UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

TATIANA AUGUSTO

Síntese Química de Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT): Novas Arquiteturas para Diferentes Aplicações

Versão original corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
07/11/2012

TATIANA AUGUSTO

Síntese Química de Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT): Novas Arquiteturas para Diferentes Aplicações

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Doutor em Química

Orientadora: Prof[a]. Dra. Susana Inés Córdoba de Torresi

São Paulo

2012

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

Augusto, Tatiana
A923s Síntese química de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT): novas arquiteturas para diferentes aplicações / Tatiana Augusto -- São Paulo, 2012.
161p.

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

1. Eletroquímica 2. Polímeros : Condutor I. T. III Torresi, Susana Inês Córdoba de, orientador.

541.37 CDD

À Maria Helena Augusto, à Thainá Helena Augusto e aos meus avós ("in memoriam") com amor.

AGRADECIMENTOS

Durante esses anos eu tive a sorte de encontrar pessoas muito especiais que deixaram essa tese muito melhor, muita coisa não seria possível sem essa ajuda.

Em primeiro lugar agradeço a minha orientadora Susana Inés Córdoba de Torresi, pela oportunidade, pelo exemplo e a confiança.

A CNPQ e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos professores Luis Marcos Lira Faria por escrever meu projeto inicial, pelo incentivo e as boas discussões no início do doutorado, Roberto Torresi pelas ótimas discussões nas reuniões de grupo e o apoio de sempre.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Eletroativos: Léovis Presley, Suélen, Vitor, Kelly, Nedher, Ariel, Braga, Fernando, Jota, Jadielson, Lucas, Tania, Vinícius, Mari, Gisela, Marcelo e todos os que passaram por lá. Pelas imagens de microscopia (Vitor, Tania e Vina), pelas discussões, por me ensinarem e tornarem tudo mais fácil e divertido.

Aos professores Márcio Vidotti pela ajuda e colaboração no trabalho do nanocompósito, foram muitas ideias boas e incentivo que deixaram o trabalho muito especial e Érico Teixeira pela ajuda na caracterização do nanocompósito, nas discussões sobre microscopia e muitas coisas que aprendi nesta colaboração, o trabalho não seria tão legal sem a ajuda dele.

Ao professor Luiz Henrique Catalani por ceder seu laboratório e seu aluno Ricardo Bentini pelo ensinamentos e os testes de viabilidade celular que deixaram o trabalho do copolímero muito demais.

Aos funcionários do IQ-USP em especial ao pessoal da CPG e da central analítica, sempre dispostos a ajudar, muito simpáticos, principalmente a Janaína, que já era minha conhecida e eu puder pegar mais no pé.

As técnicas do nosso laboratório Simone, Aline e Cíntia, que além serem pessoas muito legais são ótimas funcionárias, disposta a ajudar sempre.

Aos meus amigos que escutaram as minhas reclamações, especialmente a Sabrina, que me ensinou várias coisas sobre polímeros.

À minha família linda, minha mãe, minha irmã, Clarinha e Mel.

À Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química pela excelente infraestrutura importante para realização deste trabalho.

Dobrei outubro sobre outubro,
desfolhei a sola do sapato.
Bebi lágrimas dos astros carentes
que se descolam do espaço
na procura de novos azuis.
Saíram em busca, eu também fui.
Perfilei nuvens, como quem adestra o impossível,
desenrolei caracóis.
Quando julgo alcançar minha bandeira,
enfrento uma fera de fome voraz.
Diz o cartaz:
Entrada proibida. Retorne agora ao ponto de partida.

(Flora Figueiredo, Chão de vento)

RESUMO

Augusto, T. **Síntese Química de Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT): Novas Arquiteturas para Diferentes Aplicações**, 2012, 161p., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho apresenta estudos sobre a síntese química do PEDOT com o objetivo de desenvolver diferentes arquiteturas e propriedades para melhorar a taxa de degradabilidade deste polímero. As estratégias foram as preparações de uma blenda, um copolímero e um nanocompósito.

O estudo foi iniciado pela síntese química oxidativa do PEDOT (poli (3,4-etilenodioxitiofeno)) em microestruturas utilizando condições brandas e ambientalmente amigáveis, porém o material obtido não apresentou solubilidade e boas condições de se produzir um filme. Então foi sintetizado quimicamente o PEDOT dopado com PSS (poli estireno sulfonado) (PEDOT:PSS), o mesmo foi usado para preparar blendas com o PLGA (poli (ácido láctico-co-glicólico), para melhorar sua degradabilidade. Foi possível produzir um filme fino e nanoestruturado através de deposição eletrostática camada por camada (LBL) que pode ser utilizado para modificação de eletrodos ou de suportes tridimensionais para engenharia celular.

Para garantir a degradabilidade do material, foi realizada a síntese de copolímeros de PEDOT e PLLA (poli(lactídeo)) em que foi variada a proporção de PEDOT na cadeia polimérica. Os copolímeros foram caracterizados por IV, RMN, UV, análises térmicas e submetidos a testes de degradabilidade e de viabilidade celular, apresentando excelentes resultados. Foi possível a obtenção de microfibras deste material.

A outra alternativa estudada foi a síntese de um nanocompósito, preparado através da síntese química do PEDOT, partindo do monômero EDOT (3,4-etilenodioxitiofeno)usando $HAuCl_4$ como oxidante e NaPSS como dopante e dispersante. O nanocompósito obtido foi caracterizado apresentando diâmetros médio próximos de 4 nm e com uma estrutura caroço-casca, apresentando nanopartícula de ouro como caroço e o polímero PEDOT:PSS como casca. Foram obtidos filmes deste material por deposição por evaporação de solvente, LBL, utilizando como policátion o PDDA (cloreto de poli (dialil dimetil amônio)) e quitosana, e por deposição eletroforética, que apresentou excelentes propriedades eletrocrômicas como rápidos tempos de respostas com bons contrastes ópticos.

Palavras–chave: poli(3,4-etilenodioxitiofeno), poli(lactídeo), nanocompósito, biodegradabilidade, biocompatibilidade, nanopartícula de ouro.

ABSTRACT

Augusto, T. **Chemical Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): New archictetures for Different Aplications.** 2012, 161p., PhD Thesis, Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work presents studies about the chemical synthesis of PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) with the aim of preparing different architectures and properties to improvement the degradability rate of this polymer. The strategies used to achieve this purpose were the preparation of polymer blends, copolymers and nanocomposites.

The study was started by the chemical synthesis of microstructures PEDOT in mild and environment friendly conditions, but the material did not show solubility which enable film formation. Then, PEDOT was synthetized by chemical synthesis doped with PSS (poly(styrene sulfonic acid)), (PEDOT:PSS) to prepare blends with PLGA (poly(lactic-*co*-glycolic acid)) to improve its degradability. It was possible to prepare a thin and nanostructured film, by electrostatic layer-by-layer deposition (LBL), which could be used for electrodes or scaffold surface modification.

In order to ensure the material's degradability, PEDOT and PLLA (poly(lactide)) copolymers were prepared, changing PEDOT proportion in the polymeric structure. The copolymers were characterized by, IR, NMR, UV, thermal analysis and then degradability and cell viability tests, which shown important results. Fibers were able to be obtained with these materials.

The next strategy was the preparation of a nanocomposite by one-spot chemical synthesis, initiated by the monomer EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene) using $HAuCl_4$ as oxidant and NaPSS as both dopant and dispersant. The nanocomposite obtained was characterized showing diameter of around 4nm and a core-shell structure, with gold nanoparticle as core and PEDOT:PSS as the shell. Films were obtained by this material by casting, by LBL, using PDDA (Poly(diallyldimethylammonium) chloride) and chitosan as polycations, and by electrophoretic deposition. The latter method shows excellent characteristics as fast response time with a good optical contrast.

Keywords: poly(3,4-ethylenedioxythiophene), poly(lactide), nanocomposite, biodegradability, biocompatibility, gold nanoparticle.

SUMÁRIO

Lista de abreviaturas 12
Lista de Tabelas 13
Lista de Esquemas 14
Lista de Figuras 18
1.Introdução 28
1.1.Polímeros condutores para aplicação em engenharia de tecidos 33
1.2.PEDOT como um nanocompósito para aplicação em um dispositivo eletrocrômico 43
2.Objetivos 49
3.Parte Experimental 50
3.1.Reagentes e solventes utilizados 50
3.2.Métodos eletroquímicos 51
3.3.Medidas de Microbalança de Cristal de Quartzo 51
3.4.Métodos espectroscópicos 52
3.4.1.Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 52
3.4.2.Espectroscopia de Infravermelho 52
3.4.3.Espectroscopia de absorção no Ultravioleta- Visível 52
3.4.4.Espectroscopia de Raio X 53
3.5.Análises Térmicas 53
3.6.Microscopia 53
3.7.Medidas de Ângulo de contato 54
3.8.Procedimentos Experimentais 55
3.8.1.Síntese química do PEDOT (polimerização oxidativa) 55
3.8.2.Preparação do PEDOT:PSS 55
3.8.3.Preparação do filme de PEDOT:PSS por LBL 56
3.8.4.Preparação da blenda I - PEDOT:PSS:PLGA (8%:13%:79%) 56
3.8.5.Preparação da blenda II - PEDOT:PSS:PLGA (10%:23%:67%) 57
3.8.6.Preparação das fibras poliméricas por eletrofiação 57

3.8.7.Testes de solubilidade 58
3.8.8.Teste de degradação hidrolítica..... 58
3.8.9.Teste de viabilidade celular..... 59
3.8.10.Preparação do edot-poli D, L lactídeo 60
3.8.11.Preparação do copolímero poli (3,4- etilenodioxitiofeno)- co- poli D, L lactídeo (PEDOT-co-PDLLA) 1:50 61
3.8.12.Preparação do copolímero poli (3,4- etilenodioxitiofeno)- co- poli D, L lactídeo (PEDOT-co-PDLLA) 1:25 62
3.8.13.Preparação do copolímero poli (3,4- etilenodioxitiofeno)- co- poli D, L lactídeo (PEDOT-co-PDLLA) 1:05 63
3.8.14.Preparação do nanocompósito de PEDOT:PSS:AuNP..... 63
3.8.15.Preparação da quitosana modificada..... 65
4.Resultados e Discussão 66
4.1.Síntese química do PEDOT (poli-3,4-etilenodioxitiofeno) 66
4.1.1.Morfologia..... 66
4.1.2.Espectroscopia de infravermelho 67
4.1.3.Teste de solubilidade..... 68
4.2.Preparação do PEDOT:PSS 69
4.2.1.Caracterização Eletroquímica 69
4.2.2.Espectroscopia de Infravermelho..... 71
4.2.3.Morfologia..... 71
4.2.4.Preparação de um filme..... 72
4.3.Síntese de uma blenda com PEDOT:PSS e ácido poli- láctico-co-glicólico (PLGA)..... 78
4.3.1.Blenda I (PLGA 79%-PEDOT:PSS 21%) 78
4.3.2.Preparação da Blenda II (PLGA 67%- PEDOT:PSS 23%) 79
4.4.Preparação de um copolímero biodegradável e biocompatível 81
4.4.1.Síntese de oligômeros a partir do EDOT 82
4.4.1.1.Preparação do 5,7-dibromo-3,4-etilenodioxitiofeno (14) 83
4.4.1.2.Preparação do 3,4-etilenodioxitiofeno-5- trimetilestanana (3) 84

4.4.1.3.Preparação do 2,2':5'2"-ter(3,4-etilenodioxi)tiofeno (15)..... 84
4.4.1.4.Preparação do 2,2-bis(etilenodioxitiofeno) (bis-EDOT) (4)..... 84
4.4.1.5.Preparação do 5-(8-bromoctanil)-3,4-etilenodioxitiofeno (17) 85
4.4.1.6.Preparação do EDOT- octâmero (18) e EDOT octodecâmero (19)..... 86
4.4.2.Síntese de um copolímero PEDOT-co-PDLLA..... 87
4.4.2.1.Caracterização 88
4.4.2.1.1.Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 88
4.4.2.1.2.Espectroscopia de infravermelho 92
4.4.2.1.3.Análise térmica..... 93
4.4.2.1.4.Análise de absorção no UV- visível..... 96
4.4.2.1.5.Caracterização Eletroquímica 97
4.4.2.2.Teste de Solubilidade 98
4.4.2.3.Teste de degradação hidrolítica..... 99
4.4.2.4.Teste de viabilidade celular..... 101
4.4.2.5.Ângulo de contato 102
4.4.2.6.Preparação de fibras poliméricas através do método de eletrofiação ... 103
4.5.Síntese de um nanocompósito de AuNP e PEDOT:PSS 105
4.5.1.Produção e caracterização eletroquímica de um filme com o compósito polimérico..... 112
4.5.1.1.Deposição por evaporação do solvente..... 112
4.5.1.2.Deposição eletrostática ("Layer-by-Layer")..... 114
4.5.1.3.Deposição eletroforética..... 120
4.5.1.3.1.Caracterização do Filme..... 122
4.5.1.3.2.Comportamento espectroelectroquímico 124
5.Conclusão 133
6.Referências Bibliográficas 135
7.Anexo 143
7.1. Otimização do filme por LBL 145
7.2. Espectros Selecionados 146
7.3. Procedimentos experimentais..... 151

7.3.1. Preparação do 5,7-dibromo-3,4-etilenodioxitiofeno (14) 151
7.3.2.Preparação do 3,4-etilenodioxitiofeno-5- trimetilestanana (3) 152
7.3.3. Procedimento para preparação do 2,2':5'2"-ter(3,4-etilenodioxi)tiofeno (15) – Acoplamento de Stille. 152
7.3.4.Preparação do 2,2'-bis(etilenodioxitiofeno) (bis-EDOT) (4) 153
7.3.5. Preparação dos oligômeros de EDOT através de oxidação química em condições brandas 153
7.3.6.Preparação do 5-(8-bromoctanil)-3,4-etilenodioxitiofeno (17) 154
SÚMULA CURRICULAR 155

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN: acetonitrila

AFM: microscopia de força atômica (origem do inglês "Atomic force microscopy")

CCD: cromatografia em camada delgada

DMF: dimetilformamida

DMSO: dimetilsulfóxido

DMEN: Dulbecco's modified Eagle's

DRX: difração de raio X

DSC: Calorimetria diferencial de varredura (do inglês "Differential scanning calorimetry")

EDOT: 3,4-etilenodioxitiofeno

EDOT-OH: 2,3-Dihidrotieno[3,4][1,4]dioxin-2-il)metanol

EDS: espectroscopia de energia dispersiva de Raio X (origem do inglês "Energy-dispersive X-ray spectroscopy")

EPD: deposição eletroforética (origem do inglês "electrophoretic deposition")

ERE: elétrons retro-espalhados

EIS: espectroscopia de impedância eletroquímica

HAADF: campo escuro anular em *alto ângulo (origem do inglês "*high-angle annular dark-field imaging")

HSQC: Heteronuclear Single Quantum Coherence

ITO: óxido de índio dopado com estanho

IV: infravermelho

LBL: "layer-by-layer" (método de deposição de camada por camada)

LLA: 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona

MCQ: microbalança de cristal de quartzo

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MEVT: Microscopia eletrônica de varredura por transmissão

MTT: brometo 3-(4,5- dimetiltiazol-2-il)-difeniltetrazolio

NBS: N-bromosuccinamida

NP: nanopartícula

PAA: poli(ácido acrílico)

PANI: polianilina

PBS: tampão fosfato salino (origem do inglês "phosphate buffered saline")

PLCL: poli(lactídeo)-co-Poli(ε-caprolactona)

PD: polidispersão

PDDA: cloreto de poli(dialil dimetil amônio)

PDLA: poli(d,l-lactídeo)

PEDOT: poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

PEDOT:PSS: blenda poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poli(estiereno sulfonato)

PLA: poli(ácido láctico)

PLGA: poli (ácido láctico-*co*-glicólico)

PLLA: poli(l-lactídeo)

PSS: poli(estiereno sulfonato)

PTFE: politetrafluoroetileno

Rf: coeficiente de retenção

RMN: ressonância magnética nuclear

rms: rugosidade média quadrática (origem do inglês "*root mean square")*

TGA: análise termogravimétrica (origem do inglês "Thermogravimetric Analysis")

THF: tetrahidrofurano

UV: ultravioleta

VC: voltametria cíclica

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporção entre os monômeros encontrada nos copolímeros preparados, através dos espectros de RMN de ^{1}H. 91

Tabela 2: Bandas encontradas no espectro de infravermelho e suas atribuições (Silverstein, 1998).....93

Tabela 3: Propriedades térmicas dos polímeros edot-PDLLA, PEDOT-co-PDLLA (1:50) e PEDOT-co-PLLA(1:05) determinadas via análise de DSC, utilizando dados do segundo aquecimento à taxa de 10 ºC/min, sendo que Tg é transição vítrea. 94

Tabela 4: Ângulos de contato medidos em líquido/sólido (água/polímero) para os polímeros edot-PDLLA e PEDOT-co-PDLLA (1:50). 103

Tabela 5: Dados de deslocamento Raman (cm^{-1}) do composto sintetizado e de PEDOT:PSS obtidos na literatura, em excitação de 633 nm. 108

Tabela 6: Dados de características eletrocrômicas do PEDOT em diferentes tipos de deposição 129

Tabela 7: Parâmetros eletrocrômicos obtidos para os filmes depositados por EPD em diferentes tempos do nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS. 131

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Esquema de preparação do copolímero PLA-b-AP-b-PLA (Huang, 2007). 40

Esquema 2: Esquema de preparação do copolímero multibloco PLAAP. Copiada da referência (Huang, 2008) com permissão, direitos autorais 2008, American Chemical Society. 41

Esquema 3: Síntese química oxidativa do polímero PEDOT. 66

Esquema 4: Preparação do PEDOT:PSS. 69

Esquema 5: Produção de um filme estruturado por LBL. 73

Esquema 6: Rota sintética para preparação do octâmero de PEDOT. 82

Esquema 7: Rota sintética para preparação dos polímeros condutores biodegradáveis e biocompatíveis. 83

Esquema 8: Preparação do composto dibromado (14) 83

Esquema 9: 3,4-etilenodioxitiofeno-5- trimetilestanana (3) 84

Esquema 10: Reação de acoplamento de Stille para obtenção do 2,2':5'2"-ter(3,4-etilenodioxi)tiofeno (15).....84

