram obtidas a partir de uma célula DSC50 (Shimadzu) na faixa de temperatura de 25°C a 500°C , sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL/min), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e utilizando um cadinho de Al contendo aproximadamente 2 mg de amostra.

6.1.6 - Voltametria cíclica

Figura 6.1: Cella empregada nos ensaios de voltametria cíclica.

Para os ensaios de voltametria cíclica utilizou-se uma cela, conforme esquematizado na Figura 6.1, além de um gerador de funções construído no IQ-USP ou um PAR 273 acoplados a um registrador XY PAR RE0151. O voltamograma foi registrado entre 0 e -2,00 V vs Ag/AgBr com velocidade de varredura de 400 mV/s.

6.1.7 - Medida de condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram feitas nos polímeros em forma de pastilhas, previamente dopados com iodo por 24 horas, em uma aparelhagem de vidro, conforme ilustrado na Figura 6.2(a). A resistência elétrica dos polímeros dopados foi determinada com auxílio de um sensor de duas pontas¹ de cobre que tocam a pastilha/filme, como ilustra a Figura 6.2(b).

Figura 6.2: (a) Apararelhagem de vidro utilizada para dopagem da pastilha/ filme polimérico e (b) sensor de duas pontas.

¹ Gruber, J.; de Santana, H.; Gruber, I.; Gazotti, W. Easily built low-cost apparatus to measure polymer conductivity. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 418-421.

Na Figura 6.3 está ilustrado o diagrama elétrico da aparelhagem utilizada para medição da resistência elétrica.

Figura 6.3: Diagrama elétrico da medida de resistência elétrica.

Uma fonte estabilizada fornece corrente elétrica (I), que passa através do resistor de referência (R_{ref}), de valor conhecido, ligado em série com a amostra (polímero) cuja resistência (R_{pol}) deseja-se medir. Por meio de um voltímetro de alta resistência de entrada ($\sim 10^{13} \Omega$) é feita a leitura da queda de tensão nos dois resistores (R_{ref} e R_{pol}). Considerando que a corrente que passa pelo resistor de referência (i_{ref}) é a mesma que passa pelo polímero (i_{pol}), de acordo com a lei de Ohm, as quedas de tensão deverão ser proporcionais às suas respectivas resistências. Sendo assim, a resistência do polímero pode ser obtida a partir da expressão

$$R_{pol} = \frac{R_{ref} \times V_{pol}}{V_{ref}}.$$

Uma vez obtida a resistência do polímero (R_{pol}), esta pode ser convertida à condutividade (S) a partir da equação $S = \frac{l}{R_{pol} \times d}$ (S/cm), onde d é a área do ponto de contacto do *probe* (cm^2) e l é a espessura do polímero (cm).

6.1.8 - Confeção de dispositivos sanduíche (FTO/ polímero/ metal) e levantamento das curvas $J \times I$

Na confeção de dispositivos sanduíche (FTO/ polímero/ metal) utilizaram-se uma placa de vidro recoberto com óxido de estanho, dopado com flúor (FTO), fabricado pela Flexitec LTDA², um *spin-coater* da Chemat Technology, modelo KW - 4A, para a deposição de filmes poliméricos finos; um perfilômetro da Sloan Veeco, modelo Dektak3, para a medição da espessura desses filmes e uma evaporadora de metais Siemens, para deposição de alumínio.

² <http://www.flexitec.com.br/index.htm>

No levantamento das curvas $J \times V$ dos dispositivos foram utilizados uma fonte programável Keithley modelo 230 e um multímetro Keithley modelo 196, ambos acoplados a um computador PC (Pentium III 933 MHz), por meio de uma interface GPIB e um programa de aquisição de dados escrito em *QuickBasic*.

6.1.9 - Cromatografia por exclusão de tamanho

As análises de cromatografia por exclusão de tamanho foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta performance da marca Shimadzu (modelo CLASS-LC10) dotado de três colunas Supelco Progel TSK-HXL (1 x G5000 + 1 x G4000 + 1 x G3000, em série), detectores de UV-VIS e índice de refração, além de programa de análise para cromatografia de permeação em gel. Todas as análises foram obtidas nas seguintes condições: temperatura ambiente e fluxo de THF de 1,0 mL/min. Os valores de M_w e M_w/M_n dos polímeros foram calculados de seus cromatogramas com base na calibração com poli(estireno)s de diferentes massas molares (2500, 5000, 17500, 30000, 50000, 95800 e 184200) como padrões.

6.2 - Tratamento dos reagentes e solventes utilizados

6.2.1 - Tetracloreto de carbono³

Em um balão monotubulado, contendo tetracloreto de carbono e equipado com condensador de refluxo, manta de aquecimento com agitação e tubo secante, foi adicionada uma pequena quantidade de P_2O_5 . Após 6 horas de refluxo o solvente foi destilado, sendo a fração obtida em uma faixa de temperatura entre 73 e 74 °C coletada em um balão com peneira molecular do tipo 4 Å, ou diretamente no balão reacional.

6.2.2 - *N*-Bromossuccinimida (NBS)³

A *N*-bromossuccinimida foi recristalizada de água (10 vezes o seu peso) e seca em dessecador a vácuo sobre pentóxido de sódio.

³ Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, 5th Ed.; Longman Group, U.K. Limited, New York, NY, 1989.

6.2.3 - *N,N*-Dimetilformamida (DMF)

A um balão contendo *N,N*-dimetilformamida e equipado com tubo secante foi adicionado sulfato de cobre (II) anidro. Após 3 dias sob agitação magnética, a temperatura ambiente, a mistura foi submetida à destilação a 50 mmHg, sendo recolhida a fração destilada a 44 - 48°C (Lit.⁴: 76°C/39 mmHg) em um balão com peneira molecular do tipo 4 Å.

6.2.4 - Brometo de tetraetilamônio (TEAB)

O brometo de tetraetilamônio (Aldrich) foi seco em forno elétrico a aproximadamente 180 °C por duas horas e resfriado em dessecador a vácuo sobre pentóxido de sódio.

6.2.5 - Piridina

Piridina comercial (Aldrich) foi destilada a pressão ambiente de hidróxido de potássio, sendo a fração de ponto de ebulição 111 - 112 °C recolhida sobre peneira molecular do tipo 4 Å (Lit.⁴: 115 °C).

6.2.6 - Cloreto de pivaloila

O cloreto de pivaloila foi adquirido comercialmente da Aldrich e utilizado sem tratamento prévio.

6.3 - Síntese dos precursores

6.3.1 - Procedimento geral para reações de esterificação e tioesterificação³

Em um balão tritubulado, mergulhado em banho de gelo e água, provido de agitação magnética, condensador de refluxo com tubo secante e funil de adição equalizado, contendo 2,5-dimetilfenol (**8**) ou 2,5-dimetiltiofenol (**14**) e éter etílico anidro, foi introduzido o cloreto de ácido adequado. Em seguida, foi lentamente gotejada a piridina. A suspensão resultante ficou sob agitação magnética em banho de gelo e água por meia hora, e a temperatura ambiente por mais duas horas. A mistura foi transferida para um funil de separação, onde foi lavada com uma porção de solução

⁴ Aldrich catalog handbook of fine chemicals and laboratory equipment, 1996 – 1997.

gelada de hidróxido de sódio a 10 % e três porções de água. Após secagem com sulfato de magnésio anidro, o extrato orgânico resultante foi concentrado obtendo-se um óleo de coloração avermelhada, que foi submetido à destilação sob pressão reduzida.

6.3.2 - Procedimento geral para reações de bromação⁵

Em um balão monotubulado, equipado com agitação magnética e condensador de refluxo com tubo secante, foram introduzidos o substrato a ser bromado, tetracloreto de carbono, *N*-bromossuccinimida e peróxido de benzoila anidros. O sistema reacional foi iluminado com auxílio de uma lâmpada halógena de 500 W por duas horas. A suspensão resultante foi filtrada, sendo o filtrado lavado com três porções de água. O extrato orgânico foi seco com sulfato de magnésio anidro e concentrado. Purificou-se o produto bruto obtido por cromatográfica em coluna, com uso de sílica-gel e uma mistura de hexano:diclorometano (9:1) como eluente.

6.3.3 - Síntese de 2,5-dimetildeciloxibenzeno⁶ (9)

Em um balão tritubulado de 100 mL de capacidade, equipado com condensador de refluxo com tubo secante, funil de adição equalizado e manta de aquecimento com agitação magnética, foram introduzidos 20 mL de etanol absoluto e adicionados 0,941 g (40,9 mmol) de sódio metálico, limpo, em pedaços. Assim que todo o sódio foi consumido, foram lentamente gotejados 5,00 g (40,9 mmol) de 2,5-dimetilfenol (8) dissolvidos em 10 mL de etanol absoluto. Após 30 minutos com agitação constante, foram lentamente adicionados 13 mL (14 g, 63 mmol) de *n*-bromodecano; a mistura resultante foi aquecida a refluxo, ficando nesta condição por 15 horas. Concluído o período de refluxo, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e concentrada a pressão reduzida com auxílio de um rotoevaporador. O resíduo foi diluído com 50 mL de diclorometano e transferido para um funil de extração, onde foi lavado com três porções de diclorometano. Após secagem sobre sulfato de magnésio, o extrato orgânico foi concentrado, obtendo-se 7,01 g de um produto de coloração alaranjada que foi submetido à destilação a

⁵ Utley, J. H. P.; Gao, Y. P.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Muñoz-Escalona, A. An electrochemical route to poly(p-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quino-dimethanes – preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1837-1845.

⁶ Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A. Soluble electroluminescent poly(phenylene vinylene)s with balanced electron- and hole injections. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2296-2307.

pressão reduzida, rendendo 6,53 g (24,9 mmol, 61 %) de um líquido incolor que destilou em uma faixa de temperatura entre 126°C e 130 °C/ 0,10 mmHg.