Esquema 11: Rota sintética para obtenção do bis-EDOT (4). 85

Esquema 12: Preparação do bis-EDOT (4). 85

Esquema 13: Preparação do 5-(8-bromoctanil)-3,4-etilenodioxitiofeno (17) ..85

Esquema 14: Preparação dos oligômeros de EDOT em uma etapa. 86

Esquema 15: Preparação do polímero edot-Poli lactídeo (21) (edot-PDLLA) ..87

Esquema 16: Síntese do copolímero PEDOT-co-PDLLA 22, condutor e biodegradável 87

Esquema 17: Esquema da redução do sal de tetrazólio na presença da enzima mitocondrial redutase. 101

Esquema 18: Reação de formação do nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS 105

Esquema 19: Preparação da quitosana modificada. 117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química de um polímero condutor com as duplas ligações C=C conjugadas e a ilustração da sobreposição de orbitais π existentes nesse tipo de estrutura. 28

Figura 2: Fórmula química estrutural dos principais polímeros condutores ..29

Figura 3: Estrutura química do poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) no estado de oxidação reduzido. 30

Figura 4: Estrutura e simulação molecular de uma única cadeia de PEDOT próximo a uma única cadeia de PSS, ambos com peso molecular de 50.000 g/mol. A cadeia de PEDOT é estendida e reta enquanto a de PSS possui maior flexibilidade. (Figura copiada de (Martin, 2010) com autorização de Taylor & Francis). 31

Figura 5: Imagens de AFM dos filmes de PANI sintetizados com diferentes dopantes (A) HClO4 (P-PANI); (B) HCl (H-PANI); (C) ácido maleico (MA-PANI); (D) ácido cítrico (C-PANI); e (E) Filme depositado por evaporação de solvente ("casting"- PANI). (F) estudo da biocompatibilidade desses materiais. Figura copiada da referência (Wang, 2008) com permissão, direitos autorais de 2008, American Chemical Society. 35

Figura 6: Imagens de MEV de células cultivadas sobre as fibras de (a) PLCL (b) PLCL com PANI; (c) PLCL com PANI e fibra alinhada de (d) PLCL com PANI. As linhas pontilhadas e as setas indicam o crescimento de neurito das células PC-12 sobre as fibras. Figura copiada de (Bhang, 2012) com permissão, direitos autorais de 2012, Wiley & sons. 36

Figura 7: (a)- (f) Esquema de preparação dos nanotubos de PEDOT e polipirrol em microeletrodos neurais. (a) esquema e (b) imagem de MEV do

microeletrodo; (c,d) Deposição de nanofibras de PLLA (poli(lactídeo)) através do processo de eletrofiação (e, f) eletrodeposição dos polímeros condutores sobre as nanofibras (g, h) nanotubos de polímeros condutores obtidos após lavagem com CH_2Cl_2 para retirada do PLLA; (i) e (j) imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de PEDOT (i) e de polipirrol (j). Figura copiada de (Abidian, 2010) com permissão, direitos autorais de 2010, John Wiley & sons. 37

Figura 8: Imagens de microscopia óptica das culturas das células DRG sobre os substratos (a) filme de polipirrol; (b) nanotubos de polipirrol; (c) filme de PEDOT; (d) nanotubos de PEDOT; (e) expansão da região margada na figura (c); (f) expansão da região margada na figura (d); (g) comprimento de neuritos calculados para os diferentes substratos. Figura copiada de (Abidian, 2010) com permissão, direitos autorais de 2010, John Wiley & sons. 38

Figura 9: (A) Micrografias com fluorescência das células PC-12 sobre os substratos (a) TCPS (poliestrireno tratado para tecidos) (-) (sem estímulo elétrico); (b) TCPS (+) (com estímulo elétrico); (c) PLAAP (EM) (dopada com CSA sem estímulo elétrico); (d) PLAAP (EM) (+); (B) crescimento de neurito em 4 dias. As setas apontam o crescimento de neurito. Copiada da referência (Huang, 2008) com permissão, direitos autorais 2008, American Chemical Society. 41

Figura 10: Gráfico de número de artigos científicos envolvendo o pentâmero de polianilina, fonte: Web of Science. (2012) 42

Figura 11: Ilustração sobre o caminho de difusão do contraíon durante a reação de oxido redução em diferentes filmes poliméricos: (a) filme espesso não nanoestruturado; (b) filme finoespesso não nanoestruturado e (c) filme nanoestruturado. 44

Figura 12: Imagens de MEV dos filmes depositados em substrato girante (“spin coating”) de compósitos de PEDOT/AuNP obtidos nas concentrações de reagentes de (a) 3,0 10-3 mol/L $HAuCl_4$ e 7,5 10-3 mol/L EDOT; (b) 1,5 10-3 M $HAuCl_4$ e 3,75 10-3 mol/L EDOT. (c) mudanças espectrais durante os ciclos de potencial; (d) absorção em 525 nm durante a voltametria cíclica, na velocidade de varredura de 0,015 V/s, em solução de LiClO4 a 0,2 mol/L, $E_{inicial}$= 0,5 V e E_{final}= - 0,6 V. Figura retirada da referência (Ventosa, 2012) com autorização, direitos autorais de 2012, Springer. 47

Figura 13: Ilustração do ângulo da forma em que se foi medido o ângulo de contato. 54

Figura 14: Arranjo experimental de eletrofiação utilizado na preparação das fibras poliméricas 58

Figura 15: Imagem obtida de câmera digital de placas utilizadas nos testes de viabilidade celular..... 59

Figura 16: (a) e (b) Imagens de MEV do filme de PEDOT, em diferentes magnitudes. 67

Figura 17: Espectro de IV do PEDOT. 68

Figura 18: Voltametria cíclica do filme de PEDOT:PSS (—) e do mesmo eletrodo sem o filme (—), em solução de 0,1 mo/L de $LiClO_4$ em ACN na velocidade de varredura de 10 mV/s. Mecanismo de reação de oxido redução do PEDOT. 70

Figura 19: Espectro de infravermelho dos polímeros (a) PEDOT:PSS e (b) PEDOT. 71

Figura 20: (a) e (b) Imagens de MEV do filme de PEDOT:PSS, em diferentes magnitudes 72

Figura 21: Voltametria cíclica do filme de PEDOT:PSS e PDDA depositado LbL realizada em solução 0,1 mol/L de NaCl, em velocidade de varredura de 10 mV/s dos filmes (—) branco, de duas bicamadas em solução de PDDA nas concentrações de (—) 0,5 %; (—) 1 %; (—) 2 % e (—) 4% (m/v). 74

Figura 22: Voltametria cíclica do filme de PEDOT:PSS e PDDA depositado LbL realizada em solução 0,1 mol/L de NaCl, com velocidade de varredura de 10 mV/s do filme depositado por LBL em (—) 5 bicamadas; (—) 10 bicamadas; (—) 15 bicamadas e o (—) branco. 75

Figura 23: Variação de massa com as camadas de: (●) PEDOT:PSS e (■) PDDA. 76

Figura 24: (a) Espectro do UV-Vis do filme em função das bicamadas; (b) absorbância em função das bicamadas em λ=750 nm. 76

Figura 25: Voltametria cíclica do filme de PDDA/PEDOT:PSS, preparado por LBL em (—) 5; (—) 10; (—) 12 e (—) 15 bicamadas. Experimento realizado em NaCl 0,1 mol/L, na velocidade de 10 mV/s. 77

Figura 26: (a) e (b) Imagens de MEV do filme de PEDOT:PSS:PLGA- blenda I em diferentes magnitudes. 79

Figura 27: Voltametria cíclica do (—) branco e do (—) filme da blenda I-PEDOT:PSS:PLGA, obtida em solução de 0.1 M de $LiClO_4$ em ACN na velocidade de varredura de 10 mV/s. 79

Figura 28: (a) e (b) Imagens de MEV do filme de PEDOT:PSS:PLGA- blenda II em diferentes magnitudes. 80

Figura 29: Voltametria cíclica do (—) branco e do (—) filme da blenda II-PEDOT:PSS:PLGA, obtida em solução de 0.1 M de LiClO4 em ACN na velocidade de varredura de 10 mV/s. 80

Figura 30: Espectro de RMN de ^{1}H do polímero edot-PDLLA sintetizado ($CDCl_3$, 300MHz) com as expansões. 89

Figura 31: Espectro de RMN de ^{1}H do polímero edot-PDLLA sintetizado ($CDCl_3$, 75 MHz). 89

Figura 32: Espectros de RMN de 1H ($CDCl_3$, 300MHz) dos polímeros (a) edot-PDLLA; (b) PEDOT-co-PDLLA (1:50); (c) PEDOT-co-PDLLA (1:25) e (d) PEDOT-co-PDLLA (1:05). 90

Figura 33: Espectro de HSQC do composto PEDOT-co-PDLLA (1:5). ..91

Figura 34: Espectro de IV dos polímeros (KBr) (a) edot-PDLLA; (b) PDLLA-co-PEDOT (50:1); (c) PDLLA-co-PEDOT (25:1) e (d) PDLLA-co-PEDOT (5:1). 92

Figura 35: Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento, à taxa de 10°C/min dos polímeros sintetizados (—) edot-PDLLA; (—) PEDOT-co-PDLLA (50:1); (—) PEDOT-co-PDLLA (05:1). 94

Figura 36: (a) Curva termogravimétrica dos polímeros (—) edot-PDLLA; (—) PEDOT-co-PDLLA (50:1); (—) PEDOT-co-PDLLA (05:1) e (b)1.°derivada vs temperatura termogravimétrica dos polímeros (—) edot-PDLLA; (—) PEDOT-co-PDLLA (50:1); (—) PEDOT-co-PDLLA (05:1) 95

Figura 37: Espectro de absorbância no UV-vis dos polímeros (—) edot-PDLLA; (—) PEDOT-co-PDLLA (50:1); (—) PEDOT-co-PDLLA (05:1). ..96

Figura 38: Voltametria cíclica do (a) PEDOT-co-PDLLA (1:50); (b) PEDOT-co-PDLLA (1:25); (c) PEDOT-co-PDLLA (1:05) na velocidade de varredura de 10 mV/s, em NaCl 0,1 M. 97

Figura 39: Estrutura do EDOT e indicações dos acoplamentos α e β. 98

Figura 40: Imagens digitais das soluções dos polímeros em $CHCl_3$ em 1g/mL, (a) edot-PDLLA; (b) PEDOT-co-PDLLA (1:50); (c) PEDOT-co-PDLLA (1:25); (d) PEDOT-co-PDLLA (1:05). 99

Figura 41: Degradação hidrolítica dos polímeros edot-PDLLA, PEDOT-co-PDLLA (1:50), PEDOT-co-PDLLA (1:05) em solução tampão PBS 0,1 mol/L em pH 7,40. 100

Figura 42: Resultado obtido para o teste de viabilidade celular para os polímeros edot-PDLLA, PEDOT-co-PDLLA (1:50) e poliestireno tratado para crescimento celular. 102

Figura 43: Imagens de MEV das fibras obtidas por eletrofiação dos polímeros (a) edot-PDLLA; (b) edot-PDLLA após 30 dias em tampão PBS a pH 7,4; (c) PEDOT-co-PDLLA (1:50); (d) PEDOT-co-PDLLA (1:50) após 30 dias em tampão PBS a pH 7,4. 104

Figura 44: Espectro de UV-vis da solução de nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS durante a síntese nos tempos de (a) 30; (b) 60; (c) 90; (d) 180 e (e) 320 minutos. 106

Figura 45: Fotos tirada das soluções preparadas das dispersões de AuNP:PEDOT:PSS, em (a) e (c) solução recém preparada e (b) solução preparada a uma semana e (d) 1 mês. 106

Figura 46: Difratograma de raio-X do nanocompósito AuNP-PEDOT:PSS. 107

Figura 47: Espectro de Raman (excitação de 633 nm) do nanocompósito AuNP-PEDOT:PSS. 107

Figura 48: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (HAADF) e histograma de distribuição de tamanho de nanopartícula de ouro presente no compósito PEDOT/PSS$^-$/AuNPs. Os objetos brilhantes observados na imagem são as nanopartículas de ouro. 110

Figura 49: Imagem de MEVT do nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS (a) primeira imagem e (b) segunda imagem realizadas na mesma região em diferentes tempos. 110

Figura 50: Espectro de energia dispersiva de raio X (EDS). 111

Figura 51: Imagem de METV do nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS e mapas de composição em amarelo para o ouro e, em azul, para o enxofre. 111

Figura 52: Ilustração da composição da nanopartícula AuNP:PEDOT:PSS sintetizada neste trabalho. 112

Figura 53: Estrutura do Nafion ® 113

Figura 54: Voltametria cíclica da alíquota retirada em (a) 4 horas; (b) 18 horas; (c) 20 horas e (d) 22 horas de reação depositada sobre eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho), na velocidade de varredura de 10 mV/s em NaCl 0,1 mol/L. 113

Figura 55: Avaliação do crescimento do filme de AuNP:PEDOT:PSS e PDDA por Layer-by-Layer, (a) espectros de UV-vis obtidos para cada bicamada, (b) gráfico de absorbância em função das bicamadas em λ = 700 nm. 114

Figura 56: Voltametria cíclica e eletrocromismo do filme de nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS e PDDA depositado por LbL, 20 bicamadas em ITO.

Experimento realizado em NaCl 0,1 mol/L, usando eletrodo de Ag/AgCl, Cl^- 3 mol/L como referência, eletrodo de Pt como contra-eletrodo, em potencial de 0.6 à -1.2 V na velocidade de 10 mV/s. 115

Figura 57: (a) Voltametria cíclica e diferencial da absorbância vs E para PEDOT:PSS:AuNPs/PDDA depositadas por LBL, 20 bicamadas em ITO. Experimento realizado em NaCl 0,1 mol/L, usando eletrodo de Ag/AgCl, Cl^- 3mol/L como referência, eletrodo de Pt como contra-eletrodo, em potencial de 0.6 à -1.2 V (vs Ag/AgCl, Cl^- 3 mol/L) na velocidade de 10 mV/s. (b) Expansão do voltamograma entre os potenciais de - 0,3 à 0,6 V (vs Ag/AgCl, Cl^- 3 mol/L). 116

Figura 58: Análise do crescimento das bicamadas por espectroscopia, (a) espectro na região do visível; (b) absorbância versus numero de bicamadas em comprimento de onda de λ = 700 nm. 117

Figura 59: Espectro de infravermelho da: (a) quitosana (25) e (b) quitosana com a modificação (27). 118

Figura 60: Espectro de absorbância do crescimento do filme por deposição eletrostática..... 118

Figura 61: Análise do crescimento do filme (a) Absorbância em λ=750 nm e (b) variação de massa.....119

Figura 62: Voltametria cíclica em solução 0,1M de NaCl, a 10mV/s do (-) substrato: ITO e do (-○-) filme de 20 bicamadas de Quit/AuNP:PEDOT:PSS depositado eletrostaticamente. 119

Figura 63: Micrografia de MEV do filme AuNP:PEDOT:PSS/ Quitosana **27** de **20** bicamadas preparado por deposição eletrostática. 120

Figura 64: Representação esquemática de deposição eletroforética, figura adaptada da referência (Vidotti, 2009) com autorização, direito autorais 2009, Springer. 121

Figura 65: Arranjo de eletrodos utilizados na EPD e imagens dos eletrodos modificados obtidos aplicando-se campo elétrico de 1,15 V/cm nos tempos de 4, 2 horas e 1 hora, da esquerda para direita..... 121

Figura 66: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes depositados por EPD por (a) 1 hora; (b) 2 horas; (c) 4 horas e (d) substrato sem o filme. 122

Figura 67: (a) Imagem de MEV utilizando o detector de elétrons secundários (ES) do filme de AuNP:PEDOT:PSS depositado através deposição eletroforética sobre ITO por 2 horas; (b) imagem de microscopia eletrônica utilizando o detector de ERE do mesmo filme.....123

Figura 68: Imagem de MEV utilizando o detector ERE do filme de AuNP:PEDOT:PSS preparado por deposição eletroforética sobre ITO por 2 horas, adquiridas feixes de tensão de aceleração de 5, 10, 20 e 30 kV e a simulação de Monte Carlo realizado pela professora Dra. Ângela Albuquerque Teixeira Neto da Universidade Federal do ABC de rendimento de elétrons retro-espalhados em função da profundidade do filme de nanocompósito. 124

Figura 69: (a) Espectro de absorbância do filme de AuNP:PEDOT:PSS depositado por EPD (sobre ITO, por 2 horas), em diferentes potenciais aplicados vs Ag/AgCl, 3 mol/L. (b) Estruturas moleculares do PEDOT nas formas reduzida e oxidada e possíveis transições eletrônicas observadas. 125

Figura 70: Voltametria cíclica do filme de AuNP:PEDOT:PSS depositado por EPD por 2 horas, em NaCl 0.1 mol/L a 10 mV/s, experimento associado com medidas de transmitância em 630 nm. 126

Figura 71: Voltametria cíclica e diferencial da absorbância *vs* E do filme de AuNP:PEDOT:PSS depositado por EPD no tempo de 2 horas. Na velocidade de varredura de 10 mV/s, em 0,1 mol/L de NaCl. 127

Figura 72: Cronoamperometria com duplo salto de potencial (-1,2 e 0,6V vs Ag/AgCl, 3mol/L) e espectroeletroquímica do filme depositado eletroforéticamente por 2 horas. Eletrólito: NaCl 0,1 mol/L. 128

Figura 73: Tempo de resposta eletrocrômica para o filme depositado por EPD por 2 horas. Potenciais aplicado de (a) -1,2 para 0,6 V e (b) 0,6 para -1,2 V vs Ag/AgCl, 3mol/L, em NaCl 0,1 mol/L. 129

Figura 74: Ilustração explicando o bom desempenho do filme do nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS, apresentando um filme poroso nanoestruturado, permitindo a condução iônica e a difusão de íons para compensação de cargas no polímero com um caminho menor que 4 nm, referente a espessura da camada polimérica no nanocomposito, e a condução eletrônica entre o núcleo da nanopartícula e a sua camada. 131

1. Introdução

Polímeros condutores constituem uma importante classe de materiais, as quais misturam características mecânicas de plásticos com propriedades elétricas típicas de metais. Estes polímeros possuem duplas ligações conjugadas que facilitam sobreposições de orbitais π (Figura 1), permitindo a condução eletrônica ao longo da cadeia. Característica que proporciona a estes materiais interessantes qualidades, como a condução eletrônica (Pei, 1994), iônica (Yang, 2006) e absorção no espectro visível (Pei, 1994).