Infravermelho (cm^{-1} , solução de CHCl_3):

3023 (ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$); 2925 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2855 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1614 e 1586 (ν $\text{C}=\text{Carom.}$); 1462 (δ_{s} CH_2); 1378 (δ CH_3); 1264 (ν_{as} C-O); 1040 (ν_{s} C-O); 842 e 802 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído); 721 (δ CH_2 cadeia longa)

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,00 (d, 1H, $J = 7$ Hz)</p> <p>(b) 6,65 (d, 1H, $J = 7$ Hz)</p> <p>(c) 6,63 (s, 1H)</p> <p>(d) 3,93 (t, 2H, $J = 7$ Hz)</p> <p>(e) 2,31 (s, 3H)</p> <p>(f) 2,18 (s, 3H)</p> <p>(g) 1,78 (quinteto, 2H, $J = 7$ Hz)</p> <p>(h) 1,49 -1,27 (m, 14H)</p> <p>(i) 0,88 (t, 3H, $J = 7$ Hz)</p>
---	--

6.3.4 - Síntese de 2,5-dimetilmetoxibenzeno (10)³

Em um balão tritubulado de 100 mL de capacidade, equipado com condensador de refluxo, funil de adição equalizado e agitação magnética, contendo 5,00 g (40,9 mmol) de 2,5-dimetilfenol (8), foram lentamente introduzidos 1,72 g (43,0 mmol) de hidróxido de sódio, dissolvido na menor quantidade de água possível. A mistura foi resfriada em banho de gelo e água e foram gotejados 3,9 mL (5,2 g, 41 mmol) de dimetilsulfato. A mistura reacional foi aquecida a refluxo por 2 horas. Em seguida, a mistura resultante foi resfriada a temperatura ambiente e lavada com três porções de água. Após secagem com sulfato de magnésio anidro, o extrato orgânico foi concentrado, obtendo-se 5,79 g de um composto de coloração violácea que, após destilação a pressão reduzida, rendeu 3,53 g (25,9 mmol, 63 %) de um líquido incolor de ponto de ebulição 69-70 °C/20 mmHg (Lit.⁴: 190 °C/ 760 mmHg).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 6,99 (d, 1H, J = 7 Hz)</p> <p>(b) 6,66 (d, 1H, J = 7 Hz)</p> <p>(c) 6,64 (s, 1H)</p> <p>(d) 3,80 (s, 3H)</p> <p>(e) 2,31 (s, 3H)</p> <p>(f) 2,17 (s, 3H)</p>
---	---

6.3.5 - Síntese de 2,5-bis(dibromometil)deciloxibenzeno (11)

Partindo-se de 2,50 g (9,53 mmol) de 2,5-dimetildeciloxibenzeno (**9**), 8,59 g (48,3 mmols) de *N*-bromossuccinimida e 35,2 mg (0,145 mmol) de peróxido de benzoíla, e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.3.2, foram obtidos 5,09 g de um composto oleoso de coloração alaranjada. Após passagem por uma coluna filtrante, com uso de 10 g de sílica-gel e hexano como eluente, obtiveram-se 3,25 g (5,62 mmol; 59 %) de um sólido incolor com faixa de fusão 39 - 45 °C.

Análise elementar:

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Br}_4\text{O}$ (PM = 578,023)

Elemento	% calculada	% obtida
C	37,40	36,99
H	4,53	4,31

Infravermelho (cm^{-1} , KBr):

3036 e 3012 (ν $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$); 2949 e 2919 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$); 2853 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$); 1604 e 1575 (ν $\text{C}=\text{Carom.}$); 1267 (ν_{as} C-O); 1046 (ν_{s} C-O); 860, 825 e 809 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído); 720 (δ CH_2 cadeia longa) e 686 (ν C-Br).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,81 (d, 1H, $J_{ab} = 8$ Hz)</p> <p>(b) 7,15 - 7,13 (dd, 1H, $J_{bc} = 2$ Hz e $J_{ab} = 8$ Hz)</p> <p>(c) 7,06 (d, 1H, $J_{cb} = 2$ Hz)</p> <p>(d) 7,12 (s, 1H)</p> <p>(e) 6,59 (s, 1H)</p> <p>(f) 4,09 (t, 2H, $J_{dg} = 7$ Hz)</p> <p>(g) 1,86 (quinteto, 2H, $J_{dg} = 7$ Hz)</p> <p>(h) 1,52 - 1,34 (m, 14H)</p> <p>(i) 0,89 (t, 3H, $J_{hi} = 7$ Hz)</p>
---	---

Voltametria cíclica:

2 ondas catódicas irreversíveis em $-0,74$ e $-1,95$ V vs Ag/AgBr

6.3.6 - Preparação de 2,5-bis(dibromometil)metoxibenzeno (**12**)⁵

Partindo-se de 0,500 g (3,67 mmol) de 2,5-dimetilmetoxibenzeno (**10**), 2,88 g (16,2 mmol) de *N*-bromossuccinimida e 13,3 mg ($5,51 \times 10^{-2}$ mmols) de peróxido de benzoíla, e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.3.2, foram obtidos 3,80 g de um composto oleoso de coloração alaranjada. Após passagem por uma coluna filtrante, com uso de 10 g de sílica-gel e hexano como eluente, isolou-se 1,03 g (5,16 mmol; 62 %) de um sólido incolor com faixa de fusão de $113 - 115$ °C (Lit.⁵: $114 - 116$ °C.)

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,85 (d, 1H, $J_{ab} = 8$ Hz)</p> <p>(b) 7,17 (s, 2H)</p> <p>(c) 6,63 (s, 2H)</p> <p>(d) 3,97 (s, 3H)</p>
---	---

6.3.7 - Síntese de 2,5-dimetiltiofenol (14)*Metodologia A***a - Síntese de etilxantato de potássio (13)**

Em um balão tritubulado de 200 mL de capacidade, contendo 85 mL de etanol absoluto e provido de funil de adição equalizado, condensador de refluxo com tubo secante e manta de aquecimento com agitação magnética, foram introduzidos 23,4 g (0,418 mol) de hidróxido de potássio. Após 1 hora de refluxo, o sistema reacional foi resfriado a temperatura ambiente e foram adicionados, gota a gota, 23 mL (29 g, 0,38 mol) de dissulfeto de carbono. Imediatamente formou-se uma suspensão que foi filtrada em funil sinterizado. O sólido resultante foi lavado com duas porções de éter etílico e seco em dessecador a vácuo, sobre pentóxido de fósforo, rendendo 50,4 g (0,315 mol, 83%) de um sólido de coloração alaranjada.

b - Síntese de 2,5-dimetiltiofenol (14)

Em um béquer de 150 mL de capacidade, mergulhado em banho de gelo e sal, provido de agitador mecânico e contendo uma mistura de 27,5 g de gelo e 27 mL de ácido clorídrico concentrado, ao introduzir-se lentamente 19,2 g (0,159 mol) de 2,5-dimetilanilina formou-se uma suspensão. A suspensão resultante foi resfriada a - 5 °C, à qual foi lentamente gotejada uma solução de 10,9 g (0,159 mol) de nitrito de sódio dissolvidos em 25 mL de água, tomando-se o cuidado para que a temperatura da solução reacional não ultrapassasse 5 °C. Em seguida, a solução resultante foi transferida, por meio de pipeta de Pasteur, para um erlenmeyer, mergulhado em banho de água, dotado de agitação magnética e contendo uma mistura de 25,3 g (0,158 mol) de etilxantato de potássio (13) e 35 mL de água, aquecida a 45 °C. Após 30 minutos de agitação, a solução reacional foi resfriada a temperatura ambiente e transferida para um funil de separação onde foi lavada com cinco porções de diclorometano. A fase orgânica resultante foi lavada com três porções de solução aquosa de hidróxido de sódio a 10 % e uma porção de água. Após secagem com sulfato de magnésio, a solução orgânica foi concentrada, sendo o resíduo diluído com 135 mL de etanol absoluto e transferido para um balão tritubulado de 250 mL de capacidade, dotado de manta de aquecimento com agitação magnética e condensador de refluxo com tubo secante. A mistura resultante foi aquecida a refluxo e foram cuidadosamente adicionados 31,3 g (0,559 mol) de hidróxido de potássio. Após 8 horas de refluxo, a

mistura foi concentrada e diluída, a seguir, com 200 mL de água e transferida para um funil de separação, onde foi lavada com três porções de diclorometano. A fase aquosa foi transferida para um erlenmeyer, mergulhado em banho de gelo e água, sendo adicionado ácido clorídrico concentrado até se atingir pH=1. A solução resultante foi submetida à destilação por arraste a vapor, em presença de zinco metálico em pó. O destilado foi lavado com cinco porções de diclorometano e a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e concentrada, obtendo-se 10,5 g de um produto de coloração avermelhada submetido a destilação a pressão reduzida, rendendo 7,03 g (50,9 mmol, 32%) de um líquido incolor de ponto de ebulição 122 °C/50 mmHg (Lit.⁴: 126,3 °C/50 mmHg).

Metodologia B

Em um balão tritubulado de 100 mL de capacidade, mergulhado em banho de gelo e água, equipado com condensador de refluxo com tubo secante, funil de adição equalizado, termômetro e agitação magnética, foram introduzidos 33 mL (57 g; 0,38 mol) de ácido clorossulfônico. Em seguida, foram lentamente gotejados 23 mL (20 g; 0,188 mol) de *p*-xileno, sob agitação constante e tomando-se o cuidado para que a temperatura do meio reacional não ultrapassasse 20 °C. Terminada a adição, a mistura reacional ficou sob agitação magnética, com balão mergulhado em banho de gelo e água por 20 minutos e a temperatura ambiente por duas horas. Ao se transferir a solução reacional para um béquer contendo 50 g de gelo moído, formou-se uma suspensão, transferida para um funil de extração onde foi lavada com três porções de diclorometano. Os extratos orgânicos reunidos foram lavados com uma porção de solução de NaHCO₃ a 10% e três porções de água. Após secagem da solução orgânica resultante com sulfato de magnésio, concentração por rotoevaporação, foram obtidos 8,69 g de um líquido de coloração avermelhada

O produto bruto foi transferido lentamente para um balão tritubulado de 500 mL de capacidade, dotado de agitação magnética e condensador de refluxo, contendo uma mistura de 102 g de gelo moído, 70 mL de ácido sulfúrico concentrado e 70 mL de dioxano. A mistura reacional foi resfriada a -5 °C e foram adicionados 79,82 g (1,221 mol) de zinco metálico em pó, tomando-se o cuidado para que a temperatura não ultrapassasse 0 °C. Após duas horas de agitação em banho de gelo e sal, o meio reacional foi aquecido a refluxo, ficando nesta condição até que o zinco metálico fosse consumido. Em seguida, foram adicionados mais 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, sendo a solução resultante submetida a destilação por arraste de vapor. O destilado foi transferido para um funil de separação e lavado com cinco porções de diclorometano.

Após secagem com sulfato de magnésio, o extrato orgânico resultante foi concentrado, obtendo-se 9,35 g de um líquido de coloração amarelada que, após destilação a pressão reduzida, rendeu 8,11 g (58,7 mmol; 31%) de um líquido incolor que destilou a 122 °C/50 mmHg (Lit.⁴: 126,3 °C/50 mmHg).

R.M.N. de ¹H (δ, CDCl₃/TMS):

<p>(a) 7,09 (s, 1H) (b) 7,03 (d, 1H, J = 8 Hz) (c) 6,88 (d, 1H, J = 8 Hz) (d) 3,24 (s, 1H) (e) 2,28 (s, 3H) (f) 2,26 (s, 3H)</p>
---	---

6.3.8 - Preparação de cloreto de lauroíla (15)³

Em um balão tritubulado de 100 mL de capacidade, mergulhado em banho de silicone, provido de chapa de aquecimento com agitação magnética, condensador de refluxo com tubo secante e funil de adição equalizado, foram introduzidos 22,5 g (112 mmol) de ácido láurico. Após 10,0 mL (16,3 g, 137 mmol) de cloreto de tionila terem sido gotejados, sob agitação magnética, o banho foi aquecido a 75 °C por duas horas e meia, sendo a temperatura elevada a 90 °C, ficando nessa condição por mais duas horas. Em seguida, o balão reacional foi resfriado a temperatura ambiente; o produto foi diluído com 50 mL de benzeno anidro e o azeótropo (benzeno/cloreto de tionila), removido por rotoevaporação, a pressão reduzida, rendendo 23,0 g de um líquido de coloração avermelhada que, após destilação a pressão reduzida, forneceu 22,8 g (104 mmol, 93 %) de um líquido incolor de ponto de ebulição 140 - 143 °C/ 13 mmHg (Lit.⁴: 134 - 137 °C/11 mmHg).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

$ \begin{array}{ccccccc} & \text{O} & & & & & \\ & & & & & & \\ \text{Cl}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -(\text{CH}_2)_8 & -\text{CH}_3 \\ & \text{H}_2 & \text{H}_2 & & & & \\ & \text{(a)} & \text{(b)} & \text{(c)} & & \text{(d)} & \end{array} $	<p>(a) 2,88 (t, 2H, $J_{ab} = 7 \text{ Hz}$)</p> <p>(b) 1,71 (quinteto, 2H, $J_{ab, ac} = 7 \text{ Hz}$)</p> <p>(c) 1,31-1,27 (m, 16H)</p> <p>(d) 0,88 (t, 3H, $J_{cd} = 7\text{Hz}$)</p>
--	--

6.3.9 - Preparação do cloreto de propanoila (16)³

Em um balão tritubulado de 100 mL de capacidade, mergulhado em banho de água, provido de chapa de aquecimento com agitação magnética, condensador de refluxo com tubo secante e funil de adição equalizado, foram introduzidos 20,0 g (270 mmol) de ácido propanóico. Após 20,7 mL (33,7 g, 283 mmols) de cloreto de tionila terem sido lentamente gotejados, sob agitação magnética, o banho foi aquecido a 40 °C por uma hora, rendendo uma mistura de coloração violácea que, após destilação a pressão ambiente, forneceu 18,3 g (198 mmols, 73%) de um líquido incolor de ponto de ebulição 78 °C (Lit.³: 77 - 79 °C).

6.3.10 - Preparação do laurato de 2,5-dimetilfenila (17)

Em um balão tritubulado de 25 mL de capacidade, mergulhado em banho de silicone, equipado com chapa de aquecimento com agitação magnética e condensador de refluxo com tubo secante, foram introduzidos 3,63 g (29,7 mmol) de 2,5-dimetilfenol (8). Após adição de 3,1 mL (5,1 g, 23 mmol) de cloreto de lauroila (15), o banho foi aquecido a 100 °C; assim que a evolução de ácido clorídrico cessou, o balão reacional foi resfriado a temperatura ambiente. O óleo obtido foi diluído com 40 mL de éter etílico, lavado com uma porção de água e três de solução aquosa de hidróxido de sódio a 10 %. A fase orgânica foi seca sobre sulfato de magnésio anidro, filtrada e o filtrado foi concentrado obtendo-se 7,29 g de um sólido amarelado que, após ter sido recristalizado de hexano, rendeu 5,09 g (16,7 mmol, 72 %) de um sólido branco de ponto de fusão 28 - 30 °C.

Análise elementar:

Elemento	%calculada	%obtida
C	78,90	78,93
H	10,62	10,51

Infravermelho (cm^{-1} , solução de CHCl_3):

2920 ($\nu_{\text{as}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 2853 ($\nu_{\text{s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 1754 ($\nu \text{C=O}$); 1625 e 1579 ($\nu \text{C=Carom.}$); 1467 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$); 1377 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$); 1244 ($\nu_{\text{as}} \text{C-O}$); 814 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído); 727 (δCH_2 de cadeia longa).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

	(a) 7,09 (d, 1H, $J_{\text{ab}} = 8 \text{ Hz}$)
	(b) 6,93 (d, 1H, $J_{\text{ab}} = 8 \text{ Hz}$)
	(c) 6,80 (s, 1H)
	(d) 2,55 (t, 2H, $J_{\text{dg}} = 8 \text{ Hz}$)
	(e) 2,30 (s, 3H)
	(f) 2,12 (s, 3H)
	(g) 1,77 (quinteto, 2H, $J_{\text{dg}} = 8 \text{ Hz}$)
	(h) 1,41-1,27 (m, 16H)
	(i) 0,88 (t, 3H, $J_{\text{hi}} = 7 \text{ Hz}$)

6.3.11 - Preparação do pivalato de 2,5-dimetilfenila (**18**)³

Partindo-se de 5,00 g (40,9 mmol) de 2,5-dimetilfenol (**8**), 5,3 mL (5,2 g, 43 mmol) de cloreto de pivaloila, 3,3 mL (3,2 g, 41 mmol) de piridina e 15 mL de éter etílico anidro, e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.3.1, foram obtidos 8,53 g de um líquido de coloração violácea que, após destilação a pressão reduzida, forneceu 6,11 g (29,6 mmol, 72 %) de um líquido incolor destilado a 116 °C/14 mmHg (Lit.⁷: 125 °C/16 mmHg).

⁷ Martin, R. Études sur la réaction de Fries. Obtention des hydroxypivalophénones. *Bull. Soc. Chim. France* 1979, 7-8, 373-380.

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,09 (d, 1H, $J_{ab} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(b) 6,93 (d, 1H, $J_{ba} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(c) 6,78 (s, 1H)</p> <p>(d) 2,30 (s, 3H)</p> <p>(e) 2,11 (s, 3H)</p> <p>(f) 1,37 (s, 9H)</p>
---	---

6.3.12 - Preparação do Tiolaurato de 2,5-dimetilfenila (19)

Em um balão tritubulado de 50 mL de capacidade, mergulhado em banho de silicone e dotado de condensador de refluxo com tubo secante, agitação magnética e aquecimento, foram introduzidos 5,10 mL (5,00 g, 33,2 mmol) de 2,5-dimetiltiofenol (14) e 8,40 mL (7,92 g, 36,3 mmol) de cloreto de lauroila (15). O banho de silicone foi aquecido a 100°C e a mistura reacional ficou nesta condição por cinco horas, com agitação constante. Em seguida, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e foram adicionados 100 mL de éter etílico. A solução resultante foi transferida para um funil de separação onde foi lavada com duas porções de solução gelada de hidróxido de sódio a 10 %. A solução orgânica resultante foi seca com sulfato de magnésio anidro e filtrada. O filtrado foi concentrado rendendo 10,2 g de um composto de coloração violácea. Após destilação a pressão reduzida, obtiveram-se 7,98 g (24,9 mmol, 69 %) de um líquido incolor, que destilou a $162^\circ\text{C} - 164^\circ\text{C}/0,2 \text{ mmHg}$.

Análise elementar:

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{OS}$ (PM = 320,5)

Elemento	%calculada	%obtida
C	75,0	74,9
H	10,1	9,83

Infravermelho (cm^{-1} , CCl_4):

3018 ($\nu \text{ C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2953 e 2924 ($\nu_{\text{as}} \text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2854 ($\nu_{\text{s}} \text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1708 ($\nu \text{ C=O}$), 1607, 1558 e 1542 ($\nu \text{ C=Carom.}$), 1464 ($\delta_{\text{s}} \text{ CH}_2$), 1377 ($\delta_{\text{s}} \text{ CH}_3$), 811 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído), 722 ($\delta \text{ CH}_2$ de cadeia longa).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,20 (s, 1H) (b) 7,18 (d, 1H, $J_{bc} = 8$ Hz) (c) 7,13-7,10 (dd, 1H, $J_{cb} = 8$ Hz e $J_{ca} = 1,2$ Hz) (d) 2,64 (t, 2H, $J = 7$ Hz) (e) 2,30 (s, 3H) (f) 2,28 (s, 3H) (g) 1,71 (quinteto, 2H, $J = 8$ Hz) (h) 1,35-1,26 (m, 16H) (i) 0,88 (t, 3H, $J = 7$ Hz)</p>
---	--

6.3.13 - Preparação de tiopropionato de 2,5-dimetilfenila (20)

Partindo-se de 4,00 g (28,9 mmol) de 2,5-dimetiltiofenol (**14**), 2,80 mL (3,00g, 32,4 mmol) de cloreto de propanoila (**16**), 2,80 mL (2,75 g, 34,7 mmol) de piridina e 20 mL de éter etílico anidro, e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.3.1, foram obtidos 5,56 g de um produto de coloração avermelhada que, após destilação a pressão reduzida rendeu 4,33 g (22,3 mmol, 77 %) de um líquido incolor destilado a 70 °C/4 mmHg.

Análise elementar:

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}$ (PM = 194,3)

Elemento	%calculada	%obtida
C	68,0	67,8
H	7,26	7,38

Infravermelho (cm^{-1} , CCl_4):

3019 (ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2979 e 2925 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2876 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1708 (ν C=O), 1606 (ν C=Carom.), 1455 (δ_{s} CH_2), 1379 (δ_{s} CH_3) e 814 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,21-7,10 (m, 3H) (b) 2,67 (quarteto, 2H, $J_{be} = 7$ Hz) (c) 2,31 (s, 3H) (d) 2,29 (s, 3H) (e) 1,23 (t, 3H, $J_{eb} = 7$ Hz)</p>
---	---

6.3.14 - Preparação de tiopivalato de 2,5-dimetilfenila (21)

Partindo-se de 4,00 g (28,9 mmol) de 2,5-dimetiltiofenol (14), 4,0 mL (3,9 g, 32 mmol) de cloreto de propanoila, 3,0 mL (2,9 g, 37 mmol) de piridina e 15 mL de éter etílico anidro, e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.3.1, foram obtidos 6,3 g de um produto de coloração avermelhada que, após destilação a pressão reduzida, rendeu 4,2 g (19 mmol, 65 %) de um líquido incolor destilado a 70 °C/5 mmHg.