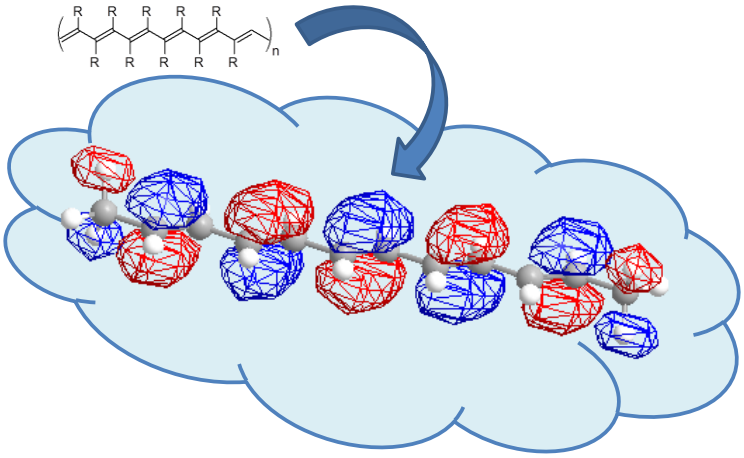


Figura 1: Estrutura química de um polímero condutor com as duplas ligações C=C conjugadas e a ilustração da sobreposição de orbitais π existentes nesse tipo de estrutura.

Esses materiais são tão admiráveis, que os primeiros trabalhos com polímeros condutores, publicados em 1977 (Chiang, 1977) (Shirakawa, 1977), renderam a H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger o prêmio Nobel de química em 2000. Shirakawa descobriu que filmes de *trans*-poliacetileno comportavam-se como um semicondutor apresentando resistividade por volta de 10^4 Ω cm e filmes de *cis*-poliacetilelo exibiram uma alta resistividade de 2,4 x 10^8 Ω cm, porém a importante descoberta foi que filmes de poliacetileno poderiam ser parcialmente oxidados por halogênios ou pentafluoreto arsênico, processo conhecido como dopagem (Kirchmeyer, 2005), produzindo centros de

cargas responsáveis pelo aumento da condutividade. O uso destes dopantes, ou a retirada de um H do carbono sp^2 (=C-H), conduziu a uma nova classe de polímeros com propriedades elétricas que podem ser moduladas de semelhantes a um material isolante até a um metal semicondutor (Chiang, 1977).

Desde então, muitos materiais com tais propriedades foram desenvolvidos, sendo os de maior visibilidade aqueles baseados em polianilinas, politiofenos, polipirróis, polifenilenos e poli(p-fenileno vinileno)s (Groenendaal, 2003). A família das polianilinas tornou-se especial por formar polímeros de fácil processabilidade em suas formas condutoras e de baixo custo, porém devido a possível presença de benzidinas na cadeia polimérica, conduz a produtos de degradação tóxicos (carcinogênicos) e seu uso, muitas vezes, é limitado em numerosas aplicações acadêmicas e industriais. Sistemas mais "amigáveis" são obtidos com os polímeros heteroaromáticos como o polipirrol, politiofenos e poli(p-fenileno vinileno), mas perdem espaço por serem insolúveis e intratáveis. Para superar tais problemas, foram criados derivados com substituintes (Groenendaal, 2003) (Figura 2).

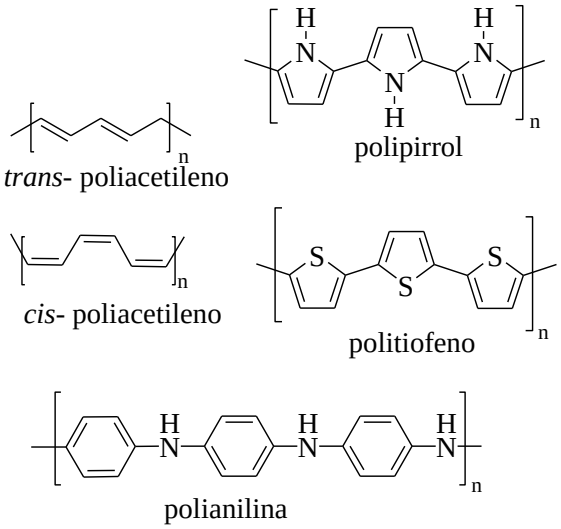


Figura 2: Fórmula química estrutural dos principais polímeros condutores

Neste cenário, foi projetado pela Bayer® o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (Figura 3), polímero conjugado que deveria ser de melhor regioseletividade durante a polimerização, devido aos substituintes que bloqueiam acoplamentos nas posições 3 e 4, e de melhor processabilidade (Jonas, 1991). A

regioseletividade esperada foi obtida, porém não a processabilidade. No entanto, o polímero obtido exibiu alta condutividade (aproximadamente 300 S/cm), transparência para o filme no estado oxidado e grande estabilidade (Jonas, 1991).

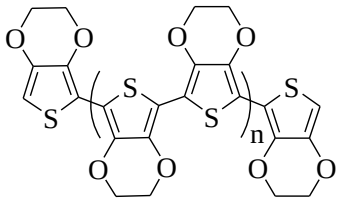


Figura 3: Estrutura química do poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) no estado de oxidação reduzido.

O problema da solubilidade foi resolvido combinando-o com um polieletrólito solúvel em água, o poli(estireno sulfonato) (PSS), que funciona como dispersante do monômero e dopante, conduzindo a uma dispersão coloidal de PEDOT:PSS, com boas propriedades de formação de filmes, boa condutividade (aproximadamente 10 S/cm), excelente estabilidade e alta transparência no estado oxidado do PEDOT (Jonas, 1995) (Pei, 1994) (Figura 4).

Por causa de suas excelentes características, a partir de sua descoberta, muitos estudos foram desenvolvidos visando à síntese do PEDOT, quimicamente (Wu, 2007) e eletroquimicamente (Tamburri, 2009), usando, como dopantes, pequenos íons (haletos, percloratos) (Du, 2003) (Moradi, 2012) ou macromoléculas, como o PSS (Tamburri, 2009) (Kim, 2012), em meio aquoso (Pigani, 2004) (Tamburri, 2009) (Wu, 2007), orgânico (Moradi, 2012) (Randriamahazaka, 1999) e em líquidos iônicos (Ispas, 2009). Todos apontando um filme condutor adequado para inúmeras aplicações, onde as condições sintéticas possuem grande efeito nas propriedades do filme polimérico, devendo ser moduladas de acordo com sua aplicação. Estas influências variam desde morfologia até características mecânicas e elétricas (Zhou, 2011).

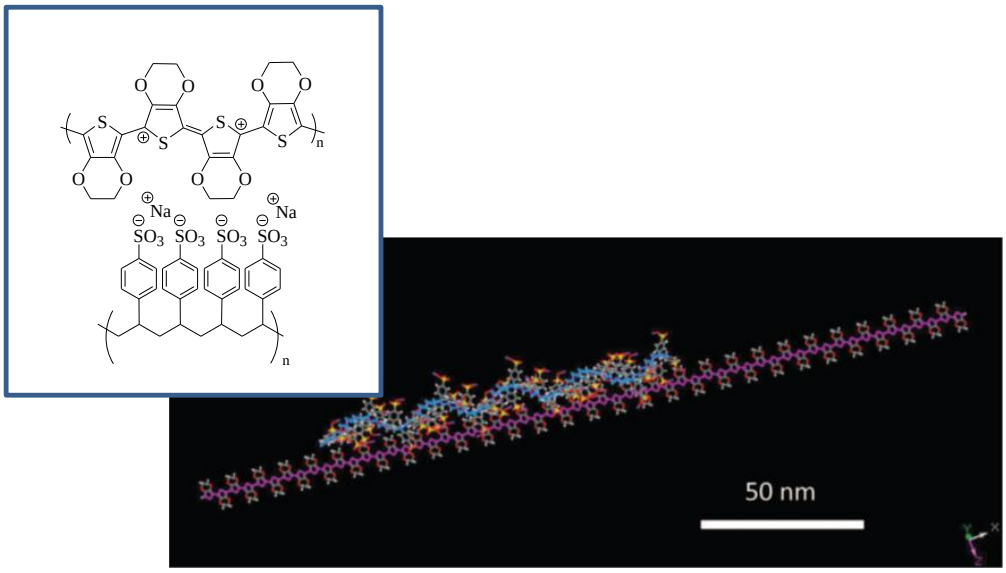


Figura 4: Estrutura e simulação molecular de uma única cadeia de PEDOT próximo a uma única cadeia de PSS, ambos com peso molecular de 50.000 g/mol. A cadeia de PEDOT é estendida e reta enquanto a de PSS possui maior flexibilidade. (Figura copiada de (Martin, 2010) com autorização de Taylor & Francis).

A síntese eletroquímica é a mais utilizada para estudos sobre o PEDOT e derivados, as vantagens desta técnica são que pequenas quantidades de material são necessárias, levam a uma rápida informação sobre características e propriedades do material eletropolimerizado, exatidão e precisão nas medidas, permitindo-se comparar sistemas usando condições idênticas. Porém, para aplicação industrial, a polimerização eletroquímica de polímeros torna-se desinteressante, devido à necessidade de larga escala (Groenendaal, 2003).

Desta forma, a síntese química do PEDOT, visando um material com adequadas propriedades e boas condições de processabilidade, torna-se fundamental para o bom emprego deste material em dispositivos comerciais. Esta permite introduzir propriedades inexistentes através, por exemplo, da preparação de um copolímero ou uma blenda.

Os desafios da síntese química são o planejamento de arquiteturas adequadas e o controle, a nível molecular, da estrutura polimérica e melhorar a solubilidade e processabilidade dos polímeros preparados.

Em vista de superar o problema de baixa solubilidade e processabilidade de polímeros condutores, obtendo-se o controle na preparação de polímeros com

designs adequados, pode-se investir na síntese de compósitos coloidais favorecendo micro ou nanopartículas com uma estrutura “caroço-casca” (“*core-shell”*). Tais partículas coloidais condutoras não só melhoram a baixa solubilidade, tornando-se possível a dispersão em soluções aquosas, orgânicas ou em líquidos iônicos, como também a baixa condutividade de polímeros condutores, fornecendo um maior transporte de elétrons, com a presença de partículas metálicas condutoras ou semicondutoras no filme polimérico (Yin, 2011).

Recentemente, surgiram muitos trabalhos envolvendo estudos sobre a síntese de polímeros condutores micro ou nanoestruturados, muitos deles utilizando moldes, para criar propriedades únicas e potencial aplicação em nanodispositivos (Nabid, 2012), podendo refletir em alta eficiência e desempenho (Bhattacharyya, 2012). Os cuidados que existem nesses estudos estão em garantir a boa condutividade do material, visto que a morfologia, o dopante e o método de preparação possuem grandes influencias sobre o material (Nabid, 2012).

Polímeros condutores nanoestruturados chamam a atenção tanto pela sua aplicação no campo da eletrônica quanto no campo de biociência (Luo, 2011). Estudos recentes mostraram que biossensores formados por polímeros condutores nanoestruturados fornecem propriedades melhoradas tal como eficiência e sensibilidade quando comparadas com os polímeros maciços (Massafera, 2011).

Tendo como intuito, a aplicação em larga escala, além do controle da morfologia, processabilidade e condutividade, deve se buscar uma síntese em condições brandas e ambientalmente “amigáveis”, procurando eliminar solventes orgânicos e dopantes tóxicos.

Neste trabalho serão tratadas diferentes metodologias de síntese química de poli (3,4-etilenodioxitiofeno), o PEDOT, visando diferentes aplicações.

Algumas das quais o PEDOT possui grande destaque, será discutido, adiante, a influência de diferentes arquiteturas deste polímero em seu desempenho.

1.1. Polímeros condutores para aplicação em engenharia de tecidos

Nos últimos anos muitos trabalhos publicados confirmam que estímulo elétrico em tecidos vivos pode aumentar a atividade celular. Muitos tecidos são suscetíveis à regeneração, incluindo nervos, ossos, pele, rim, coração, cartilagem, tecido vascular, tendões e ligamentos e a aplicação de estímulo elétrico poderia colaborar com este processo (Svennersten, 2009).

A nova geração de biomateriais e o principal interesse em engenharia de tecidos consistem na construção de novos materiais, suportes tridimensionais, arcabouços que, não apenas, efetuem seu papel mecânico ou físico, mas também uma função biológica, como aderir e interagir com o meio celular regulando funções como morfogênese, diferenciação, migração e proliferação. Esta comunicação deve ser controlada através de estímulos que podem ser elétricos, a presença de um determinado metabólito, mudanças de pH ou de temperatura (Lv, 2012) (Chai, 2007). Estímulo elétrico “in vivo” e “in vitro”, comprovadamente, conduzem a regeneração de alguns tecidos com destaque a nervos periféricos (Ravichandran, 2010) (Xiao, 2010).

Desta forma, os polímeros condutores ganharam visibilidade, devido à comprovada biocompatibilidade, condutividades, eletrônica e iônica, e estabilidade química desses materiais (Ravichandran, 2010). Tal aplicação vem crescendo cada vez mais (Ravichandran, 2010), sendo vastamente utilizados como biossensores (Malhotra, 2006), em liberação controlada de drogas (Lira, 2005), Bio-atuadores (Lira, 2008) e em engenharia de tecidos (Bendrea, 2011).

Em engenharia de tecidos, diferentes arquiteturas dos polímeros condutores implicam em alterações nas propriedades físicas do mesmo e na

interação com células, visto que, para um melhor desempenho, se deve mimetizar o meio biológico.

Wang e colaboradores prepararam filmes condutores de polianilina (PANI) através da polimerização oxidativa da anilina em fases diferentes, orgânica e aquosa, de forma que a reação ocorre sobre a superfície do substrato de politetrafluoroetileno (PTFE), onde fica aderido o filme. Variou-se o dopante e um filme de polianilina depositado sobre o substrato, seguido de evaporação do solvente ("*casting*") foi utilizado para comparação. Os filmes sintetizados sobre o substrato (fases diferentes) apresentaram nanoestruturas de tamanhos entre 50 a 70 nm, não sendo observada a presença de nanoestruturas para o filme depositado sobre o eletrodo por "*casting"* (Figura 5 (A)-(E)). Resultados de testes de biocompatibilidade com as células feocromocitoma PC-12 indicam que todos os filmes são biocompatíveis e permitem, para células, adesão e proliferação (Figura 5 (F)). Melhores resultados são obtidos para os filmes sintetizados sobre o substrato em fases diferentes do que o filme depositado por "*casting*" (Figura 5 (F)), a nanoestrutura promove maior hidrofobicidade na superfície do material e isto colabora para melhor adesão e proliferação celular (Wang, 2008).

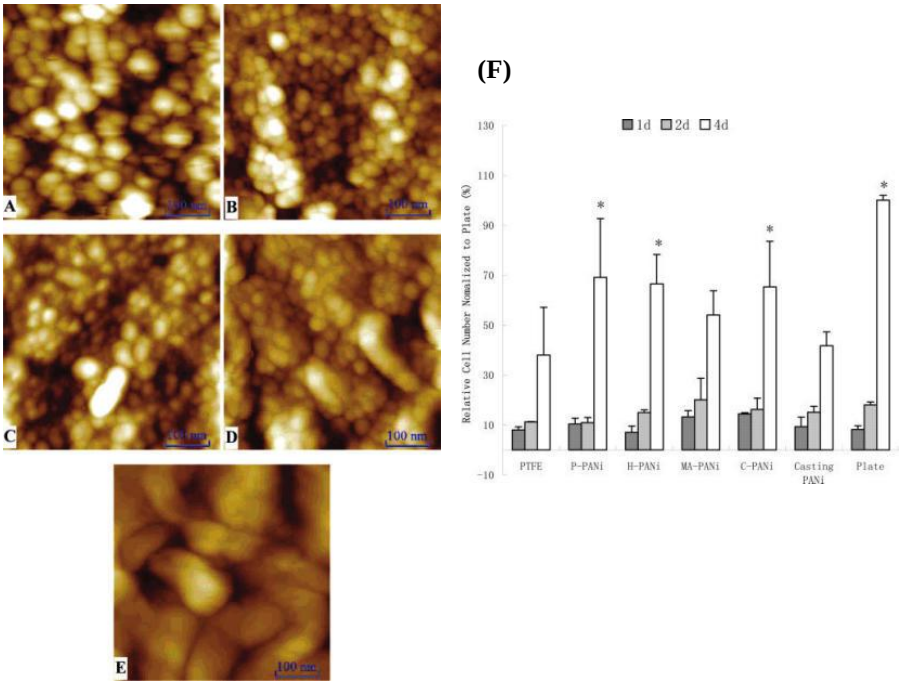


Figura 5: Imagens de AFM dos filmes de PANI sintetizados com diferentes dopantes (A) $HClO_4$ (P-PANI); (B) HCl (H-PANI); (C) ácido maleico (MA-PANI); (D) ácido cítrico (C-PANI); e (E) Filme depositado por evaporação de solvente ("casting"- PANI). (F) estudo da biocompatibilidade desses materiais. Figura copiada da referência (Wang, 2008) com permissão, direitos autorais de 2008, American Chemical Society.

Para garantir uma estrutura tridimensional do biomaterial, adequada para suporte de crescimento de células, é possível se obter fibras poliméricas através de eletrofiação. Processo onde é possível controlar o diâmetro da fibra, tamanho, conexão entre poros e, também, o alinhamento das fibras. Estudos recentes sobre o potencial de suportes para crescimento celular, chamados "*scaffold*" (ou arcabouços), eletrofiados de modo alinhado e não alinhado para engenharia de tecidos nervosos, mostraram que células tronco neurais cultivadas sobre nanofibras de PLA (poli (ácido láctico)) desalinhadas, interagem de modo favorável com o ambiente mostrando boa adesão e diferenciação, com observado prolongamento de neurito, que são alongamentos típicos de células neurais. E, quando estas células são cultivadas sobre os mesmos substratos alinhados, a elongação das células e o prolongamento de neuritos ocorrem no sentido do alinhamento. Baseando-se nisso, foi estudado a influência no crescimento e na diferenciação de células PC-12 das nanofibras preparadas por eletrofiação de Polianilina (PANI) dopada com ácido canforsulfônico e o poli

(lactídeo)-co-poli (ε-caprolactona) (PLCL). As fibras contendo PANI mostraram ser um material de grande potencial para regeneração celular, visto que, promoveram compatibilidade, crescimento e diferenciação celular e um prolongamento de neurito alinhado com o sentido das fibras como é mostrado através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 6) (Bhang, 2012).

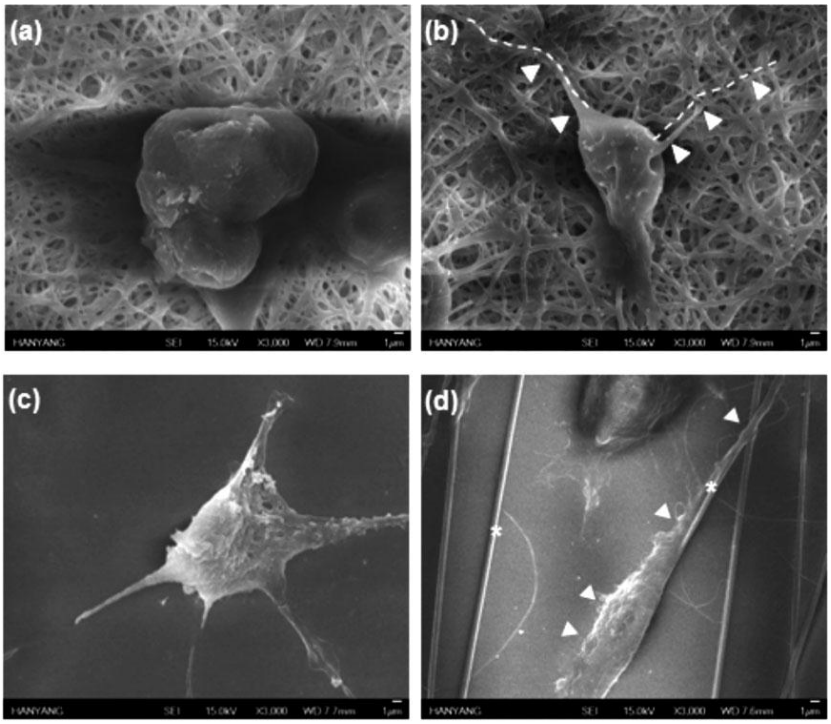


Figura 6: Imagens de MEV de células cultivadas sobre as fibras de **(a)** PLCL **(b)** PLCL com PANI; **(c)** PLCL com PANI e fibra alinhada de **(d)** PLCL com PANI. As linhas pontilhadas e as setas indicam o crescimento de neurito das células PC-12 sobre as fibras. Figura copiada de (Bhang, 2012) com permissão, direitos autorais de 2012, Wiley & sons.

Diferentes morfologias de PEDOT e de polipirrol (filme e nanotubos) possuem grande importância na aderência e crescimento celular, para avaliar isso, Abdian e colaboradores obtiveram PEDOT e polipirrol eletropolimerizados em filme e nanotubos, através da polimerização utilizando molde (“template”). Estudos de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) mostraram que os nanotubos de PEDOT apresentam maior capacidade de carga e mais baixa impedância de que nanotubos de polipirrol sintetizados da mesma forma, com a mesma densidade de carga, resultado refletido na interação com células gliais (células dos gânglios da raiz dorsal ou DRG) (Figura 7).

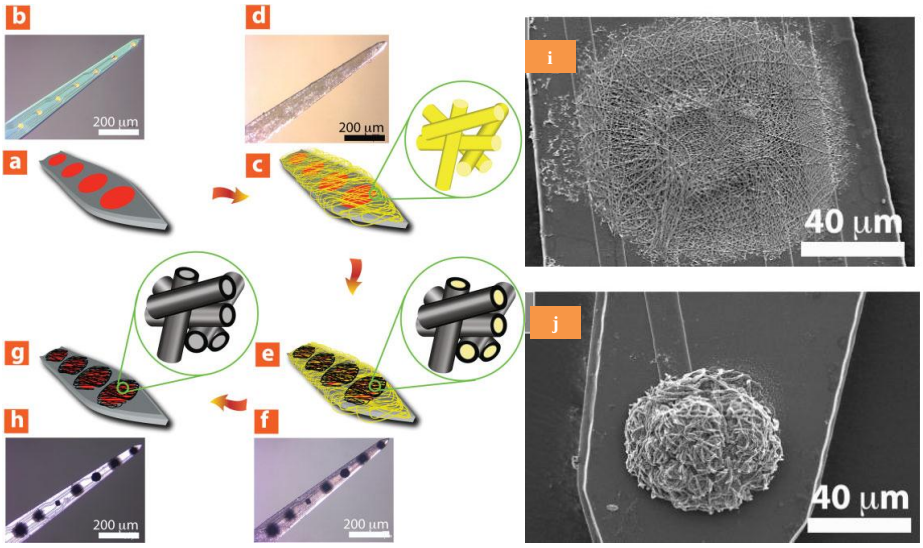


Figura 7: (a)- (f) Esquema de preparação dos nanotubos de PEDOT e polipirrol em microeletrodos neurais. **(a)** esquema e **(b)** imagem de MEV do microeletrodo; **(c,d)** Deposição de nanofibras de PLLA (poli(lactídeo)) através do processo de eletrofiação **(e, f)** eletrodeposição dos polímeros condutores sobre as nanofibras **(g, h)** nanotubos de polímeros condutores obtidos após lavagem com CH_2Cl_2 para retirada do PLLA; **(i)** e **(j)** imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de PEDOT **(i)** e de polipirrol **(j)**. Figura copiada de (Abidian, 2010) com permissão, direitos autorais de 2010, John Wiley & sons.

Estudou-se o efeito da topografia e do polímero na adesão de células gliais e no prolongamento de neuritos, usando como substratos filmes eletropolimerizados e nanotubos de polipirrol e de PEDOT (Figura 7), embora todos os substratos apresentar adesão e o prolongamento radial de neuritos, nanotubos de PEDOT e polipirrol obtiveram os melhores resultados. As células DRG tiveram uma adaptação melhorada com nanotubos de PEDOT, observando-se maior adesão e maior prolongamento neuritos do que para os outros substratos (Figura 8) (Abidian, 2010). Este estudo comprova a importância em se planejar novas e adequadas arquiteturas poliméricas e também o potencial do PEDOT em comparação com outros polímeros condutores.

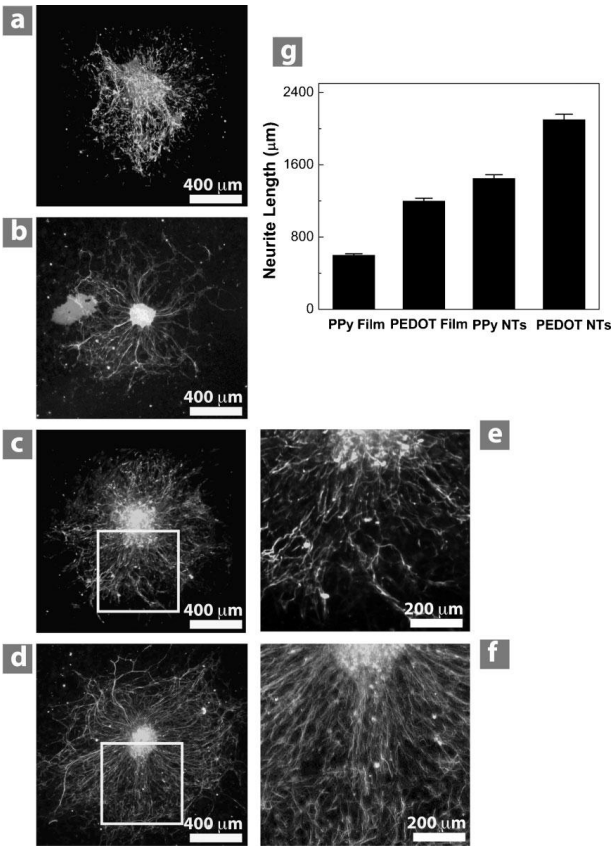
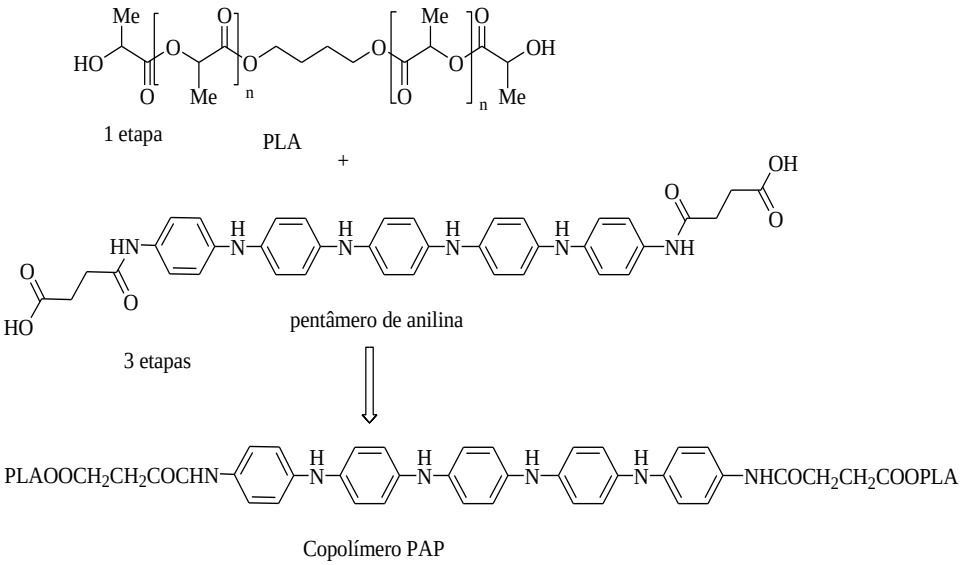


Figura 8: Imagens de microscopia óptica das culturas das células DRG sobre os substratos **(a)** filme de polipirrol; **(b)** nanotubos de polipirrol; **(c)** filme de PEDOT; **(d)** nanotubos de PEDOT; **(e)** expansão da região margada na figura **(c)**; **(f)** expansão da região margada na figura **(d)**; **(g)** comprimento de neuritos calculados para os diferentes substratos. Figura copiada de (Abidian, 2010) com permissão, direitos autorais de 2010, John Wiley & sons.

Foi observado, através de toda pesquisa envolvendo polímeros como um biomaterial, que na escolha de um polímero condutor para engenharia de tecidos, deve ser considerados, não somente as características físicas e elétricas do material, mas também as propriedades químicas. Por exemplo, polímeros condutores não são degradáveis, são cristalinos e possuem porosidade reduzida. Para melhorar tais propriedades inúmeros estudos estão sendo realizados usando diferentes combinações com poliésteres, que são maleáveis e degradáveis, decorando a superfície desses polímeros com polímeros condutores (Shi, 2004), preparação de uma blenda de polímeros condutores com tais polímeros (Liu, 2011) e copolimerização (Huang, 2007) (Huang, 2008). De modo que características como porosidade, degradabilidade, rugosidade, maleabilidade e resistência mecânica podem ser manipuladas (Guimard, 2007).

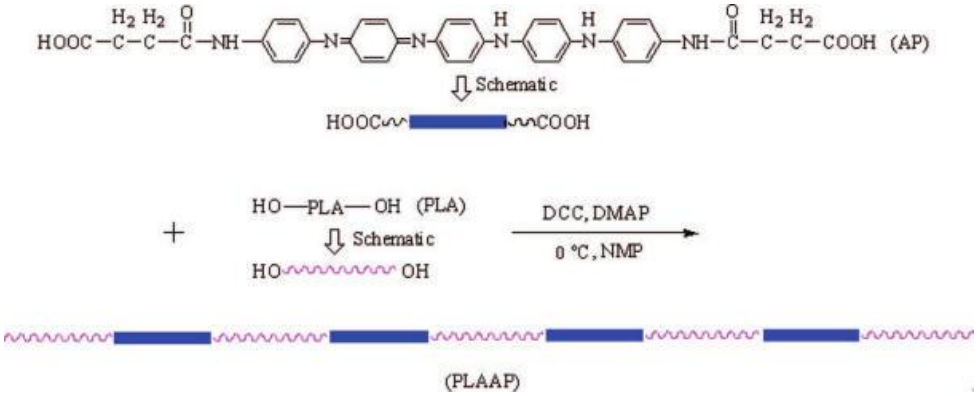
Para melhorar as propriedades mecânicas e a biodegradabilidade de polímeros condutores uma das estratégias pode ser a fabricação de uma blenda ou um compósito. Shi e colaboradores combinou o polipirrol com um poliéster reconhecido por suas propriedades, tais como capacidades biodegradação, bioreabsorção e biocompatibilidade, o poli (D,L-lactídeo) (PDLLA), conduzindo a um compósito de melhor processabilidade, biocompatível, biodegradável e eletroativo, tornando-o um bom material para engenharia de tecidos. Como o polipirrol não é biodegradável foi necessário manter a quantidade do mesmo no compósito sempre mais baixa possível. O polipirrol foi sintetizado através de polimerização oxidativa em solução contendo o PDLLA, conduzindo a membranas de polipirrol/PDLLA. A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde observou-se a presença de microdomíníos de polipirrol sobre a membrana formada. Testes com fibroblastos com estímulo elétrico, demonstraram crescimento regular das células, apresentando melhores resultados do que sem o estímulo (Shi, 2004).

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e introduzir biodegradabilidade e melhor processabilidade nesses materiais foi proposto por Huang e colaboradores, a síntese de um copolímero contendo um pentâmero de anilina com PLA nas duas pontas (PLA-*b*-AP-*b*-PLA), um tribloco (Esquema 1). O copolímero apresentou melhor solubilidade em solventes comuns do que a PANI e a anilina pentâmero, boas propriedades termomecânicas e processabilidade, apresentando eletroatividade, boa compatibilidade com células glioma C6 e degradação hidrolítica (Huang, 2007).



Esquema 1: Esquema de preparação do copolímero PLA-b-AP-b-PLA (Huang, 2007).

O mesmo grupo publicou um novo trabalho melhorando as características mecânicas do material, que não eram adequadas devido à baixa massa molar polimérica. Foi preparado um novo copolímero com quatro unidades de anilina pentâmero, multibloco (PLAAP) (Esquema 1). O mesmo apresentou eletroatividade semelhante ao pentâmero de anilina, adesão e proliferação celular, além de degradabilidade enzimática. Testes com células feocromocitoma PC-12 com e sem estímulo elétrico mostraram que o copolímero pode diferenciar células neuronais, principalmente, quando estimulados. Como pode ser observadas na figura 9, células com o copolímero como substrato, estimuladas eletricamente, apresentam maior crescimento de neurito (Huang, 2008) (Figura 9).



Esquema 2: Esquema de preparação do copolímero multibloco PLAAP. Copiada da referência (Huang, 2008) com permissão, direitos autorais 2008, American Chemical Society.

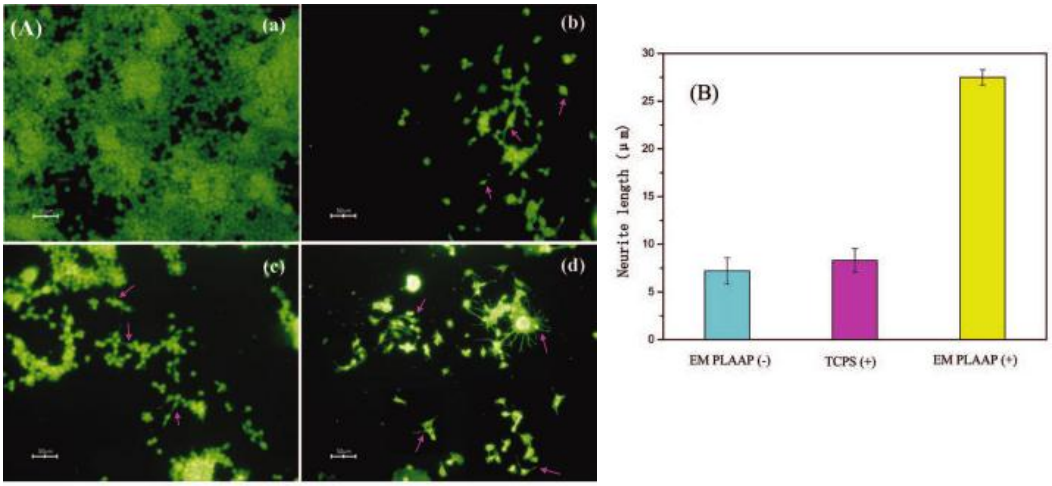


Figura 9: (A) Micrografias com fluorescência das células PC-12 sobre os substratos **(a)** TCPS (poliestrireno tratado para tecidos) (-) (sem estímulo elétrico); **(b)** TCPS (+) (com estímulo elétrico); **(c)** PLAAP (EM) (dopada com CSA sem estímulo elétrico); **(d)** PLAAP (EM) (+); **(B)** crescimento de neurito em 4 dias. As setas apontam o crescimento de neurito. Copiada da referência (Huang, 2008) com permissão, direitos autorais 2008, American Chemical Society.

Desde então, muitos trabalhos usando o pentâmero de polianilina para modificar e introduzir eletroatividades a biomateriais como hidrogéis, por exemplo, foram publicados. O gráfico a seguir mostra como o número de artigos científico envolvendo o pentâmero de polianilina cresceu nos últimos anos.

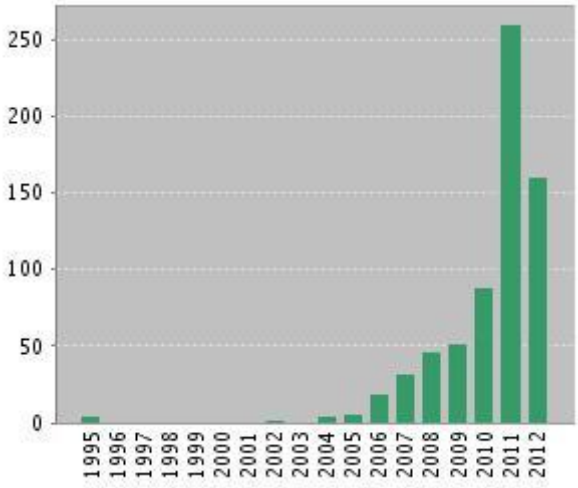


Figura 10: Gráfico de número de artigos científicos envolvendo o pentâmero de polianilina, fonte: Web of Science. (2012)

Entretanto, estudo recente apontou citotoxicidade para os oligômeros de anilina, que quando liberados dos copolímeros poderiam ocasionar inflamações, devendo ser usados com maior cautela (Zhang, 2012). A escolha do pentâmero de polianilina é devido à síntese ser relativamente simples e já otimizada, o material ser solúvel, eletroativo e processável. Porém há a necessidade de se obter novos materiais.