Análise elementar:

Elemento	%calculada	%obtida
C	70,2	69,3
H	8,2	8,1

Infravermelho (cm^{-1} , CCl_4):

3013 (ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2967 e 2925 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2865 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1689 (ν C=O), 1605 e 1556 (ν C=Carom.), 1376 (δ_{s} CH_3), 892 e 809 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,20-7,09 (m, 3H)</p> <p>(b) 2,30 (s, 3H)</p> <p>(c) 2,25 (s, 3H)</p> <p>(d) 1,32 (s, 9H)</p>
---	--

6.3.15 - Preparação do laurato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (22)

Partindo-se de 0,500 g (1,64 mmol) de laurato de 2,5-dimetilfenila (17), 1,46 g (8,21 mmol) de *N*-bromossuccinimida, 6,0 mg ($2,5 \times 10^{-2}$ mmol) de peróxido de benzoíla, 5 mL de tetracloreto de carbono, e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.3.2, foi obtido 1,04 g de um composto amarelado que, após purificação por coluna cromatográfica, com uso de 15 g de SiO_2 e mistura de hexano/acetato de etila (9:1) como eluente, rendeu 0,538 g (0,868 mmol, 53%) de um produto viscoso e incolor.

Análise elementar:

Elemento	%calculada	%obtida
C	38,74	37,88
H	4,55	4,19

Infravermelho (cm^{-1} , CHCl_3):

3024 ($\nu_{\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}}$); 2925 ($\nu_{\text{as C}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$); 2854 ($\nu_{\text{s C}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$); 1769 ($\nu \text{ C=O}$); 1612 e 1578 ($\nu \text{ C=Carom.}$); 1463 ($\delta_{\text{s CH}_2}$); 1376 ($\delta_{\text{s CH}_3}$); 1250 ($\nu_{\text{as C-O}}$); 869, 831 e 805 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído); 673 ($\nu \text{ C-Br}$).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,86 (d, 1H, $J_{ab} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(b) 7,51-7,48 (dd, 1H, $J_{bc} = 2 \text{ Hz}$ e $J_{ab} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(c) 7,34 (d, 1H, $J_{cb} = 2 \text{ Hz}$)</p> <p>(d) 2,67 (t, 2H, $J_{dg} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(e) 6,59 (s, 1H)</p> <p>(f) 6,77 (s, 1H)</p> <p>(g) 1,81 (quinteto, 2H, $J_{dg} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(h) 1,45-1,28 (m, 16H)</p> <p>(i) 0,88 (t, 3H, $J_{hi} = 7 \text{ Hz}$)</p>
--	---

Voltametria cíclica:

2 ondas catódicas irreversíveis em -0,65 e -1,25V vs Ag/AgBr.

6.3.16 - Preparação de pivalato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (23)

Partindo-se de 0,500 g (2,42 mmol) de pivalato de 2,5-dimetilfenila (18), 2,16 g (12,1 mmol) de *N*-bromossuccinimida, 8,8 mg ($3,6 \times 10^{-2}$ mmol) de peróxido de benzoíla, 10 mL de tetracloreto de carbono, previamente refluxado sobre P_2O_5 , e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.3.2, foram obtidos 1,25 g de um composto de coloração avermelhada que, após purificação por coluna cromatográfica, usando 15 g de SiO_2 e mistura de hexano/acetato de etila (4:1) como eluente, rendeu 0,498 g (1,01 mmol, 42%) de um produto viscoso e incolor.

Análise elementar:

Elemento	%calculada	%obtida
C	29,92	30,19
H	2,70	2,44

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,88 (d, 1H, $J_{ab} = 8 \text{ Hz}$) (b) 7,50 (dd, 1H, $J_{ba} = 8 \text{ Hz}$ e $J_{bc} = 2 \text{ Hz}$) (c) 7,28 (d, 1H, $J_{cb} = 2 \text{ Hz}$) (d) 6,74 (s, 1H) (e) 6,59 (s, 1H) (f) 1,45 (s, 9H)</p>
---	---

Voltametria cíclica:

2 ondas catódicas irreversíveis em -1,17 e -1,55 V vs Ag/AgBr.

6.3.17 - Preparação do tiolaurato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (**24**)

Partindo-se de 1,00 g (3,12 mmol) de tiolaurato de 2,5-dimetilfenila (**19**), 3,34 g (18,8 mmol) de *N*-bromossuccinimida, 11 mg ($4,5 \times 10^{-2}$ mmol) de peróxido de benzoíla, secos, 30 mL de tetracloreto de carbono, previamente refluxado sobre P_2O_5 , e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.3.2, foi obtido 1,93 g de um composto de coloração alaranjada que, após purificação por coluna cromatográfica com uso de 5 g de sílica-gel e mistura de clorofórmio e hexano (1:4), rendeu 1,05 g (1,65 mmol, 53%) de um composto oleoso incolor.

Análise elementar:

Elemento	%calculada	%obtida
C	37,8	37,5
H	4,44	4,20

Infravermelho (cm^{-1} , CCl_4):

2925 ($\nu_{\text{as}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2854 ($\nu_{\text{s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1716 ($\nu \text{C=O}$), 1597 e 1560 ($\nu \text{C=Carom.}$), 1467 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$), 677 ($\nu \text{C-Br}$).

R.M.N. de ^1H : (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 8,10 (d, 1H, $J_{\text{ab}} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(b) 7,77-7,73 (dd, 1H, $J_{\text{ba}} = 8 \text{ Hz}$ $J_{\text{bc}} = 1,8 \text{ Hz}$)</p> <p>(c) 7,51 (d, 1H, $J_{\text{cb}} = 1,8 \text{ Hz}$)</p> <p>(d) 6,99 (s, 1H)</p> <p>(e) 6,60 (s, 1H)</p> <p>(f) 2,73 (t, 2H, $J = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(g) 1,75 (quinteto, 2H, $J = 7 \text{ Hz}$)</p> <p>(h) 1,59-1,28 (m, 16H)</p> <p>(i) 0,88 (t, 3H, $J = 7 \text{ Hz}$)</p>
---	--

Voltametria cíclica:

2 ondas catódicas irreversíveis em -0,64 e -1,41 V *vs* Ag/AgBr.

6.3.18 - Preparação de tiopropionato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (25)

Partindo-se de 600 mg (3,08 mmol) de tiopropionato de 2,5-dimetilfenila (20), 2,75 g (15,4 mmol) de *N*-bromossuccinimida, 11,2 mg ($4,6 \times 10^{-2}$ mmol) de peróxido de benzoíla, 20 mL de tetracloreto de carbono, previamente refluxado sobre P_2O_5 , e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.3.2, obteve-se 0,948 g de um produto de coloração castanho escuro que após purificação por coluna cromatográfica em sílica gel, rendeu 738 mg (1,45 mmol, 47%) de um composto oleoso incolor.

Análise elementar:

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{OS}$ (PM = 509,9)

Elemento	%calculada	%obtida
C	25,9	25,88
H	1,98	1,94

Infravermelho (cm^{-1} , CCl_4):

3012 (ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2981 a 2937 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2876 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1717 (ν C=O), 1596 e 1559 (ν C=Carom.), 1454 (δ_{s} CH_2), 838 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído), 675 (ν C-Br).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3 / TMS):

	<p>(a) 8,10 (d, 1H, $J_{\text{ab}} = 8$ Hz)</p> <p>(b) 7,77-7,73 (dd, 1H, $J_{\text{ba}} = 8$ Hz; $J_{\text{bc}} = 2$ Hz)</p> <p>(c) 7,75 (d, 1H, $J_{\text{cb}} = 2$ Hz)</p> <p>(d) 7,00 (s, 1H)</p> <p>(e) 6,60 (s, 1H)</p> <p>(f) 2,77 (q, 2H, $J_{\text{fg}} = 7$ Hz)</p> <p>(g) 1,27 (t, 3H, $J_{\text{gf}} = 7$ Hz)</p>
--	---

Voltametria cíclica:

2 ondas catódicas irreversíveis em - 0,65 e -1,45 V *vs* Ag/AgBr.

6.3.19 - Preparação de tiopivalato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (**26**)

Partindo-se de 500 mg (2,25 mmol) de tiopivalato de 2,5-dimetilfenila (**21**), 2,00 g (11,2 mmol) de *N*-bromossuccinimida, 8,2 mg ($3,4 \times 10^{-2}$ mmol) de peróxido de benzoíla, 15 mL de tetracloreto de carbono, previamente refluxado sobre P_2O_5 , e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.3.2, foi obtido 1,14 g de um produto de coloração castanho escuro que, após purificação por coluna cromatográfica em sílica gel, rendeu 406 mg (0,754 mmol, 34%) de um líquido oleoso incolor.

Análise elementar:

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{OS}$ (PM = 537,9)

Elemento	%calculada	%obtida
C	29,0	28,6
H	2,62	2,60

Infravermelho (cm^{-1} , CCl_4):

3013 (ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2955 e 2932 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2867 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1703 (ν C=O), 1598 e 1557 (ν C=Carom.), 1364 (δ_{s} CH_3), 893, 838 e 803 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído), 674 (ν C-Br).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 8,10 (d, 1H, $J_{ab} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(b) 7,79-7,74 (dd, 1H, $J_{bc} = 2 \text{ Hz}$; $J_{ba} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(c) 7,46 (d, 1H, $J_{cb} = 2 \text{ Hz}$)</p> <p>(d) 7,00 (s, 1H)</p> <p>(e) 6,60 (s, 1H)</p> <p>(f) 1,37 (s, 9H)</p>
---	---

Voltametria cíclica:

2 ondas catódicas irreversíveis em - 0,72 e -1,95 V vs Ag/AgBr.