Neste sentido, o PEDOT e o polipirrol ganham maior destaque para tal aplicação. Há trabalhos na literatura que comprovam a superioridade do PEDOT com relação a outros polímeros em engenharia de tecidos (Abidian, 2010) (Ravichandran, 2010), porém não há nenhum estudo direcionado a melhorar ou suprir a falta de biodegradabilidade deste polímero. Desta forma, um estudo com o objetivo de melhorar ou suprir a falta de degradabilidade, aumentar a estabilidade em água sem interferir no bom potencial de aderir e interagir com as funções celulares torna-se altamente necessário.

1.2. PEDOT como um nanocompósito para aplicação em um dispositivo eletrocrômico

O PEDOT e os seus derivados é um dos mais importantes polímeros condutores com propriedades eletrocrômicas (Duluard, 2010) (Gaupp, 2002). Sendo vastamente estudado para aplicação em dispositivos eletrônicos ademais que o desempenho eletrocrômico destes materiais é profundamente dependente da arquitetura desses materiais em filmes.

Materiais eletrocrômicos são aqueles que possuem a capacidade de mudar reversivelmente a absorção na região visível ou infravermelho sob a influência de um potencial elétrico, devido a uma reação de oxido-redução (Vidotti, 2006). O fenômeno de eletrocromismo nos polímeros condutores é baseado na inserção de íons, durante o processo de oxido-redução, para compensação de cargas. Este processo deve ser rápido e reversível, quanto menos obstáculos, melhor será o desempenho do material (Oliveira, 2000). [1]

O desempenho eletrocrômico de um dispositivo pode ser avaliado através dos seguintes parâmetros.

Contraste óptico $\Delta\%$: definido como a variação de transmitância alcançada pelo material. Calculado como:

$$\Delta \boldsymbol{T}\% = \%\, \boldsymbol{T}_{\mathrm{red}} - \%\, \boldsymbol{T}_{\mathrm{ox}} \qquad \textbf{Equação 1}$$

Onde $\%\, T_{\mathrm{red}}$ é a porcentagem de transmitância obtida durante a redução e a $\%\, T_{\mathrm{ox}}$ durante a oxidação.

Eficiência eletrocrômica: também chamada de eficiência de coloração, é a medida da variação óptica pela carga. Esta medida avalia a quantidade de energia requerida pelo sistema para que ocorra a mudança de coloração, isto é, o quanto de carga é injetada ou ejetada no sistema durante a variação de cor e é dada pela equação:

[1]. Para um melhor entendimento sobre o fenômeno de eletrocromismo ver trabalho de (Oliveira, 2000)

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{\boldsymbol{\Delta DO}}{\boldsymbol{Q}} = (\log \boldsymbol{T_{oxi}}/\boldsymbol{T_{red}})\,/\boldsymbol{Q} \qquad \textbf{Equação 2}$$

Onde η é eficiência eletrocrômica, T_{oxi} é a transmitância no estado oxidado (estado claro) e T_{red} no estado reduzido (escuro), Q é a carga para mudança de coloração por unidade de área. Quanto menor a carga, maior será a eficiência do sistema.

Tempo de resposta: tempo necessário para ocorrer certa porcentagem de variação de coloração.

Durante a preparação de um dispositivo eletrocrômico, uma das importantes questões é o alcance de rápidos tempos de resposta sem sacrificar o contraste óptico. Um tempo de resposta rápido pode ser planejado com a diminuição de espessura do filme. Entretanto, isto implica em um menor contraste óptico (Osuna, 2010). A figura abaixo ilustra os diferentes caminhos de difusão para filmes não estruturados com diferentes espessuras e para um filme nanoestruturado, onde o caminho difusional do contra-íon para o balanço de carga durante a reação redox é bem menor, mesmo com a maior espessura. Num filme nanoestruturado, temos maior superfície de contato e caminho de difusão do contra-íon bem menor que em um filme maciço (Figura 11).

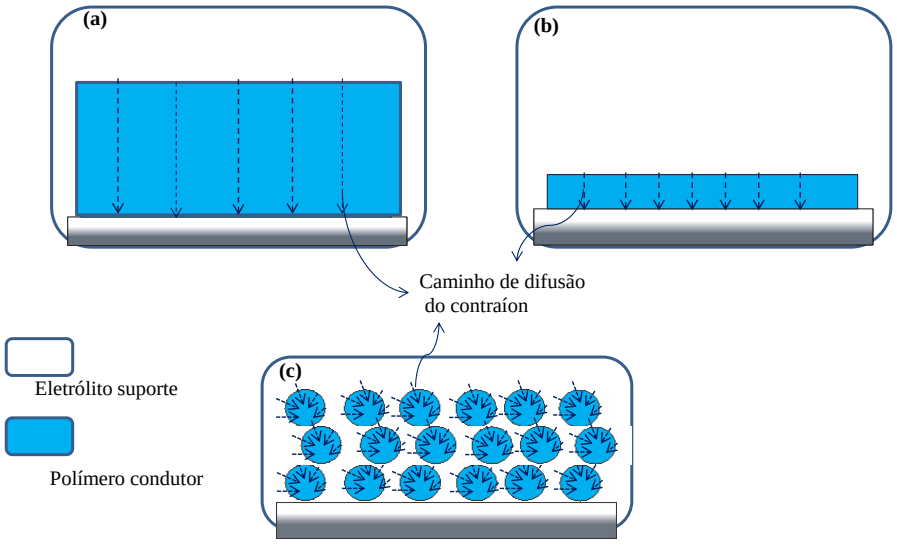


Figura 11: Ilustração sobre o caminho de difusão do contraíon durante a reação de oxido redução em diferentes filmes poliméricos: **(a)** filme espesso não nanoestruturado; **(b)** filme finoespesso não nanoestruturado e **(c)** filme nanoestruturado.

A nanoestruturação desses filmes permite a obtenção de bons desempenhos de dispositivos eletrocrômicos, pois significa aumentar a área superficial, a porosidade, fazendo o transporte de íons ocorrerem rapidamente e muitas outras propriedades que surgem com a nanoescala como a ressonância de plasmon (Moghimi, 2006).

Para avaliar a importância do método de síntese e preparação de um filme no desempenho de dispositivos eletrocrômicos, Duluard e colaboradores analisaram as características eletrocrômicas de filmes preparados em diferentes formas, usaram a deposição por substrato girante ("*spin coating*") da dispersão de PEDOT:PSS comercial em etanol; polimerização química oxidativa "in situ" do EDOT e eletropolimerização do monômero (Duluard, 2010). A polimerização química oxidativa apresentou filmes com superiores atividades redox, maiores eficiência de coloração e maior contraste óptico (Duluard, 2010). Este estudo também mostrou um grande potencial da polimerização química oxidativa que muitas vezes é abandonado devido às facilidades da síntese eletroquímica. Os autores, neste trabalho, não comentam sobre a influência da morfologia.

Rápidos tempos de resposta em bons contrastes ópticos são obtidos com filmes nanoestruturados. Osuana e colaboradores usaram, como substrato, filmes de nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) sobre poli etileno tereftalato (PET). O PEDOT foi eletropolimerizado sobre este substrato, que determina sua morfologia, conduzindo a um filme poroso, nanoestruturado. Esta morfologia levou a um material eletrocrômico com excelente desempenho apresentando tempos de resposta de 240 a 70 ms, em contraste ópticos por volta de 30%, um valor considerável e perceptível ao olho humano (Osuna, 2010).

A síntese de nanocompositos é uma importante alternativa para melhorar propriedades do PEDOT, tais como condutividade elétrica, habilidade de transporte de lacunas e eletrocromismo, de forma a aumentar o desempenho em dispositivos eletrônicos (Salsamendia, 2011). Dessa forma, compósitos de

polímeros condutores e nanopartículas de metais tem um grande potencial tecnológico, combinando interesses acadêmicos com industriais (Malinauskas, 2005).

Um compósito de polímero condutor com metal nobre nanoestruturado tal como ouro e prata apresenta uma grande esperança nos projetos de dispositivos eletrocrômicos, pois permitem combinar propriedades ópticas, tais como a ressonância de "plasmon" de nanopartículas com propriedades eletrocrômicas de polímeros, no entanto, há muitos estudos envolvendo a síntese desses nanocompósito (Selvan, 1998), porém há poucos trabalhos que discutem os efeitos da combinação e nos métodos de preparação nas propriedades eletrocrômicas. Foi observado que a nanopartícula de ouro depositada sobre um filme de PEDOT, sintetizado quimicamente, aumenta a absorção na região do azul no espectro visível (~600 nm) deste material e diminui o tempo de resposta conforme a quantidade de nanopartícula de ouro adicionada (Lee, 2011).

A combinação do polímero com nanopartículas de óxidos como SiO_2, embora não tenha sido observada interação química entre os componentes (PEDOT e SiO_2 NP), a nanopartícula interage com a cadeia polimérica proporcionando um efeito estérico que diminui a conjugação, diminuindo a condutividade. Mas compósito apresentou bom comportamento eletrocrômico, com contrastes ópticos por volta de 38%, rápidos tempos de resposta, melhorando com a maior concentração de SiO_2 NP (de 1,3 a 0,9 s) (Lee, 2011).

Uma alternativa de síntese de nanocompósitos de polímeros condutores com nanopartículas de ouro e prata é a síntese química destes polímeros usando como agente oxidante o próprio sal de ouro ou de prata que reduz formando a nanopartícula (Kumar, 2007). Sabe-se que monômeros como o tiofeno, pirrol, anilina e 3,4-etilenodioxitiofeno podem ser polimerizadas com sal de ouro ou de prata, exibindo boa condutividade, excelentes propriedades catalíticas e interessantes características ópticas, discutidas a seguir (Ventosa, 2012).

Ventosa e colaboradores sintetizaram um nanocompósito de PEDOT e nanopartícula de ouro através de uma síntese "*one pot*", usando uma solução de EDOT e $HAuCl_4$ em diferentes concentrações. Onde o monômero EDOT é oxidado pelo $HAuCl_4$ para formar o polímero PEDOT e o $HAuCl_4$ é reduzido pelo monômero formando a nanopartícula. A síntese foi acompanhada por espectroscopia de UV-vis onde foi possível observar a formação de oligômeros que pode ser controlada pelas concentrações de reagentes na solução e a proporção entre os dois reagentes. O tamanho da nanopartícula formada foi controlado pela concentração de reagentes, quanto menos concentrada a solução, menor as nanopartículas. Experimentos de espectroeletroquímica apresentaram-se similares a um filme só de PEDOT eletropolimerizado, não há indícios de ressonância de plasmon e confirmam a estabilidade do filme em solução aquosa por 15 ciclos redox (Ventosa, 2012) (Figura 12).

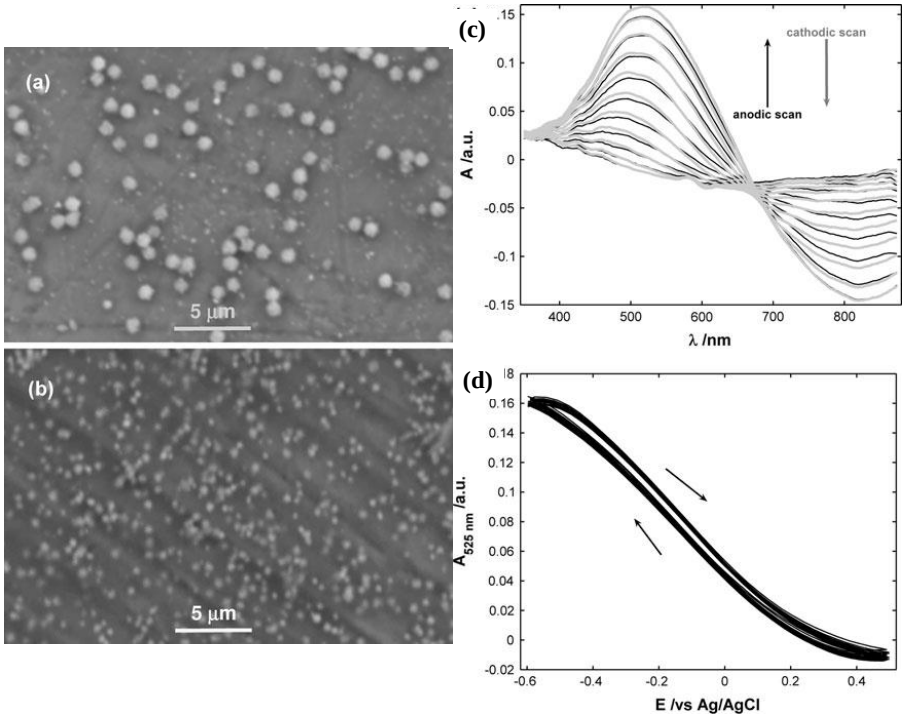


Figura 12: Imagens de MEV dos filmes depositados em substrato girante ("spin coating") de compósitos de PEDOT/AuNP obtidos nas concentrações de reagentes de **(a)** 3,0 10^{-3} mol/L $HAuCl_4$ e 7,5 10^{-3} mol/L EDOT; **(b)** 1,5 10^{-3} M HAuCl4 e 3,75 10^{-3} mol/L EDOT. **(c)** mudanças espectrais durante os ciclos de potencial; **(d)** absorção em 525 nm durante a voltametria cíclica, na velocidade de varredura de 0,015 V/s, em solução de $LiClO_4$ a 0,2 mol/L, $E_{inicial}$= 0,5 V e E_{final}= - 0,6 V. Figura retirada da referência (Ventosa, 2012) com autorização, direitos autorais de 2012, Springer.

É possível de se obter partículas em escala nanométrica, usando um estabilizante durante a esta mesma síntese de nanocompósito (PEDOT/AuNP) (Kumar, 2007). Kumar e colaboradores estudaram a síntese de um nanocompósito através de uma única reação e o efeito de vários estabilizantes, melhores resultados foram obtidos para o PSS como estabilizante. Foi possível observar, através de espectro de UV-vis, a banda referente à ressonância plasmon (~ 500 nm) devido à presença nanopartículas menores que 10 nm. O compósito apresentou excelentes propriedades catalíticas na redução do nitrofenol (Kumar, 2007), porém não foi realizado nenhum estudo para avaliar as propriedades eletrocrômicas do material.

Um nanocompósito contendo nanopartícula de ouro e PEDOT é um material com propriedades físicas únicas, com um potencial tecnológico muito grande, com base nisso, foram investigados, neste trabalho sua síntese e suas propriedades.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o estudo da síntese química do PEDOT, com o intuito de se produzir PEDOT em diferentes arquiteturas visando à aplicação em: A) Engenharia de tecidos, preparando um polímero condutor com melhores propriedades de degradação; e B) como um dispositivo óptico, preparando um nanocompósito de nanopartícula de ouro e PEDOT:PSS.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes e solventes utilizados

Solventes: Tolueno, acetonitrila, dimetilformamida e CH_2Cl_2 foram secos sob refluxo com CaH_2 e destilados antes do uso. Tetrahidrofurano foi tratado com hidreto de cálcio, destilado, depois com sódio metálico e benzofenona, destilado imediatamente antes do uso. 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) (Aldrich) foi destilado a vácuo antes do uso.

O NBS (N-Bromosucinamida) (Aldrich) foi recristalizado antes do uso, da seguinte forma, dissolvido em água com algumas gotas de ácido acético glacial, a mistura foi aquecida em banho-maria até completa dissolução do sal, seguida de cristalização em um banho de gelo. O lactídeo (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona) da Aldrich foi recristalizado 3 vezes com acetato de etila antes do uso. O Cloreto de cobre II ($CuCl_2$) (Aldrich) foi seco mantendo o $CuCl_2.2H_2O$ por um dia em estufa a 100 °C. Butil lítio (BuLi) (solução 1,6 mol/L em hexano) (Aldrich), Cloreto de trimetilestanho ($SnMe_3Cl$) (Aldrich), $Fe(accac)_3$ (Aldrich), Nitrato de Ferro ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$), Cloreto de sódio (NaCl) (Aldrich), persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) (Aldrich), ácido acético glacial (synth), poli estirenosulfonato de sódio (NaPSS) M_w ~70.000 (Aldrich), cloreto de polidialilmetilamonio (PDDA) M_w de 100.000 a 200.000, solução aquosa em 20% (Aldrich), ácido poli(láctico-co-glicólico) (50:50) M_w 30.000 a 60.000 (Aldrich), cloreto de glicidil trimetilamônio (Aldrich), quitosana 90% desacetilada de baixa massa molecular (Aldrich), Octanoato de estanho ($Sn(Oct)_2$) 95% (Aldrich), hidroximetil 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT-OH) (Aldrich), foram usados sem purificação.

As soluções aquosas foram preparadas usando água deionizada, purificada pelo UHQ Elga System, apresentando condutividade de 18 MΩ.

Os eletrodos de ITO (ITO (R = 20 Ω cm^2, Delta Technologies).) foram sonificados em acetona, depois em água destilada.

Eletrodo de carbono vítreo com área geométrica de 0,07 cm^2.

3.2. Métodos eletroquímicos

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados no potenciostato/galvanostato Ecochimie AutoLAB (PGSTAT 30), usando eletrodo de platina como contra eletrodo e Ag/AgCl em solução de KCl 3 mol/L ou um fio de prata, como eletrodo de referência. E de cronoamperometria foram realizados no potenciostato/galvanostato Ecochimie AutoLAB (PGSTAT 30), usando eletrodo de platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/AgCl em solução de KCl 3 mol/L como eletrodo de referência, em solução 0,1 mol/L de NaCl, aplicando-se o potenciais de - 0,6 e 1,2 V (*vs* Ag/AgCl, 3 mol/L).

As medidas de transmitância foram efetuadas simultaneamente com as medidas eletroquímicas usando uma fonte de luz de estado sólido (WPI, Inc). Cabos plásticos de fibra óptica de 1 mm de diâmetro foram usados no transporte da luz da cela a um amplificador fotodiodo PDA 1 (WPI, Inc), arquitetado para a detecção de baixos níveis de luz com uma corrente de resolução tipicamente de 1 pA. A saída do sinal do PDA 1 foi distribuída à entrada analógica do potenciostato, obtendo-se assim as medidas “in situ” corrente / transmitância com o potencial aplicado.

3.3. Medidas de Microbalança de Cristal de Quartzo

Para as medidas na microbalança de cristal de quartzo foi utilizado um frequencímetro HP-5370B Universal Time Counter. A equação de Sauerbrey ($\Delta f = - K \Delta m$, sendo que $K= \{(2f_0^2)/[A(\mu_q \rho_q)^{1/2}]\}$ foi usada para relacionar as variações de frequência (em Hz) com valores de massa por unidade de área (g cm^{-2}), para as condições utilizadas K= 6,45 x 10^{-7} Hz g^{-1} cm^2. Ou utilizando o instrumento QCM-D de Q-Sense (Götebor, Sweden), cristal de quartzo AT-cut

(frequência fundamental de 4.95 MHz) coberto com uma camada fina de 100 nm de ouro (QSX301) de Q-Sense. Sensibilidade de 17,7 ng cm^{-2} Hz^{-1}. Software Q-Soft para medidas e Q-Tools para análises.

3.4. Métodos espectroscópicos

3.4.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^{1}H) e de carbono (RMN de ^{13}C) forma obtidos nos aparelhos Inova 300, Bruker 500 e os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) tendo como referência interna o clorofórmio deuterado ou o trimetilsilano (7.26 ou 0.0 ppm, respectivamente) para o RMN de ^{1}H e (77.0 para o clorofórmio deuterado) para RMN de ^{13}C. A multiplicidade das bandas de absorção dos hidrogênios nos espectros de RMN de ^{1}H foram indicadas segundo a convenção: s (singleto), sl (singleto largo), d (dubleto), dl (dubleto largo) e m (multipleto). Os dados espectroscópicos referentes aos espectros de RMN de ^{1}H estão organizados segundo a convenção δ deslocamento químico (multiplicidade, número de hidrogênios, constante de acoplamento em Hz).

3.4.2. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram realizados utilizando pastilhas de KBr no equipamento Bomem MB100.

3.4.3. Espectroscopia de absorção no Ultravioleta- Visível

As análises de espectroscopia de UV-vis foi realizada no HP8453 Diode Array Spectrophotometer.

Os copolímeros PEDOT-co-PDLA e o polímero edot-PDLA foram solubilizados em $CHCl_3$ na proporção de 1 g/mL, colocados em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm e analisadas a absorbância na região do espectro eletromagnético de 200 à 1000 nm.

3.4.4. Espectroscopia de Raio X

O ensaio de difração de Raio-X foi realizado utilizando o difratômetro Rigaku com fonte de radiação Cu Kα (1,54Å), voltagem de 40 kV e corrente 100 A.

3.5. Análises Térmicas

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento DSC Q10 V9.9 Build 303, em atmosfera controlada de N_2, segundo o programa: primeiro aquecimento temperatura inicial -50°C até 180°C em taxa de 10 °C/min; resfriamento até -50 °C em taxa de 10 °C/min; aquecimento até 180 °C em 10 °C/min, foram analisados o segundo aquecimento.

Análise termogravimétricas (TGA) no 2950 TGA HR V5.4ª em atmosfera controlada de N_2 as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 400 °C na taxa de 5 °C/min sob fluxo de N_2 em 20 mL/min.

3.6. Microscopia

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas microscópio Jeol JSM-7401F. Microscopia de Força Atômica no microscópio PicoSPM-LE Molecular Imaging, modo contato intermitente.

O tamanho e a distribuição especial das nanopartículas de PEDOT:PSS:AuNP foram investigados pela aquisição em campo claro (BF) e *campo escuro* anular em *alto ângulo* (HAADF) de imagens de microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM) com o microscópio JEOL JEM 2100 F operando a 200 kV. As amostras foram preparadas pela deposição seguida de evaporação do solvente das disperses aquosa sobre filmes finos de carbono depositados sobre grades de cobre e secas a temperatura ambiente.

O diâmetro médio das nanopartículas de ouro foi determinado através das imagens de HAADF usando o software Image-Pro Plus 6.0. Ao menos 370 nanopartículas foram medidas para construção do histograma.

Os mapas composicionais dos nanocompósitos PEDOT:PSS:AuNP foram realizados por espectroscopia de dispersão de energia de raio-X com o Digital Micrograph 1.8 system (Gatan Inc.) controlando um XEDS Thermo-Noran.

As imagens espectrais foram adquiridas na resolução de 22 x 59 com tempo de aquisição de 1 s/pixel, usando o microscópio JEM 2100F no modo STEM.

3.7. Medidas de Ângulo de contato

Os experimentos de ângulo de contato foram realizados no equipamento GBX Instrumentation Scientifique acoplado a uma câmera Nikon PixeLink. As imagens obtidas foram gerenciadas pelo software VisionDrop 1.02.01.01GB e PixeLINK Capture OEM 7.12. O ângulo de contato foi medido com o auxílio do software "Corel Draw". As medidas foram realizadas, pelo menos, em triplicata, usando gotas de água deionizada.

Foram preparados filmes dos polímeros para este experimento da seguinte maneira, os polímeros foram solubilizados em CH_2Cl_2 na concentração de 10 g/L e depositados sobre o vidro previamente tratado, secando-se na temperatura ambiente.

O tratamento vidro utilizado consistiu deixá-los em solução de NH_3, H_2O_2 e água deionizada na proporção de 1:1:5, por 30 minutos a 70 ºC.

Uma gota de água deionizada foi aplicada sobre o filme e foi medido o ângulo de avanço da interface líquido-sólido. Como ilustrado na figura abaixo (Figura 13).

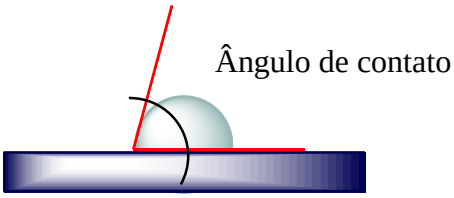
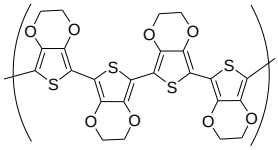


Figura 13: Ilustração do ângulo da forma em que se foi medido o ângulo de contato.

3.8. Procedimentos Experimentais

3.8.1. Síntese química do PEDOT (polimerização oxidativa)

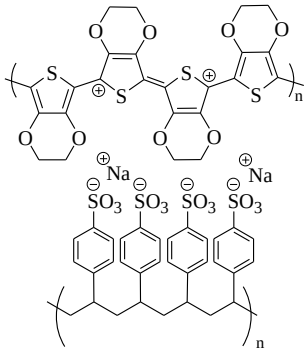


Em um balão contendo 25 mL de solução de ácido acético 0,52 mol/L foi adicionado, gota a gota, 0,2 mL do EDOT (0,41 mmol). Em seguida, adicionou-se uma solução de 1g de $(NH_4)_2S_2O_8$ (persulfato de amônio) e a reação foi mantida sob agitação na temperatura ambiente por 44 horas. O sólido preto formado foi filtrado em funil de Bücher, lavado com água deionizada e foi secado por 2 dias em estufa à vácuo.

Caracterização:

IV (KBr) ν (cm^{-1}) 1632, 1522, 1475, 1394, 1358, 1203, 1144, 1085, 1051, 980, 920, 837, 689, 615, 572, 521, 434.

3.8.2. Preparação do PEDOT:PSS



A uma solução contendo 0,05 mL (0,5 mmol) de EDOT em 14 mL de água adicionou-se 2,92 g (5%) de poli(estirenosulfonato) de sódio (NaPSS) e 160 mg (0,7 mmol) de persulfato de amônia ($(NH_4)_2S_2O_8$). A reação foi mantida sob agitação na temperatura ambiente por 24 horas. Após este período, a suspensão coloidal obtida foi transferida para um frasco, vedada e estocada em geladeira.

Caracterização:

IV (KBr) ν (cm^{-1}) 3456, 3221, 1641, 1533, 1400, 1190, 1126, 1203, 1034, 1009, 983, 935, 835, 773, 677, 615, 577, 428.

O experimento de voltametria cíclica foi realizado utilizando como eletrodo de referência um fio de prata, o de trabalho um disco de platina de área geométrica de 0,02 cm^2 com o filme depositado e uma placa de platina como contra eletrodo, em solução 0,1M de $LiClO_4$ em acetonitrila seca. O filme foi obtido diluindo-se 10 vezes a suspensão coloidal, depositando esta suspensão sobre o eletrodo de platina. A secagem ocorreu em 2 dias em uma caixa de isopor com um béquer com água, para controle de umidade.

MEV: O filme foi obtido da mesma forma do que para voltametria sobre uma placa de ouro.

3.8.3. Preparação do filme de PEDOT:PSS por LBL

Os substratos de ITO foram preparados da seguinte maneira, a área do eletrodo foi isolada com esmalte e foi usada uma fita de cobre para melhorar o contado do eletrodo. Para formação das bicamadas, o substrato de ITO foi mergulhado em uma solução de PDDA por 5 minutos, em seguida, em uma solução de água deionizada por 3 minutos. Secado por 10 minutos na temperatura ambiente ou com fluxo de N_2[2]. Depois mergulhou-o na suspensão de PEDOT:PSS, que foi filtrada previamente em filtro de 0,2 μm, por 5 minutos e por mais 3 minutos em água deionizada terminando a primeira bicamada. As outras bicamadas foram produzidas da mesma forma.

3.8.4. Preparação da blenda I - PEDOT:PSS:PLGA (8%:13%:79%)

0,049 g de PLGA foram diluídas em 1 mL de DMF e mantida sob agitação e refluxo por 12 horas, paralelamente foi diluído 1 mL da suspensão de

[2]. A princípio utilizou-se o fluxo de nitrogênio por 2 minutos, porém esse procedimento estava retirando o filme depositado sobre o ITO, sendo substituído pela secagem do substrato sem nitrogênio por um período maior.

PEDOT:PSS em 1 mL de DMF, mantendo-se sob refluxo e agitação por 12 horas. Após esse período, foi transferida a solução de PEDOT:PSS à solução de PLGA, mantendo-se sob agitação em refluxo por 4 horas aproximadamente. Após esse período a solução obtida foi estocada em geladeira (~5 ^{o}C).

Caracterização:

VC: O filme foi obtido pingando-se a solução sobre o eletrodo de platina e secando-o em atmosfera controlada, ou seja, em uma caixa de isopor contendo um béquer com água e outro com DMF. Este foi seco em 72 horas.

MEV: O filme foi obtido da mesma forma de que para voltametria, sobre uma placa de ouro.

3.8.5. Preparação da blenda II - PEDOT:PSS:PLGA (10%:23%:67%)

A blenda II foi preparada analogamente à blenda I, utilizando 1,5 mL de suspensão de PEDOT:PSS em 1,5 mL de DMF. Os filmes para a caracterização foram obtidos da mesma maneira.

3.8.6. Preparação das fibras poliméricas por eletrofiação

O aparato utilizado na eletrofiação é composto por uma fonte de alta voltagem (Glassman High Voltage, Inc. Series EH high-voltage), uma bomba de infusão (Cole Parmer, Hz 50/60) conectados a uma seringa com agulha metálica de 0,84 mm de diâmertro, por onde a solução polimérica é ejetada e uma placa metálica onde as fibras foram recolhidas. Foram usadas soluções de polímeros em $CHCl_3$ a 40% (m/v), utilizando um fluxo ajustado para 4 mL/h, aplicando um potencial de 25 kV, a distância entre a seringa em que foi ejetado o material e a placa de coleta do material foi de 18 cm (Figura 14).

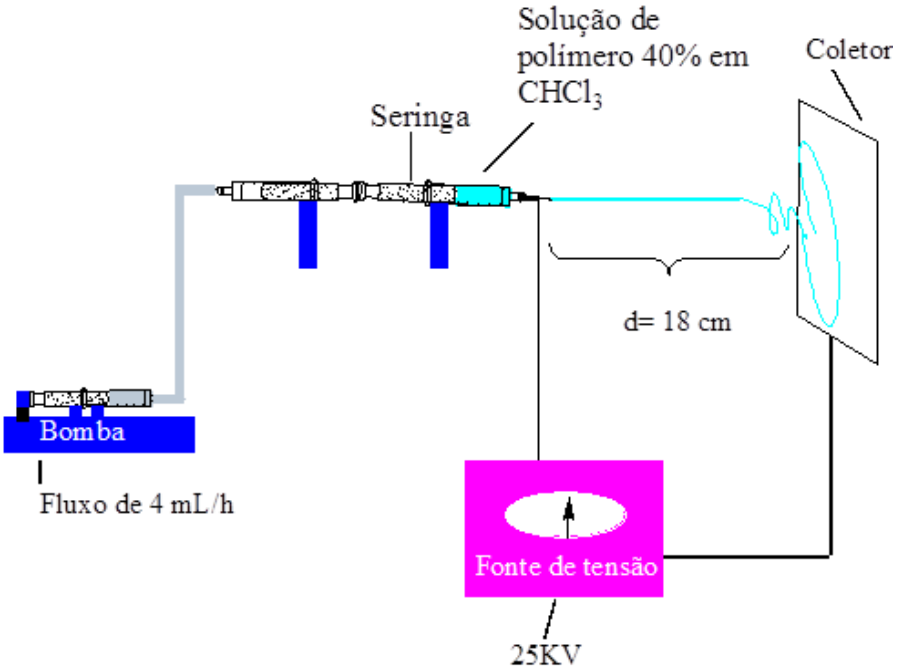


Figura 14: Arranjo experimental de eletrofiação utilizado na preparação das fibras poliméricas

3.8.7. Testes de solubilidade

Para os testes de solubilidade, 0,1 g foram adicionados em 10 mL de solvente, a solubilidade foi observada visualmente através da não turbidez da amostra e da ausência de partículas de polímeros na solução. O material foi mantido em refluxo por 24 horas, ou até se apresentarem solúveis através dos critérios já citados.

3.8.8. Teste de degradação hidrolítica

Nos testes de degradação (hidrólise básica) dos filmes poliméricos, 1 mL de uma solução do polímero em CH_2Cl_2 a 5% (m/m) foi depositado sobre um frasco de vidro de massa conhecida, os frascos contendo os filmes poliméricos foram mantidos a temperatura ambiente por 24 horas e mais 24 horas sob vácuo para secagem do filme. Após a secagem, os mesmos foram pesados para averiguar a massa do filme. Foram adicionados aos frascos 5 mL de solução tampão PBS (0,1 mol/L) em pH 7,4.

Os frascos foram vedados e mantidos na temperatura de 37 °C por vários dias. Para medida da perda de massa, a solução de PBS (0,1 mol/L) foi

desprezada, os filmes foram lavados com água destilada e secos por 2 dias sob vácuo na temperatura ambiente e, então, pesados.

3.8.9. Teste de viabilidade celular

Os polímeros foram dissolvidos em $CHCl_3$ na concentração de 10% (m/v) depois foram depositados sobre uma placa de nylon 6, formando um filme fino. O filme foi mantido na temperatura ambiente por 30 minutos, aproximadamente, para evaporação do solvente e, após esse período, levado a 45 ºC sob vácuo, por 20 minutos.

Após a secagem, o filme pode ser retirado da placa de nylon-6, foram cortados em discos de 1,5 cm de diâmetro, os quais foram mantidos sob vácuo por 24 horas, depois expostos à luz UV por 15 minutos para esterilização. Os mesmos foram colocados em placas especiais para cultura de células (Figura 15).

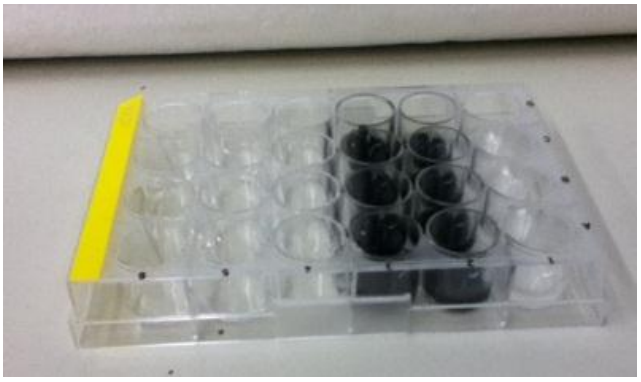


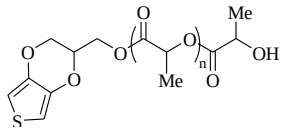
Figura 15: Imagem obtida de câmera digital de placas utilizadas nos testes de viabilidade celular.

O meio de cultura utilizado foi DMEN (Dulbecco's modified Eagle's) suplementado com 10% de soro de bezerro (CS), 1 % de antibiótico (penicilina 10.000 U/mL /estreptomicina 10.000 μg/mL) e 0,1 % de antifúngico (anfotericina 50 mg/mL), foi adicionado meio de cultura nas amostras e estas foram incubadas em estufa a 37 °C sob atmosfera de CO_2 5%. A suspensão de células em DMEM foi preparada (com células tripsinizadas previamente) na concentração de 25.000 células/mL e foram adicionadas alíquotas de 2 x 10^4 células em cada amostra. Depois dos tempos de incubação de 1, 5, 7 e 10 dias o

sobrenadante foi removido. Para o teste de MTT, o meio de cultura de célula foi lavado três vezes com solução tampão PBS e removido para um novo frasco. Foram adicionados 160 μL de DMEM (sem soro de bezerro) mais 40 μL de solução aquosa em 5 mg/mL de brometo 3-(4,5- dimetiltiazol-2-il)-difeniltetrazolio (MTT). Depois de 3 horas, a solução foi removida e 200 μL de dimetil sulfóxido (DMSO) foi adicionado, mantendo-se sob agitação por 20 minutos, após este período, alíquotas de 200 μL foram retiradas para medidas de absorbância.

As células utilizadas para esses testes foram os fibroblastos da linhagem NIH3T3 de camundongos, obtidos no banco de células da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

3.8.10. Preparação do edot-poli D, L lactídeo

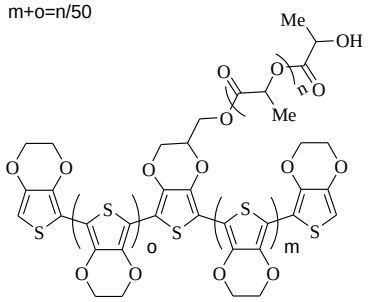


Em um balão contendo 2,76 g do 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona em 7mL de tolueno seco, adicionou-se 0,01g do EDOT-OH e 0,016 mL do catalisador octanoato de estanho. A reação foi mantida por 24 horas sob aquecimento de 110 °C. O produto final foi cristalizado com solução de hexano/ metanol 80%, filtrado e seco em 40 °C por dois dias sob vácuo.

Caracterização:

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 5.15 (m, 1H, poli-CH), 1.56 (m, 3H, poli-CH_3); ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 169.4 (poli-CO-), 69.2 (poli CH), 16.6 (poli CH_3); IV (KBr) ν (cm^{-1}) 3472, 2996, 2942, 1756, 1630, 1459, 1385,1368, 1322, 1273, 1191, 1133, 1083, 1043, 956, 866, 755, 701. UV-vis (sol. 0.02g/L em $CHCl_3$) λ (nm): 241, 258.