6.4 - Eletro-síntese dos polímeros

6.4.1 - Procedimento geral para as reações de redução catódica⁵

As reações de redução catódica foram realizadas em uma cela (Figura 6.4)

Figura 6.4: Cela empregada nas eletrólises preparativas.

equipada com catodo de mercúrio, agitação magnética, anodo de grafite, eletrodo de referência (Ag/AgBr) e vidro sinterizado ou membrana Cellgard 2500 como divisor. A reação foi realizada sob fluxo contínuo de nitrogênio, com emprego de uma escala de aproximadamente 0,5 g de precursor tetrabromado dissolvido em DMF, contendo 0,1 mol/L de TEAB como eletrólito de suporte. Após passagem de aproximadamente 4,4 F/mol, a eletrólise foi interrompida. A fração insolúvel dos polímeros foi separada por filtração do católito e a fração solúvel por extração com diclorometano, após a adição de água ao

filtrado. As frações poliméricas obtidas foram finalmente lavadas por várias horas com água, para remover o eletrólito suporte e DMF nelas retidos. A secagem dos polímeros foi feita em dessecador a vácuo, sobre cloreto de cálcio e hidróxido de potássio.

6.4.2 - Eletro-síntese de poli(2-deciloxi-*p*-fenilenovinileno) (1)

Partindo-se de 0,535 g (0,926 mmol) de 2,5-bis(dibromometil)decilóxi-benzeno (11), e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.4.1, foram obtidos 156 mg (0,603 mmol, 65 %) de fração solúvel e 46,7 mg (0,181 mmol, 20 %) de fração insolúvel do polímero 1.

Infravermelho (cm^{-1} , KBr):

3023 ($\nu_{\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}}$); 2925 ($\nu_{\text{as C}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$); 2854 ($\nu_{\text{s C}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$); 1609 e 1581 ($\nu \text{C}=\text{Carom.}$); 1257 ($\nu_{\text{as C-O}}$); 1035 ($\nu_{\text{s C-O}}$); 968 ($\delta \text{H-C}=\text{C-H}_{\text{trans}}$); 873, 850 e 813 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído); 722 (δCH_2 cadeia longa).

UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} : 336 nm ($\pi-\pi^*$ do sistema conjugado) e 237 nm ($\pi-\pi^*$ do anel aromático isolado).

$E_{\text{gap}} = 3,1 \text{ eV}$

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3 / TMS):

<p>(a) 7,16 - 6,54 (5H, m)</p> <p>(b) 3,93 (t, 2H, $J_{\text{bc}} = 7 \text{ Hz}$)</p> <p>(c) 1,78 (quinteto, 2H, $J_{\text{cd}} = 7 \text{ Hz}$)</p> <p>(d) 1,56 - 1,06 (m, 14H)</p> <p>(e) 0,88 (t, 3H, $J_{\text{de}} = 7 \text{ Hz}$)</p>
---	--

Condutividade elétrica: $2,1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ (após dopagem com iodo).

6.4.3 - Eletro-síntese de poli(2-metoxi-*p*-fenilenovinileno) (2)⁵:

Partindo-se de 0,869 g (1,92 mmol) de 2,5-bis(dibromometil)metoxibenzeno (12), e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.4.1, foram obtidos 0,134 g (1,01, 53%) de fração solúvel em DMF e 0,028 mg (0,212 mmol, 11%) de fração insolúvel do polímero 2.

UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} : 353 nm ($\pi-\pi^*$ do sistema conjugado), 301 nm (transição $\pi_{\text{localizado}}-\pi_{\text{delocalizado}}^*$ e $\pi_{\text{delocalizado}}-\pi_{\text{localizado}}^*$) e 240 nm ($\pi-\pi^*$ do anel aromático isolado).

$E_{\text{gap}} = 2,6 \text{ eV}$

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3 / TMS):

<p>(a) 7,18-6,51 (m,5H) (b) 3,81 (s,3H)</p>
---	---

Condutividade elétrica: $1,4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ (após dopagem com iodo).

6.4.4 - Eletro-síntese de poli(2-dodecanoiloxi-*p*-fenilenovinileno) (**3**)

Partindo-se de 0,545 g (0,879 mmol) de laurato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (**22**), e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.4.1, foram obtidos 0,166 g (0,554 mmol, 63 %) de fração solúvel em DMF e 0,071 g (0,237 mmol, 27 %) de fração insolúvel do polímero **3**.

Infravermelho (cm^{-1} , CHCl_3):

3009 ($\nu \text{ C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$); 2925 ($\nu_{\text{as}} \text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 2856 ($\nu_{\text{s}} \text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 1766 ($\nu \text{ C=O}$); 1614, 1576 e 1505 ($\nu \text{ C=Carom.}$); 1220 ($\nu_{\text{as}} \text{ C-O}$); 1133 ($\nu_{\text{as}} \text{ C-O}$); 967 ($\delta \text{ H-C=C-H}_{\text{trans}}$); 873 e 824 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído) e 757 ($\delta \text{ CH}_2$ cadeia longa).

UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} : 341 nm ($\pi-\pi^*$ do sistema conjugado) e 241 nm ($\pi-\pi^*$ do anel aromático isolado).

$E_{\text{gap}} = 3,3 \text{ eV}$

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,87 - 6,77 (m, 5H) (b) 2,42 - 2,12 (m, 2H) (c) 1,89 - 1,68 (m, 2H) (d) 1,48 - 1,14 (m, 16H) (e) 0,88 (t, 3H, $J_{de} = 7\text{ Hz}$)</p>
---	---

Condutividade elétrica: $3,27 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ (após dopagem com iodo).

GPC (fração solúvel):

$M_w = 4300\text{ g/mol}$

$M_n = 1100\text{ g/mol}$

$M_w/M_n = 4$

6.4.5 - Eletro-síntese de poli(2-pivaloilóxi-*p*-fenilenovinileno) (4)

Partindo-se de 0,764 g (1,46 mmol) de pivaloato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (23), e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.4.1, foram obtidos 0,150 g (0,742 mmol, 51 %) de fração solúvel em DMF e 0,014 g ($6,92 \times 10^{-2}\text{ mmol}$, 5%) de fração insolúvel do polímero 4.

UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} : 374 nm ($\pi-\pi^*$ do sistema conjugado), 323 nm (transição $\pi_{\text{localizado}}-\pi_{\text{delocalizado}}^*$ e $\pi_{\text{delocalizado}}-\pi_{\text{localizado}}^*$) e 242 nm ($\pi-\pi^*$ do anel aromático isolado).

$E_{\text{gap}} = 2,6\text{ eV}$

Infravermelho (cm^{-1} , CHCl_3):

300 ($\nu\text{ C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$); 2916 ($\nu_{\text{as}}\text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 2881 ($\nu_{\text{s}}\text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 1748 ($\nu\text{ C=O}$); 1608, 1573 e 1500 ($\nu\text{ C=Carom.}$); 1241 ($\nu_{\text{as}}\text{ C-O}$); 1114 ($\nu_{\text{as}}\text{ C-O}$).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,84 - 6,72 (m, 5H) (b) 1,48 - 1,20 (m, 9H)</p>
---	--

Condutividade elétrica: $3,27 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ (após dopagem com iodo).

6.4.6 - Preparação de poli(2-dodecanoilsulfanil-*p*-fenilenovinileno) (5)

Partindo-se de 1,65 g (2,59 mmol) de tiolaurato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (**24**), e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.4.1, foram obtidos 0,310 g (0,979 mmol, 38%) de fração solúvel e 0,180 g (0,569 mmol, 22%) de fração insolúvel do polímero **5**.

Infravermelho (cm^{-1} , KBr):

3053 ($\nu \text{ C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2925 ($\nu_{\text{as}} \text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2852 ($\nu_{\text{s}} \text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1706 ($\nu \text{ C=O}$), 1593 e 1558 ($\nu \text{ C=Carom.}$), 962 ($\delta \text{ H-C=C-H}_{\text{trans}}$), 892 e 830 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído) e 722 ($\delta \text{ CH}_2$ cadeia longa).

UV-Vis (em CHCl_3):

λ_{max} : 335 nm ($\pi - \pi^*$ sistema conjugado) 309 nm ($\pi_{\text{localizado}} - \pi_{\text{delocalizado}}^*$ e $\pi_{\text{delocalizado}} - \pi_{\text{localizado}}^*$), > 225 nm ($\pi - \pi^*$ anel fenilênico isolado).

$E_{\text{gap}} = 2,8 \text{ eV}$.

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3):

<p>(a) 8,12-6,89 (m, 5H) (b) 3,04-2,55 (m, 2H) (c) 1,90-1,54 (m, 2H) (d) 1,85-1,20 (m, 16H) (e) 1,00-0,80 (m, 3H)</p>
---	---

Condutividade elétrica: $2,0 \times 10^{-6}$ S/cm (após dopagem com iodo).

6.4.7 - Preparação de poli(2-propionoisulfanil-*p*-fenilenovinileno) (**6**)

Partindo-se de 300 mg (0,588 mmol) de tiopropionato de 2,5-bis(dibromometil)-fenila (**20**), e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.4.1, foram obtidos 57,1 mg (0,300 mmol, 51%) de fração solúvel e 8,3 mg ($4,4 \times 10^{-2}$ mmol, 7 %) de fração insolúvel do polímero **6**.

Infravermelho (cm^{-1} , CCl_4):

2975 e 2935 ($\nu_{\text{as}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2874 ($\nu_{\text{s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1706 ($\nu \text{C=O}$), 1594 e 1559 ($\nu \text{C=Carom.}$), 1457 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$) e 831 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído).

UV-Vis (em CHCl_3):

λ_{max} : 384 nm ($\pi - \pi^*$ sistema conjugado) 330 nm ($\pi_{\text{localizado}} - \pi^*_{\text{delocalizado}}$ e $\pi_{\text{delocalizado}} - \pi^*_{\text{localizado}}$), 267 nm ($\pi - \pi^*$ anel fenilênico isolado).

$E_{\text{gap}} = 2,6$ eV.

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 7,80-6,80 (m, 5H) (b) 2,85-2,60 (m, 2H) (c) 1,35-1,15 (m, 3H)</p>
---	--

6.4.8 Preparação de poli(2-pivaloilsulfanil-*p*-fenilenovinileno) (7)

Partindo-se de 300 mg (0,558 mmol) de tiopivalato de 2,5-bis(dibromometil)-fenila (21), e seguindo-se o procedimento descrito no item 6.4.1, foram obtidos 65,9 mg (0,302 mmol, 54%) de fração solúvel e 12,6 mg ($5,8 \times 10^{-2}$ mmol, 10 %) de fração insolúvel do polímero 7.

Infravermelho (cm^{-1} , CCl_4):

2968 e 2931 ($\nu_{\text{as}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2867 ($\nu_{\text{s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1695 ($\nu \text{C=O}$), 1560 ($\nu \text{C=Carom.}$), 1365 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$) e 803 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído).