3.8.11. Preparação do copolímero poli (3,4- etileno dioxitiofeno)- co- poli D, L lactídeo (PEDOT-co-PDLLA) 1:50

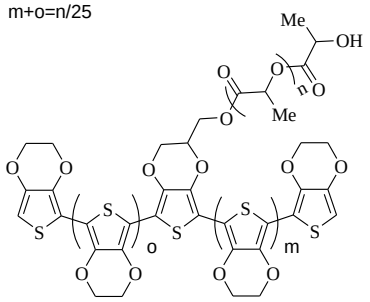


(Procedimento representativo **I**): 2,5 g de edot-PDLLA foi dissolvido em 17,5 mL de acetonitrila seca, para garantir a completa dissolução, a solução foi mantida sob aquecimento por 30 °C e agitação por 2 horas. Após este período foi adicionado 0,05 g (0,35 mmol) de EDOT e 0,1 g (0,8 mmol) de $FeCl_3$ ou 0,18 g (0,8 mmol) $NH_4S_2O_8$, a reação foi mantida sob agitação na temperatura de 30 °C por 24 horas.

Caracterização:

^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 6.32 (s, 1H, CH), 5.25-5.13 (m, 1H, poli-CH), 4,27(m, 2H, EDOT-OH, CH_2), 4.20 (m, 2H, CH_2) 1.60-1.54(m, 3H, CH_3); ^{13}C RMN (125.79 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 169.1 (poli-CO-), 99.6 (C-tiofeno), 69.0 (poli CH), 64.7 (CH_2 EDOT), 16.6 (poli CH_3); IV (KBr) ν (cm^{-1}) 3468, 3543, 2997, 2946, 1753, 1628, 1456, 1386, 1365, 1274, 1188, 1131, 1080, 1043, 957, 896, 865, 757, 707. UV-vis (sol. 0.02g/L em $CHCl_3$) λ (nm): 243, 259.

3.8.12. Preparação do copolímero poli (3,4- etileno dioxitiofeno)- co- poli D, L lactídeo (PEDOT-co-PDLLA) 1:25

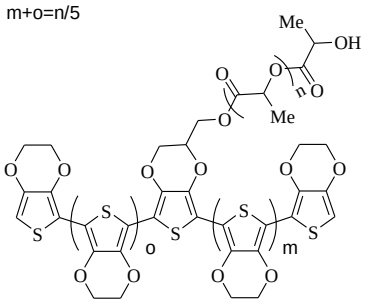


Procedimento representativo **I**, utilizando 2,5 g de PLLA, 17,5 mL de ACN, 0,1g (0,7 mmol) de PEDOT e 0,32g (1,4 mmol) de $NH_4S_2O_8$.

Caracterização:

^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 6.32 (s, 1H, CH), 5.26-5.13 (m, 1H, poli-CH), 4,27(m, 2H, EDOT-OH, CH_2), 4.20 (m, 2H, CH_2) 1.60-1.55(m, 3H, CH_3); ^{13}C RMN (125.79 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 169.1 (poli-CO-), 99.6 (C-tiofeno), 69.0 (poli CH), 66.6 (CH_2 EDOT-OH), 64.7 (CH_2 EDOT), 16.6 (poli CH_3); IV (KBr) ν (cm^{-1}) 3508, 3433, 2999, 2945, 2886, 1753, 1633, 1491, 1458, 1397, 1367, 1274, 1190, 1138, 1083, 1044, 952, 893, 752, 693. UV-vis (sol. 0.02g/L em $CHCl_3$) λ (nm): 243, 259, 700.

3.8.13. Preparação do copolímero poli (3,4- etileno dioxitiofeno)- co- poli D, L lactídeo (PEDOT-co-PDLLA) 1:05



Procedimento representativo **III**, utilizando 2,5 g de PLLA, 17,5 mL de ACN, 0,5 g (3,5 mmol) de PEDOT e 1,6 g (7 mmol) de $NH_4S_2O_8$.

Caracterização:

^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 6.32 (s, 1H, CH), 5.24-5.14 (m, 1H, poli-CH), 4,27(m, 2H, EDOT-OH, CH_2), 4.20 (m, 2H, CH_2), 1.60-1.55(m, 3H, CH_3); ^{13}C RMN (125.79 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 169.1 (poli-CO-), 99.6 (C-tiofeno), 69.0 (poli CH), 66.6 (CH_2 EDOT-OH), 64.7 (CH_2 EDOT), 16.6 (poli CH_3); IV (KBr) ν (cm^{-1}) 3430, 3006, 1752, 1639, 1543, 1454, 1403, 1325, 1221, 1199, 1128, 1068, 1056, 1033, 999, 962, 879, 747,685. UV-vis (sol. 0.02g/L em $CHCl_3$) λ (nm): 247, 261, 373, 700.

3.8.14. Preparação do nanocompósito de PEDOT:PSS:AuNP

Em 10 mL de uma solução de 0,01% NaPSS em água, foi adicionado 10 μL de EDOT, a solução foi mantida sob agitação na temperatura ambiente por 5 minutos, até uma melhor dispersão do EDOT na solução. Após este período adicionou-se, lentamente, 250 μL da solução 1 mmol/L de $HAuCl_4$ em água. O progresso da reação foi observado por espectroscopia na região do visível. A agitação foi mantida na temperatura ambiente sob agitação por 24 horas.

Fabricação do filme:

A deposição eletroforética (EPD) foi realizada sobre a solução coloidal, onde dois ITOs foram paralelamente dispostos na distância de 1 cm, aplicando um potencial fixo de 1,15 V, obtendo assim um campo elétrico de 1,15 V/cm. Para deposição eletroforética, foi usado o potenciostato PAR 362 (Vidotti, 2009).

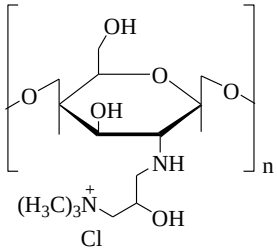
A deposição eletrostática (Layer-by-Layer) foi realizada utilizando o substrato de ITO depositado sobre vidro, o qual foi mergulhado em uma solução de policátion por 10 minutos, em seguida, mergulhou-se 4 vezes em água deionizada. Depois mergulhou o mesmo na dispersão coloidal de AuNP:PEDOT:PSS por 5 minutos e por 4 vezes em água deionizada terminando a primeira bicamada. As outras bicamadas foram produzidas repetindo este procedimento. O crescimento do filme foi acompanhado por espectroscopia de UV-vis e microbalança de cristal de quartzo.

Para a obtenção dos das nanopartículas em pó, a solução coloidal obtida foi centrifugada (Minicentrífuga Eppendorf, 13400 rpm) durante 30 minutos, após esse tempo, o sobrenadante foi retirado, restando assim o sólido, posteriormente lavado com água deionizada e novamente centrifugado por mais 30 minutos e finalmente seco a temperatura ambiente por no mínimo 12 horas. Este material obtido foi submetido à espectroscopia de Raman. UV-vis: o branco utilizado foi o substrato de ITO sem o filme, foi realizada uma varredura de 300 a 800 nm.

Caracterização:

VC (voltametria cíclica): foi realizada em solução de KCl 0,1 mol/L, eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl 3 mol/L, contra eletrodo de platina e de trabalho o substrato preparado pela técnica. Foi realizada uma varredura de potencial de – 0,2 a 0,7 V (vs Ag/AgCl 3 mol/L) na velocidade de 10 mV/s.

3.8.15. Preparação da quitosana modificada



Em um balão de 50 mL, 0,5 g de quitosana foi dispersa em água destilada, então, sob agitação, foi adicionado 2,7 g de cloreto de glicidil trimetilamônio. A reação foi levada a 60 °C e permaneceu a esta temperatura, sob agitação por 18 horas, até a completa solubilização da quitosana em água, foi adicionado 300 mL de acetona e o precipitado foi filtrado e seco em dessecador à temperatura ambiente por 12 horas.

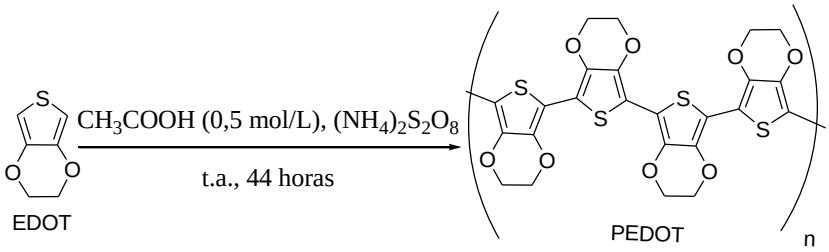
Caracterização: IV (KBr) ν (cm^{-1}):3440, 2929, 2872, 2123, 1663, 1560, 1488, 1424, 1374, 1307, 153, 1108, 1072, 1032, 965, 911, 718, 621.

4. Resultados e Discussão

4.1. Síntese química do PEDOT (poli-3,4-etilenodioxitiofeno)

Este trabalho foi iniciado com estudos envolvendo a síntese química do PEDOT (poli-3,4-etilenodioxitiofeno) a partir da oxidação do monômero, EDOT (3,4-etilenodioxitiofeno), em condições reacionais ambientalmente amigáveis, ou seja, sem solventes orgânicos tóxicos. Sabe-se que o dopante, as condições reacionais, como solvente, temperatura e agitação possuem grande influência na condutividade e na morfologia do produto formado.

A reação de oxi-redução entre 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) e $(NH_4)_2S_2O_8$ conduziu ao polímero poli-3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT) como um sólido preto (Wu, 2007) (Esquema 3).



Esquema 3: Síntese química oxidativa do polímero PEDOT.

O produto obtido foi um caracterizado por espectroscopia de infravermelho e por microscopia eletrônica de varredura.

4.1.1. Morfologia

Através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível avaliar a morfologia do filme obtido (Figura 16).

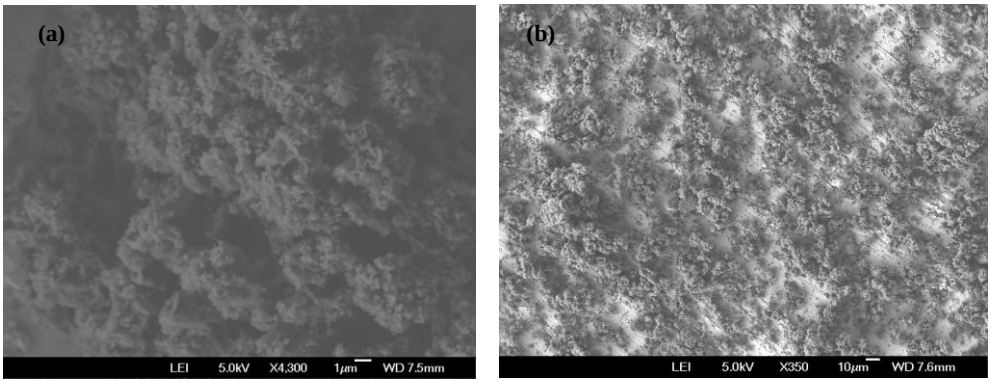


Figura 16: (a) e (b) Imagens de MEV do filme de PEDOT, em diferentes magnitudes.

As imagens de MEV mostram o polímero obtido em formas esféricas em escala micrométricas (Figura 16).

4.1.2. Espectroscopia de infravermelho

A caracterização estrutural do polímero foi obtida através da análise de espectroscopia de infravermelho.

No espectro de IV (Figura 17) não são observadas as bandas referentes às vibrações da ligação =C—H (~2800 cm^{-1}) presente no monômero (Kumar, 2007), evidenciando a formação do polímero. As bandas em 1522, 1394, 1358 cm^{-1} se referem ao estiramento das ligações C—C e C=C da estrutura quinoidal do anel tiofeno presente na estrutura do PEDOT, em 1200 e 1086 cm^{-1}, ao estiramento da ligação —C—O—C—. Em 980, 837, 686 cm^{-1} à ligação —C—S— (Kvarnström, 2000) (Salsamendi, 2008) (Lee, 2011) (Silverstein, 1998) (Figura 17).

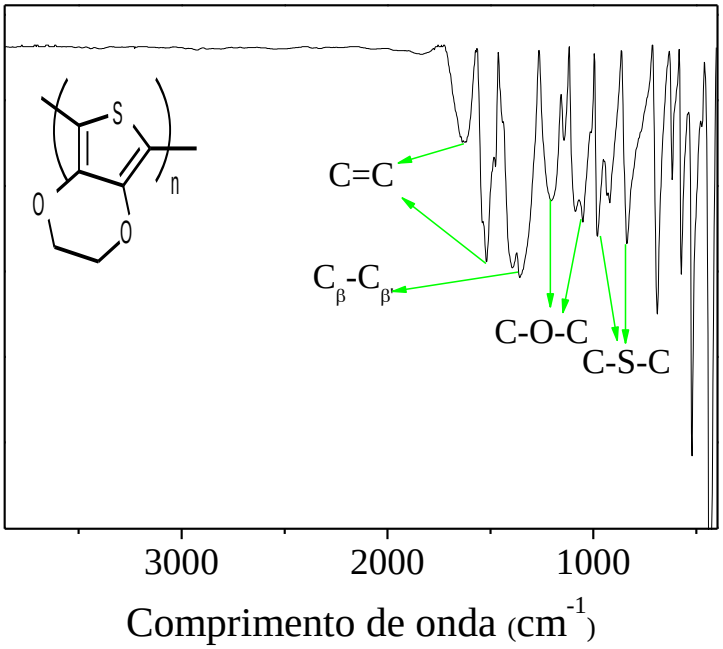


Figura 17: Espectro de IV do PEDOT.

4.1.3. Teste de solubilidade

Foram realizados testes de solubilidade com os solventes $CHCl_3$, THF, DMF. O polímero não apresentou solubilidade em nenhum solvente.

A falta de solubilidade e baixa capacidade de formação de filmes com características físicas e mecânicas adequadas prejudica a aplicação deste material. Maiores estudos devem ser realizados para encontrar um bom emprego do polímero microestruturado obtido.

Nesta etapa foi sintetizado o PEDOT, através da oxidação química, em condições brandas, meio aquoso e não tóxico, sem o uso de solventes orgânicos. O produto apresentou eletroatividade e morfologia em microestruturas, características que o tornam muito interessante (Figura 16).

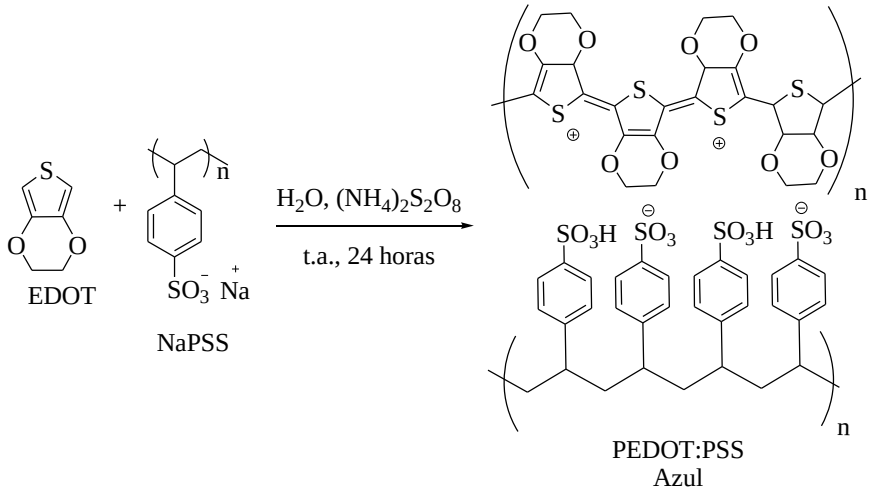
O uso do mesmo em engenharia de tecidos poderia proporcionar bons resultados, visto que o PEDOT é conhecido por ser biocompatível (Bendrea, 2011) e apresenta-se em microestruturas (Goldberg, 2007), porém a falta de solubilidade em água e de biodegradabilidade e seu tamanho maior do pode ser eliminado por vias urinárias, prejudica sua eficiência. Nanopartículas podem ser

eliminadas pelo organismo via renal (< 10 nm) ou hepática (<100 nm) (Tam, 2010). Esse polímero possui grande potencial para ser usado na preparação de compósitos, melhorando suas propriedades físicas e mecânicas.

4.2. Preparação do PEDOT:PSS

Visando uma melhor processabilidade do PEDOT, foi preparado o PEDOT:PSS. A preparação deste composto consistiu na síntese do polímero em solução aquosa, onde o polímero poli (estirenosulfonado) de sódio (NaPSS) é responsável pela dispersão do monômero EDOT em água e também por dopar o PEDOT já formado, dispersando as cadeias insolúveis de PEDOT em solução aquosa (Louwet, 2003).

Desta forma, a polimerização oxidativa do EDOT em solução aquosa na presença de perssulfato de sódio como oxidante, NaPSS como dopante e dispersante forneceu o PEDOT:PSS em solução aquosa azul (Esquema 4).



Esquema 4: Preparação do PEDOT:PSS.

4.2.1. Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica. Para obtenção de um filme de PEDOT:PSS sobre o eletrodo, 1 mL da suspensão obtida contendo PEDOT:PSS foi diluída em 1mL de água e depositado sobre o

eletrodo de platina. O filme secou, lentamente, durante 24 horas em umidade controlada. A voltametria cíclica foi realizada em solução de 0,1 mol/L de $LiClO_4$ em acetonitrila, utilizando um fio de prata como eletrodo de referência e o filme de PEDOT:PSS obtido sobre o eletrodo de platina como de trabalho (Figura 18).