UV-Vis (em CHCl_3):

λ_{max} : 390 nm ($\pi - \pi^*$ sistema conjugado), 326 nm ($\pi_{\text{localizado}} - \pi^*_{\text{delocalizado}}$ e $\pi_{\text{delocalizado}} - \pi^*_{\text{localizado}}$), 237 nm ($\pi - \pi^*$ anel fenilênico isolado).

$E_{\text{gap}} = 2,8 \text{ eV}$.

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

6.5 - Medidas elétricas

6.5.1 - Confecção de dispositivos sanduíche (TO 1/polímero/metal 2)

Sobre uma lamínula previamente reoberta com óxido de estanho, dopado com flúor, e com dimensões de $10 \times 25 \text{ mm}^2$ e 2 mm de espessura, foram gotejados 50 μL de uma solução do polímero 1 em clorofórmio, com concentração de 5 mg/mL. A lamínula foi colocada em um *spin-coater*, fixada por sucção e rotacionada a velocidade controlada, até a evaporação completa do solvente, conforme a velocidade usada, filmes de diferentes espessuras foram obtidas.

Para a deposição do alumínio (metal) foi colocada uma máscara sobre o conjunto metal/ FTO/ polímero 1, sendo o segundo metal depositado por meio de uma evaporadora de metais. A seqüência de processos está ilustrada na Figura 6.5.

Figura 6.5: Sequência de processos adotados para a preparação do dispositivo FTO/ polímero 1/ Al.

Um total de oito dispositivos FTO/ polímero 1/Al foram preparados, cada um possuindo 14 contatos, fornecendo 112 amostras.

6.5.2 - Levantamento da curva $J \times V$ dos dispositivos FTO/ polímero 1/ Al

As medidas elétricas foram feitas aplicando-se uma rampa de tensão na forma de degraus, com intervalo de 1 segundo entre cada medida, sendo cada ponto de medida equivalente a 1/100 da tensão máxima aplicada no dispositivo. Esse sistema de medidas era controlado por um computador, conforme ilustrado na Figura 6.6.

Figura 6.6: (a) Circuito usado para obtenção das medidas elétricas; (b) forma de onda da tensão gerada pela fonte.

A tensão da amostra pode ser determinada a partir da seguinte relação:

$$V_a = V_f - V_r$$

onde V_a é a tensão na amostra, V_f é a tensão na fonte e V_r é a tensão no resistor. Uma vez determinada a tensão no resistor, foi possível deduzir a corrente pela aplicação da lei de Ohm:

$$I = \frac{V_r}{\tau}$$

onde I é a corrente e τ é o valor da resistência nominal do resistor.

6.6 - Dopagem dos polímeros e confecção dos sensores para nariz eletrônico

Em um balão monotubulado de 10 mL de capacidade, dotado de agitação magnética, foram introduzidos 12 mg de polímero (1, 2 ou 4) e THF suficiente para sua completa dissolução. Em seguida, foi adicionado 0,10 mL de uma solução de FeCl_3 em THF de concentração igual a 22 g/L. O balão foi saturado com gás nitrogênio, fechado com septo, sendo a mistura agitada por duas horas. Finalmente, a solução resultante foi gotejada sobre a área de deposição de polímero no dispositivo (Figura 6.7 a e b),

sob atmosfera de nitrogênio, até que os espaços entre os eletrodos ficassem recobertos com uma camada de filme polimérico.

Figura 6.7: Esquema do dispositivo (a) utilizado na Bélgica e (b) desenvolvido em nosso laboratório.

O dispositivo utilizado na Bélgica, ilustrado na Figura 6.7 a, consistia em uma placa de alumina (Al_2O_3) de 1,1 cm de largura, 2,5 cm de comprimento e 1,5 mm de espessura, na qual foram fixados quatro eletrodos de ouro de 1,5 mm de espessura, formando dois pares de sensores, sendo a distância entre os eletrodos de cada sensor igual a 1 mm. Estes foram cobertos por uma máscara de vidro com orifícios nas regiões de exposição a vapores.

Os dispositivos por nós desenvolvidos (Figura 6.7 b) foram feitos por uma empresa especializada em confecção de placas de circuitos impressos, conforme layout fornecido. Os circuitos impressos eram de cobre sobre Fenolite®, com posterior depósito de uma fina camada ($\approx 5 \mu\text{m}$) de ouro sobre o cobre.

6.7 - Equipamento utilizado na Bélgica para testar os sensores

O equipamento utilizado para testar os sensores (Figura 6.7 a) era dotado de dois cilindros de ar comprimido, sete *traps* contendo amostras de solventes a serem testadas, uma câmara de cobre com capacidade para acomodar 8 sensores, controlador de fluxo MFC Brooks 5850TR, um multímetro da marca Keithley

DMM199[8] e um microcomputador (PC Pentium II 266 MHz), acoplados conforme ilustrado na Figura 6.8.

Figura 6.8: Esquema de aparelhagem para a construção do nariz eletrônico.

Os sensores foram fixados a uma câmara de cobre, cuja temperatura foi mantida a 35 °C, para prevenir a condensação de vapores. Essa câmara estava conectada a um sistema de fluxo de ar (Figura 6.8). Por um dos ramos passava o ar de referência (Ar1) e, pelo outro, vapores da substância em teste (Ar2), sendo os fluxos de ambas regulados pelos controladores de fluxo (mf1 e mf2) entre 0 e 200 mL min⁻¹. O ar usado para carregar a amostra (Ar2) borbulhava em um dos *traps*, termostatzado a 15 °C, que continha a substância a ser analisada, gerando ar saturado de vapores.

Pela manipulação das válvulas 1 e 2 era possível conduzir Ar1 ou Ar2 para os sensores e, também, efetuar diluições, misturando adequadamente Ar1 com Ar2. A resistência dos sensores era continuamente monitorada pelo multímetro que enviava as leituras para um computador. O nariz eletrônico, nessa configuração, podia trabalhar com múltiplos sensores e a análise ser realizada de forma automática.

6.8 - Equipamento utilizado para testar os sensores, desenvolvido em nosso laboratório

O equipamento era dotado de um compressor de ar Prima, modelo 141, uma torneira em T (v1), duas linhas de gás, cada uma com três torneiras em T (v2 a v7), três balões de 50 mL, com borbulhadores, além de um tubo em L adaptado em um frasco de Kitassato por uma rolha de borracha, de forma que a saída de ar/vapor estivesse direcionada para o sensor. A vidraria toda foi interligada por mangueiras de

silicone de 0,5 cm de diâmetro. O sensor foi conectado a um condutivímetro de corrente contínua (CC) ou alternada (CA) (detalhes desse equipamento estão descritos no item 7.4), ligado a um multímetro Sunwa, modelo DT-890C, e um registrador PAR, modelo RE 0151. O condutivímetro controlava o eixo Y (resistência ou impedância); já o eixo X (tempo) era controlado por um bipotenciostato PAR, modelo 366A. Estes materiais foram dispostos conforme ilustrado na Figura 6.9.

Figura 6.9: Esquema da aparelhagem usada para testar os sensores.

Conforme mencionamos anteriormente, o tempo de exposição ao ar de referência e aos vapores era controlado manualmente. Pela torneira 1 (v1), o ar proveniente do compressor era direcionado para o frasco de Kitassato, ou para os frascos contendo os solventes. As torneiras v2, v3 e v4 direcionavam o ar proveniente do compressor para os frascos f1, f2 e f3. Os vapores gerados eram direcionados para o frasco de Kitassato, manipulando-se as torneiras v5, v6 e v7. A vazão dos gases para o sensor foi mantida sempre constante em 3,4 L/min.

6.8.1 - Construção dos condutivímetros

6.8.1.1 - Condutivímetro de corrente contínua (CC)

Na Figura 6.10 encontra-se o diagrama esquemático do condutivímetro construído a fim de converter a resistência exibida pelo sensor em um sinal elétrico proporcional, para ser conectado ao eixo Y do registrador X-Y, permitindo o registro gráfico das variações observadas durante os ensaios.

Figura 6.10: Esquema eletrônico do condutivímetro de corrente contínua (CC).

Lista de componentes

Resistores (Ω , 5 %, 1/8 W): R1 = 10 k; R2 = 100 k; R3 = 1 M; R4 = 10 M; R5 = 100 M (10 $\times$ 10 M em série).

Capacitores: C1 = C2 = 1000 μ F/ 25 V; C3 = C4 = 100 nF/ 160 V;

C5 = C6 = 10 μ F/ 35 V.

Semicondutores: CI1 = LF13741; CI2 = LM78L12; CI3 = LM79L12; PR1 = ponte retificadora 1 A/100 V.

Diversos: CH1 = chave seletora 1 $\times$ 5; CH2 = chave 2 $\times$ 2 (3 A/250 V); F1 = fusível 1 A;

TR1 = transformador 110 V // 2 $\times$ 12 V, 250 mA

Nesse circuito, o sensor é conectado a um divisor resistivo formado por uma das resistências conhecidas R1 a R5 (escolhida pela chave seletora CH1), alimentado por uma fonte estabilizada de 12 V. A queda de tensão sobre o sensor, proporcional à

sua resistência, é aplicada à entrada não-inversora do amplificador operacional CI1, cuja função é casar as impedâncias (ou resistências, nesse caso particular) do sensor e da entrada Y do registrador X-Y. A parte inferior do esquema corresponde à fonte de alimentação estabilizada 12 + 12 VCC.

Esse circuito foi montado sobre uma placa de circuito impresso padrão (somente ilhas isoladas) e alojado numa caixa plástica comercial.

6.8.1.2 - Condutivímetro de corrente alternada (CA)

Na Figura 6.11 encontra-se o diagrama esquemático do condutivímetro construído a fim de permitir converter a impedância do sensor (a 1 kHz, onda senoidal) em um sinal elétrico CC proporcional, para ser conectado ao eixo Y do registrador X-Y, possibilitando o registro gráfico das variações observadas durante os ensaios.

Figura 6.11: Esquema eletrônico do condutivímetro de corrente alternada (CA).

Lista de componentes

Resistores (Ω , 5 %, 1/8 W): R1 = 150 k; R2 = R3 = 1 k; R4 = R12 = 10 k; R5 = 100 k;
R6 = 1 M; R7 = 10 M; R8 = 15k; R9 = R10 = R11 = 18 k;
R13 = 5 k; R14 = 22 k.

Capacitores: $C1 = C2 = C7 = C8 = 100 \text{ nF}/160 \text{ V}$; $C3 = 10 \text{ pF}/160 \text{ V}$; $C4 = 10 \text{ }\mu\text{F}/35 \text{ V}$; $C5 = C6 = 1000 \text{ }\mu\text{F}/25\text{V}$; $C9 = C10 = 100 \text{ }\mu\text{F}/16\text{V}$.

Semicondutores: $CI1 = LM324$; $CI2 = LM78L12$; $CI3 = LM79L12$; $D1 = D2 = D3 = D4 = 1N4148$; $PR1 = \text{ponte retificadora } 1 \text{ A}/100 \text{ V}$

Diversos: $CH1 = \text{chave seletora } 1 \times 4$; $CH2 = \text{chave } 2 \times 2 (3 \text{ A}/250 \text{ V})$; $F1 = \text{fusível } 1 \text{ A}$; $TR1 = \text{transformador } 110 \text{ V} // 2 \times 12 \text{ V}, 250 \text{ mA}$.

O circuito do condutivímetro de corrente alternada é composto por um gerador de onda senoidal do tipo *ponte de Wier*⁸. A calibração foi feita com a ajuda de um osciloscópio, ajustando-se o cursor do trimpot TP1 de forma que na saída de CI1A (pino 1) se verificou uma onda senoidal com frequência de 1 kHz (Figura 6.12). A saída senoidal de CI1A é aplicada diretamente ao sensor, cuja resposta é captada pelo amplificador operacional CI1B e conduzida ao circuito retificador de meia-onda⁹ formado por CI1C e seus componentes periféricos. Finalmente, a filtração do sinal já retificado (meia-onda) é feita pelo amplificador operacional CI1D em configuração de integrador¹⁰. Sua saída é conectada ao eixo Y do registrador X-Y, bem como a um multímetro para leitura em volts ou milivolts.

Figura 6.12: Forma de onda da corrente alternada gerada pelo condutivímetro CA.

O condutivímetro foi montado sobre uma placa de circuito impresso padrão (somente ilhas isoladas) e alojado numa caixa plástica comercial (Figuras 6.13(a) e (b)).

⁸ Carter, B.; Brown, T. R. *Handbook of Operational Amplifier Applications*, Texas Instruments Inc., 2001.

⁹ Mancini, R. *Op Amps For Everyone*, Texas Instruments Inc., 2002.

¹⁰ Horowitz, P.; Hill, W. *The Art of Electronics*, Cambridge University Press, 2nd ed., 1989.

Figura 6.13: (a) Condutivímetro CA (vista interna) e (b) condutivímetro CA (vista externa).

As escalas de 1 a 4 (que correspondem às posições da chave seletora CH1) permitem efetuar medidas com sensores cujas impedâncias variam desde alguns kOhms até dezenas de MOhms. Como a saída do equipamento é em tensão (volts ou milivolts), inversamente proporcional à impedância, tivemos que determinar uma equação de conversão (Volts para Ohms) para cada uma das escalas. Isto foi feito utilizando um jogo de 40 resistências comerciais, com valores medidos previamente com ohmímetro digital e, portanto, conhecidos com exatidão, cobrindo toda a faixa de interesse. Gráficos do tipo R vs. $1/V$ mostraram ser muito lineares e permitiram determinar as equações de conversão para cada escala (Figura 6.14).

Figura 6.14: Curvas de calibração das escalas do condutivímetro CA.

Apêndice 1

Sugestões para trabalhos futuros

Conforme mencionamos no Capítulo 2, item 1.2.g, as respostas obtidas a partir de sensores confeccionados com polímeros condutores não depende somente da natureza do polímero usado, mas também da natureza do dopante. Para o desenvolvimento desta tese de doutorado, preocupamo-nos somente em demonstrar que polímeros da família dos PPVs também poderiam ser usados para confeccionar sensores para equipamentos do tipo nariz eletrônico, limitando-nos a apenas um tipo de agente dopante (FeCl_3). Estudos foram realizados com sensores confeccionados com polipirróis, polianilinas e politiofenos usando diferentes dopantes orgânicos e diferentes tipos de respostas foram obtidos. Possivelmente, o mesmo deve ocorrer com sensores confeccionados com polímeros do tipo PPV, o que seria muito interessante, pois aumentaríamos a variedade de sensores, considerando que obtivemos diferentes respostas não somente variando os grupos funcionais, mas também as cadeias alifáticas ligadas a eles.

Uma segunda sugestão seria desenvolver uma linha de gases de forma a permitir o estudo do limite de detecção, ou sensibilidade, dos sensores desenvolvidos em nosso laboratório.

Mostramos no item 1.4 e 1.5, do Capítulo 2, que equipamentos do tipo nariz eletrônico podem ser um método alternativo para técnicas de análise tradicionais, sendo aplicáveis em diversos setores. Neste momento, é interessante mencionar que, em um congresso (ENBTEQ) cujo objetivo era integrar pesquisas acadêmicas com atividades industriais, verificamos interesse do setor industrial nesse tipo de equipamento. Assim, seria interessante desenvolver narizes eletrônicos, com sensores desenvolvidos em nosso laboratório, em parceria com indústrias e instituições relacionadas aos setores de abastecimento de água, ambiental e de saúde, de modo a verificar suas possíveis aplicações.

Apêndice 2

Referências Bibliográficas

Capítulo 01

1. Scott, J. C. Conducting polymers: from novel science to new technology. *Science* **1997**, *278*, 2071-2072.
2. Gruber, J.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A. Synthesis, properties and applications of poly(*p*-phenylenevinylene)s. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Nalwa, H. S., Ed., Academic Press, Vol. **8**, Capítulo 4, 163-184 (2001).

Capítulo 02

1. Hartman, J. A possible objective method for the rapid estimation of flavors in vegetables. *P. Am. Soc. Hortic. Sci.* **1954**, *64*, 335-342.
2. Wilkens, W. F.; Hartman, J. D. An electronic analog for the olfactory processes. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1964**, *18*, 608-612.
3. Moncrieff, R. W. An instrument for measuring and classifying odours. *J. Appl. Physiol.* **1961**, *16*, 742-749.
4. Dravnieks, A.; Trotter, P. J. Polar vapour detection based on thermal modulation of contact potentials. *J.Sci.Instrum.* **1965**, *42*, 624-627.
5. Pshaenic, A. Gas and smoke detector uses low-leakage MOS-transistor. *Electronics* **1974**, *47*, 124-125.
6. Orlov, Y. G. Application of surface acoustic-waves (SAW) sorption gas analyzers. *Ind.Lab.* **1981**, *47*, 268-271.
7. Persaud, K.; Dodd, G. H. Analysis of discrimination mechanisms of the mamalian olfactory system using a model nose. *Nature* **1982**, *299*, 352-355.
8. Gardner, J. W.; Bartlett, P. N. A brief history of electronic nose. *Sens.Actuators B* **1994**, *18-19*, 211-220.
9. Arnold, M. A. Fiber optic ammonia gas sensing probe. *Anal.Chem.* **1986**, *58*, 1137-1140.
10. Dickert, F. L. Polymer benzo[15]crown-5 complexes as sensor materials for solvent vapors - aromatic halogenated hydrocarbons and polar-solvents. *Angew Chem Int Edit.* **1989**, *28*, 813-814.

11. Shurmer, H. V. Development of an electronic nose. *Phys. Tec.* **1987**, *18*, 170-176.
12. Byfield, M. P. Olfactory array systems: The electronic nose. *GEC J.Res.* **1996**, *13*, 17-27.
13. Pearce, T. C. Computational parallels between the biological olfactory pathway and its analogue 'the electronic nose' .2. Sensor-based machine olfaction, *Biosystems* **1997**, *41*, 69-90.
14. Garner, J.W.; Bartlett, P.N. *Electronic Noses: Principles and Applications*, Oxford Univ.Press, Oxford, 1999.
15. Schaller, E.; Bosset, J. O.; Escher, F. '*Electronic Noses*' and their application to food, *FOOD. Sci. Technol. Leb.* **1998**, *31*, 304-316.
16. Mielle, P. '*Electronic noses*': Towards the objective instrumental characterization of food aroma, *Trends.Food Sci. Tech.* **1996**, *7*, 432-438.
17. Ampuero, S.; Bosset, J. O. The electronic nose applied to dairy products: a review, *Sensor. Actuat., B* **2003**, *94*, 1-12.
18. Garner, J.W.; Bartlett, P.N. *Electronic Noses: Principles and Applications*, Oxford Univ.Press, Oxford, 1999, 74-78.
19. Corcoran, P.; Shurmer, H. V.; Gardner, J. W. Integrated tin oxide sensors of low power consumption for use in gas and odour sensors, *Sens.Actuators B* **1993**, *15-16*, 32-37.
20. Bergveld, P.; Hendrikse, J.; Olthuis, W. Theory and application of the material work function for chemical sensors based on the field effect principle. *Meas. Sci. Technol.* **1998**, *9*, 180-1808.
21. Blackburn, F. G.; Levy, M.; Janata, J. Field-effect transistor sensitive to dipolar molecules. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *43*, 700-701.
22. Walt, D. R.; Dickinson, T.; White, J.; Kauer, J.; Johnson, S.; Engelhardt, H.; Sutter, J.; Jurs, P. Optical sensor arrays for odor recognition. *Biosens .Bioelect.* **1998**, *13*, 697-699.
23. Hodgins, D. The development of an electronic '*nose*' for industrial and environmental applications. *Sens. Actuators B* **1995**, *26-27*, 255-258.
24. Castillo-Ortega, M. M.; Rodriguez, D.E.; Encinas, J. C.; Plascencia, M.; Méndez-Velarde, F. A.; Olayo, R. Conductometric uric acid and urea biosensor prepared from electroconductive polyaniline - poly(*n*-butyl methacrylate) composites. *Sens. Actuators B* **2002**, *85*, 19-25.

25. De Wit, M.; Vanneste, E.; Geise, H. J.; Nagels, L. J. Chemiresistive sensors of electrically poly(2,5-thienylenevinylene) and copolymers: their response to nine organic vapours. *Sens. Actuators B* **1998**, *50*, 164-172.
26. Anitha, G.; Subramanian, E. Dopant induced specificity in sensor behaviour of conducting polyaniline materials with organic solvents. *Sens. Actuators B* **2003**, *92*, 49-59.
27. Hong, H. K.; Shin, H. W.; Yun, D. H.; Kim, S. R.; Kwon, C. H.; Lee, K.; Moriizumi, T. Electronic nose system with micro gas sensor array. *Sensor. Act. B* **1996**, *35-36*, 338-341.
28. Cao, Z.; Lin, H. G.; Wang, B. F.; Xu, D.; Yu, R. Q. A perfume odour-sensing system using an array of peizoelectronic crystal sensor with plasticized PVC coating. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *355*, 194-199.
29. Aparicio, R.; Rocha, S. M.; Delgadillo, I.; Morales, M. T. Detection of rancid defect in virgin olive oil by the electronic nose. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 853-860.
30. Guadarrama, A.; Fernández, J. A.; Íñiguez, M.; Souto, J.; de Saja, J. A. Array of conducting polymer sensors for the characterisation of wines. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *411*, 193-200.
31. Maricou, H.; Pereira, D.; Verschuere, L.; Philips, S.; Verstraete, W. Mesuraments of some volatile compounds by means of electronic nose. *Water, Air, Soil Pollut.* **1998**, *107*, 423-442.
32. Bourgeois, W.; Hogben, P.; Pike, A.; Stuetz, R. M. Development of a sensor array based measurement system for continuous monitoring of water and wastewater. *Sensor. Act, B* **2003**, *88*, 312-319.
33. Gardner, J. W.; Shin, H. W.; Hines, E. L.; Dow, C. S. An electronic nose system for monitoring the quality of potable water. *Sensor. Act. B* **2000**, *69*, 336-341.
34. Ping, W.; Yit, T.; Haibao, X.; Farong, S. A novel method for diabetes diagnosis based on electronic nose. *Biosens. Bioelect.* **1997**, *12*, 1031-1036.
35. Pavlou, A. K.; Magan, N.; Sharp, D.; Brown, J.; Barr, H.; Turner, A. P. F. An intelligent rapid odour recognition model in discrimination of *Helicobacter pylori* and other gastroesophageal isolates *in vitro*. *Biosens. Bioelect.* **2000**, *15*, 333-342.
36. Lai, S. Y.; Deffenderfer, O. F.; Hanson, W.; Philips, M. P.; Thaler, E. R. Identification of upper respiratory bacterial pathogens with the electronic nose. *Laryngoscope* **2002**, *112*, 975-979.
37. Young, R. C.; Buttner, W. J.; Linnell, B. R.; Ramesham, R. Electronic nose for space program applications. *Sens. Act. B* **2003**, *93*, 7-16.

38. a) <http://www.hkr-sensor.de/start.htm> (14/01/2004)
b) <http://cyranosciences.com/products/cyranose.html> (14/01/2004)
c) <http://cyranosciences.com/products/cyranose.html> (14/01/2004)
d) http://www-ifa.fzk.de/IFA/Webseiten/Webseiten_Goschnick/Webseiten_Goschnick_Kamina/Default_Eng.htm (14/01/2004)
39. <http://www.ee.leeds.ac.uk/nanomsc/enterprise/casestudyblue.pdf> (17/01/2004)

Capítulo 03

1. Utley, J. H. P.; Gruber, J. Electrochemical synthesis of poly(*p*-xylylenes) (PPXs) and poly (*p*-phenylene vinylenes) (PPVs) and the study of xylylene (quinodimethane) intermediates; an underrated approach. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1613-1624.
2. Wessling, R. A. The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* **1985**, *72*, 55-56.
3. Gruber, J.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A. Synthesis, properties and applications of poly(*p*-phenylenevinylene)s. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Nalwa, H. S. Ed.; Academic Press: New York, 2001; Vol. 8, Capítulo 4, 163-184.

Capítulo 04

1. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, 5th Ed.; Longman Group, U.K. Limited, New York, NY, 1989.
2. Utley, J. H. P.; Gao, Y. P.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Munoz-Escalona, A. An electrochemical route to poly(*p*-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quinodimethanes - preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1837-1845.
3. R. W. C. Li, Eletro-síntese de alguns polímeros condutores e isolantes análogos a PPV e PPX, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, 1998.
4. Utley, J. H. P.; Gruber, J. Electrochemical synthesis of poly(*p*-xylylenes) (PPXs) and poly (*p*-phenylene vinylenes) (PPVs) and the study of xylylene (quinodimethane) intermediates; an underrated approach. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1613-1624.
5. Eru, E.; Hawkes, G. E.; Utley, J. H. P. Wyatt, P. B. Electro-organic reactions. Part 41. Diels-Alder reactions of *o*-quinodimethanes from the cathodic reduction of α,α' -dibromo-1,2-dialkylbenzenes, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3033-3044.
6. Bradley, D. D. C. Precursor-route poly(*p*-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, *20*, 1389-1410.

7. Gruber, J.; Santana, H.; Gazotti Jr., W. Easily built low cost apparatus to measure polymer conductivity, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 418-421.
8. Gruber, J.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A. Synthesis, properties and applications of poly(*p*-phenylene vinylenes)s. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Nawa, H. S. Ed.; Academic Press: New York, 2001, Vol. 8, 163-184.
9. Giroto, E. M.; Santos, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Quím. Nova* **2002**, *25*, 639-647.
10. Onitsuka, O.; Fou, A. C.; Ferreira, M.; Hsieh, B. R.; Rubner, M. F. Enhancement of light emitting diodes based on self-assembled heterostructures of poly(*p*-phenylene vinylene). *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 4067-4071.
11. Dongge, M.; Hümmelgen, I. A.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Charge injection and transport in poly(4,4'-biphenylenevinylene). *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, *33*, 1376-1379.
12. Savvate'ev, V. N.; Tarabia, M.; Chayet, H.; Farragi, E.-Z.; Cohen, G.-B.; Kirstein, S.; Davidov, D.; Avny, Y.; Neumann, R. Space-charge limited current and electroluminescence in conjugated polymer-based LEDs. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1269-1270.
13. De Wit, M.; Vanneste, E.; Geise, H. J.; Nagels, L. J. Chemiresistive sensors of electrically conducting poly(2,5-thienylene vinylene) and copolymers: their responses to nine organic vapours. *Sens. Actuators, B* **1998**, *50*, 164-172.
14. Eckhardt, H.; Shacklette, L.W.; Jen, K. W.; Elsenbaumer, R. L. The electronic and electrochemical properties of poly(phenylenes vinylenes) and poly(thienylene vinylene): an experimental and theoretical study. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1303-1315.
15. Stetter, J. R. Chemical Sensor Arrays: Practical Insights and Examples. In *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, Gardner, J.; Bartlett, P. N., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1992, Capítulo 17, 273-301.
16. Vanneste, E.; De Wit, M.; Eyckmans, K.; Geise, H. J. Arylene alkenylenes as chemiresistors in an electronic nose. *Seminars in Food Analysis* **1998**, *3*, 107-113.

Capítulo 6

1. Gruber, J.; de Santana, H.; Gruber, I.; Gazotti, W. Easily built low-cost apparatus to measure polymer conductivity. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 418-421.
2. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, 5th Ed.; Longman Group, U.K. Limited, New York, NY, 1989.
3. Aldrich catalog handbook of fine chemicals and laboratory equipment, 1996 - 1997.

4. Utley, J. H. P.; Gao, Y. P.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Muñoz-Escalona, A. An electrochemical route to poly(p-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quino-dimethanes - preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1837-1845.
5. Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A. Soluble electroluminescent poly(phenylene vinylene)s with balanced electron- and hole injections. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296-2307.
6. Martin, R. Études sur la réaction de Fries. Obtention des hydroxypivalophénones. *Bull. Soc. Chim. France* **1979**, *7-8*, 373-380.
7. Carter, B.; Brown, T. R. *Handbook of Operational Amplifier Applications*, Texas Instruments Inc., 2001.
8. Mancini, R. *Op Amps For Everyone*, Texas Instruments Inc., 2002.
9. Horowitz, P.; Hill, W. *The Art of Electronics*, Cambridge University Press, 2nd ed., 1989.

Apêndice 3

Fórmulas estruturais dos polímeros e dos compostos preparados

- $R = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ (1)
 OCH_3 (2)
 $\text{O}_2\text{CC}_{11}\text{H}_{23}$ (3)
 $\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ (4)
 $\text{SC}(\text{O})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ (5)
 $\text{SC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ (6)
 $\text{SC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (7)

(8)

(9)

(10)

(11)

(12)

(13)

(14)

(15)

(16)

(17)

(18)

(19)

(20)

(21)

(22)

(23)

(24)

(25)

(26)

Apêndice 4

Índice de fórmula moleculares

Fórmula	Nome	Discussão	Preparação
C_3H_5OCl	cloreto de propanoila (16)	33	83
$C_3H_5OS_2K$	etilxantato de potássio (13)	33	80
$C_8H_{10}S$	2,5-dimetiltiofenol (14)	33	80 e 81
$C_9H_8Br_4O$	2,5- <i>bis</i> (dibromometil)metoxibenzeno (12)	31	77
$C_9H_{12}O$	2,5-dimetilmetoxibenzeno (10)	31	79
$C_{11}H_{10}Br_4OS$	tiopropionato de 2,5- <i>bis</i> (dibromometil)fenila (25)	33	82
$C_{11}H_{14}OS$	tiopropionato de 2,5-dimetilfenila (25)	33	88
$C_{12}H_{23}OCl$	cloreto de lauroila (15)	33	91
$C_{13}H_{14}Br_4O_2$	pivaloato de 2,5- <i>bis</i> (dibromometil)fenila (23)	33	84
$C_{13}H_{18}O_2$	pivaloato de 2,5-dimetilfenila (18)	33	87
$C_{13}H_{14}Br_4OS$	tiopivaloato de 2,5- <i>bis</i> (dibromometil)fenila (26)	33	90
$C_{13}H_{18}OS$	tiopivaloato de 2,5-dimetilfenila (21)	33	86
$C_{18}H_{26}Br_4O$	2,5- <i>bis</i> (dibromometil)deciloxibenzeno (11)	31	78
$C_{18}H_{30}O$	2,5-dimetildeciloxibenzeno (9)	31	76
$C_{20}H_{28}Br_4O_2$	laurato de 2,5- <i>bis</i> (dibromometil)fenila (22)	33	87
$C_{20}H_{32}O_2$	laurato de 2,5-dimetilfenila (17)	33	89
$C_{20}H_{28}Br_4OS$	tiolaurato de 2,5- <i>bis</i> (dibromometil)fenila (24)	33	83
$C_{20}H_{32}OS$	tiolaurato de 2,5-dimetilfenila (19)	33	85