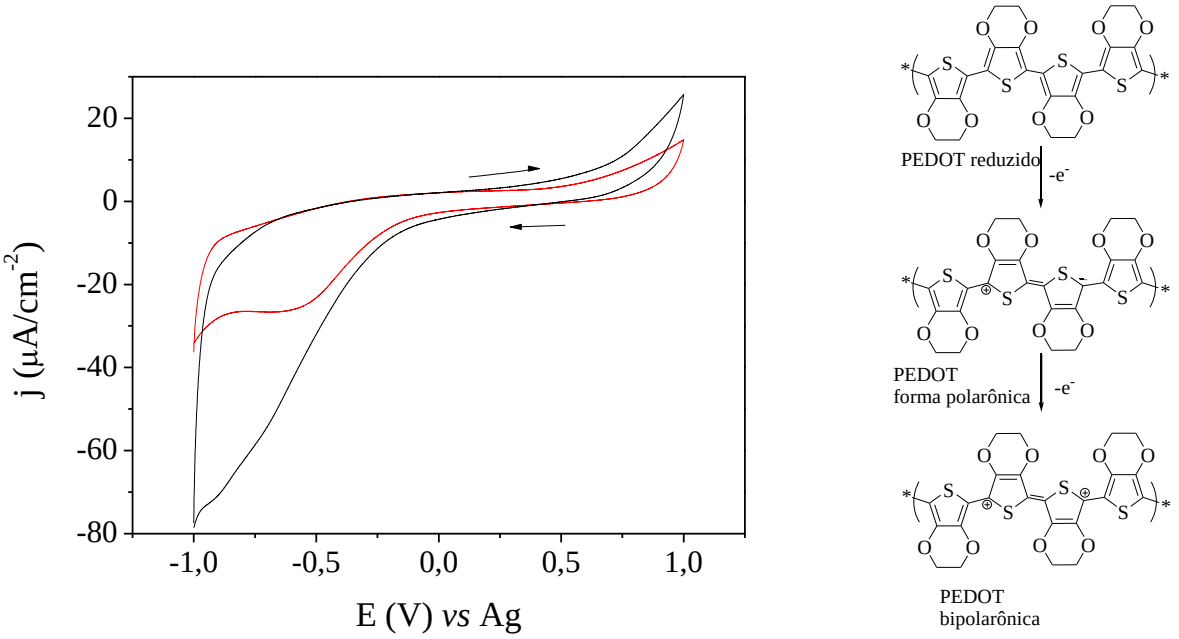


Figura 18: Voltametria cíclica do filme de PEDOT:PSS (—) e do mesmo eletrodo sem o filme (—), em solução de 0,1 mo/L de $LiClO_4$ em ACN na velocidade de varredura de 10 mV/s. Mecanismo de reação de oxido redução do PEDOT.

Foi observado que o filme apresenta um pico catódico em - 0.58 V *vs* Ag, referente a redução do polímero. O PEDOT no compósito PEDOT:PSS encontra-se no seu estado dopado, sendo o PSS, o dopante, estabilizando a carga positiva do PEDOT em seu estado oxidado. Durante a redução, há a entrada de cátions para estabilização de cargas do PEDOT:PSS (Bhandari, 2008) (Figura 18).

O material demonstrou eletroatividade, porém o filme depositado desta forma não foi estável durante muitos ciclos redox e não foi possível a caracterização eletroquímica em solução aquosa, pois o mesmo se desprendia do eletrodo.

4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho

A análise de espectroscopia de infravermelho foi realizada com o objetivo de caracterizar estruturalmente o PEDOT:PSS preparado.

A figura 19 apresenta o espectro de infravermelho do PEDOT:PSS e PEDOT, os quais foram colocados juntos para uma melhor comparação (Figura 19).

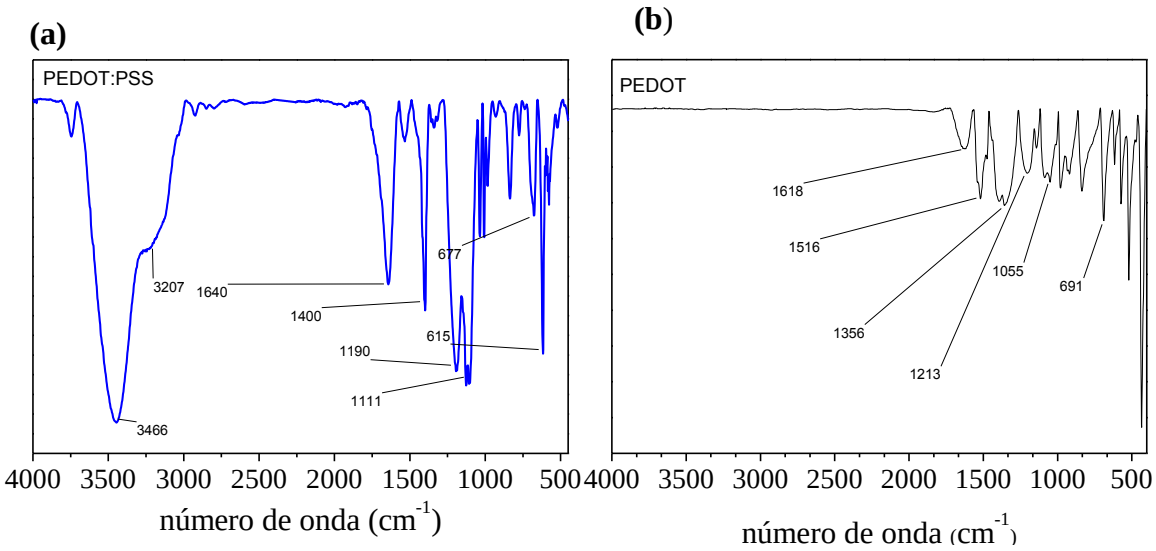


Figura 19: Espectro de infravermelho dos polímeros **(a)** PEDOT:PSS e **(b)** PEDOT.

As bandas em 1640, 1533, 1400 cm^{-1} são referentes às ligações C—C e C=C da estrutura quinoidal do tiofeno, em 1190 cm^{-1}, referentes ao estiramento da ligação —C—O—C— (Kvarnström, 2000) (Salsamendi, 2008), a banda em 3207 cm^{-1} são referentes à ligação CH aromático do PSS (Figura 19).

4.2.3. Morfologia

A morfologia do filme do PEDOT:PSS obtido foi caracterizada através de imagens de MEV, onde observou-se a formação de um filme uniforme (Figura 20).

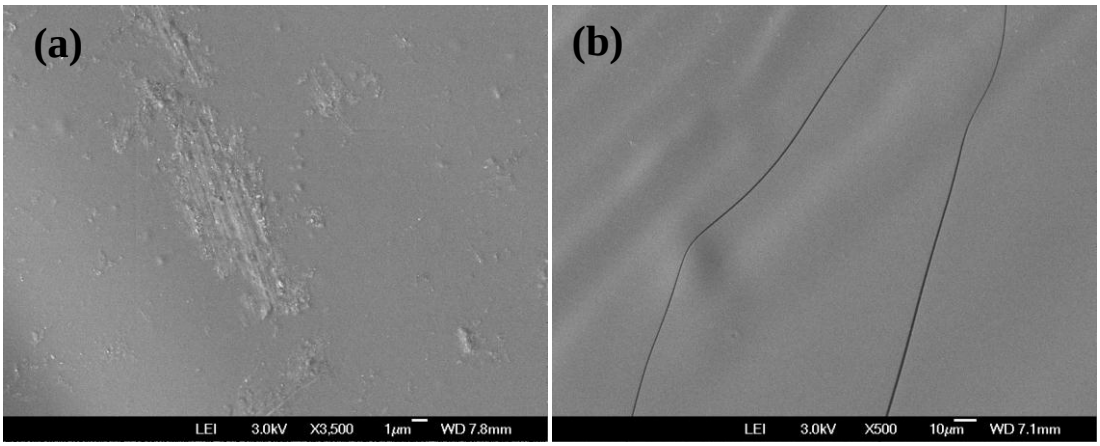


Figura 20: (a) e **(b)** Imagens de MEV do filme de PEDOT:PSS, em diferentes magnitudes

4.2.4. Preparação de um filme

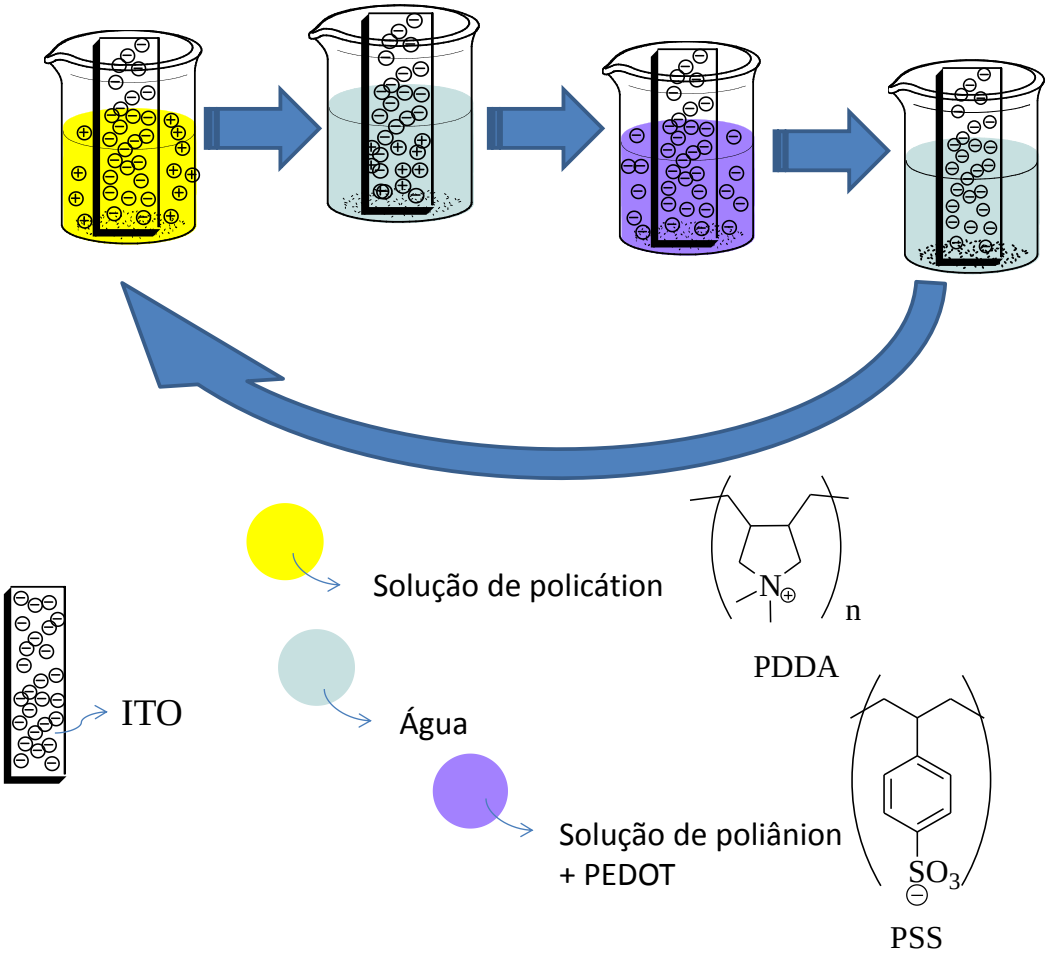
Visando uma possível aplicação deste material em engenharia de tecidos ou em um dispositivo eletrocrômico, foram realizados estudos com o objetivo da preparação de um filme nanoestruturado.

A técnica adotada para produção deste filme foi uma deposição eletrostática conhecida como "Layer-by-Layer", que permite a produção de um filme fino com múltiplas camadas e controle da espessura (Decher, 1997) (Massafera, 2011).

Esse tipo de deposição de filmes tornou-se muito popular por causa de sua versatilidade (Cini, 2010). Em materiais eletroativos, este método tem se mostrado bastante promissor (Crespilho, 2006), utilizado para várias aplicações tais como em sensores e biossensores (Ferreira, 2004) (Massafera, 2011), dispositivos eletrocrômicos (Jia, 2010) e eletrocatálise (Vidotti, 2008).

Primeiramente, o procedimento foi otimizado. A dispersão coloidal de PEDOT:PSS foi filtrada numa membrana de poros com diâmetro 0.20 μm, para controle do tamanho das partículas. Como policátion, foi utilizado cloreto de poli (dialildimetilamônio) (PDDA) em soluções aquosas nas concentrações de 0,5; 1; 2 e 4% (m/v) (Esquema 5).

O substrato utilizado foi ITO, o filme foi depositado mergulhando o substrato em solução de PDDA, depois, água deionizada, secando sob fluxo intenso de N_2, mergulhando-se na suspensão de PEDOT:PSS, seguida de lavagem com água deionizada e secagem sob fluxo intenso de N_2 (Esquema 4).



Esquema 5: Produção de um filme estruturado por LBL.

Foram formados filmes com duas bicamadas utilizando o PDDA em diferentes concentrações, a melhor condição foi encontrada através de voltametria cíclica, realizada em solução de 0,1 mol/L de NaCl, utilizando eletrodo de platina como auxiliar, de AgCl em solução 3 mol/L de Cl^- como referência e o ITO como de trabalho, em potencial de - 0.2 a 0.7 V (*vs* Ag/AgCl, Cl^- em 3 mol/L) na velocidade de varredura de 10 mV/s (Figura 21).

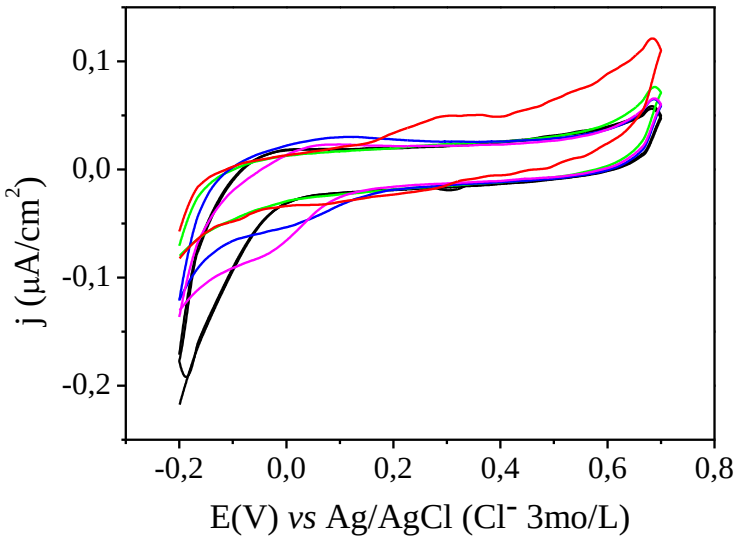


Figura 21: Voltametria cíclica do filme de PEDOT:PSS e PDDA depositado LbL por realizada em solução 0,1 mol/L de NaCl, em velocidade de varredura de 10 mV/s dos filmes (—) branco, de duas bicamadas em solução de PDDA nas concentrações de (—) 0,5 %; (—) 1 %; (—) 2 % e (—) 4% (m/v).

A solução de policátion foi de concentração de 0,5 % (m/v) de PDDA, devido à boa resposta eletroquímica apresentada (Figura 21) e a menor quantidade do polímero isolante, o PDDA.

Através da voltametria cíclica, constatou-se que a melhor resposta eletroquímica foi para o filme com 5 bicamadas, diminuindo a resposta eletroquímica com o aumento de bicamadas (Figura 22). Uma possível razão para este comportamento é o aumento de material isolante, em maior proporção do que de material eletroativo.

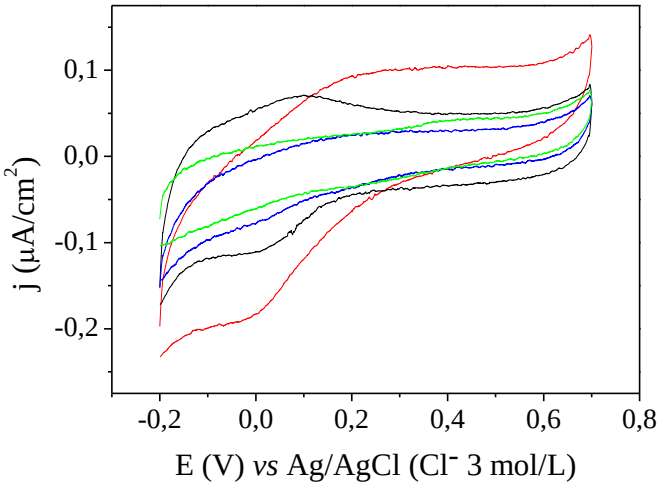


Figura 22: Voltametria cíclica do filme de PEDOT:PSS e PDDA depositado LbL realizada em solução 0,1 mol/L de NaCl, com velocidade de varredura de 10 mV/s do filme depositado por LBL em (—) 5 bicamadas; (—) 10 bicamadas; (—) 15 bicamadas e o (—) branco.

O mesmo experimento foi repetido utilizando-se solução com menor concentração de PDDA (o policátion), a 0,25% (m/v), melhorando-se a resposta eletroquímica (Figuras A1e A2).

A condição ótima para a produção do filme por LBL foi ajustando a concentração de policátion menor do que de poliânion, pois a quantidade de material eletroativo, o PEDOT, presente na solução de poliânion é 7 vezes menor do que de material isolante (PSS), foi utilizado PDDA em 20 mmol/L, concentração referente ao monômero, e de poliânion (PSS) em 100 mmol/L. O crescimento do filme foi analisado por microbalança de cristal de quartzo (MCQ), espectro de absorção de UV-vis e voltametria cíclica.

No experimento de MCQ não foram consideradas as características viscoelásticas dos filmes, por serem filmes muito finos e devido às características da microbalança utilizada. O filme polimérico produzido foi considerado rígido de modo que sua massa foi encontrada através da equação de Sauerbrey (Equação 3).

$$\Delta f = K\,\Delta m \qquad \textbf{Equação 3}$$

Onde a variação de frequência (Δf) é proporcional à variação de massa (Δm) e K é a constante de Sauerbrey, a qual, nas condições do experimento, é igual a 6,45 x 10^{-7} Hz g^{-1} cm^2.

De acordo com as medidas de massa obtidas no experimento de MCQ, o crescimento de massa, tanto do policátion, quanto do poliânion foi linear (Figura 23).

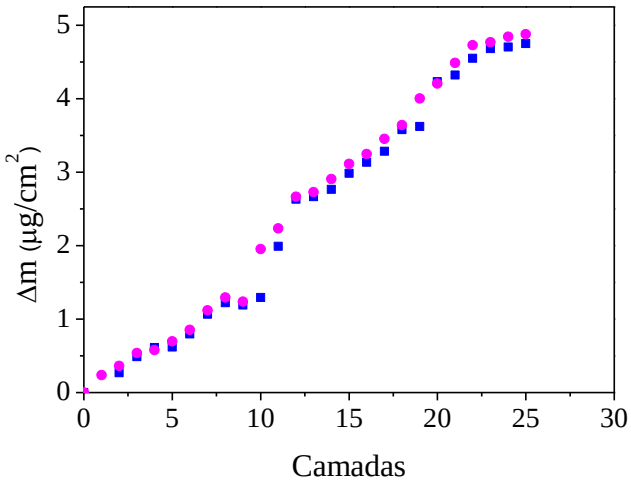


Figura 23: Variação de massa com as camadas de: (●) PEDOT:PSS e (■) PDDA.

O mesmo comportamento foi observado, quando analisado por espectroscopia de absorção no UV-vis (Figura 24).

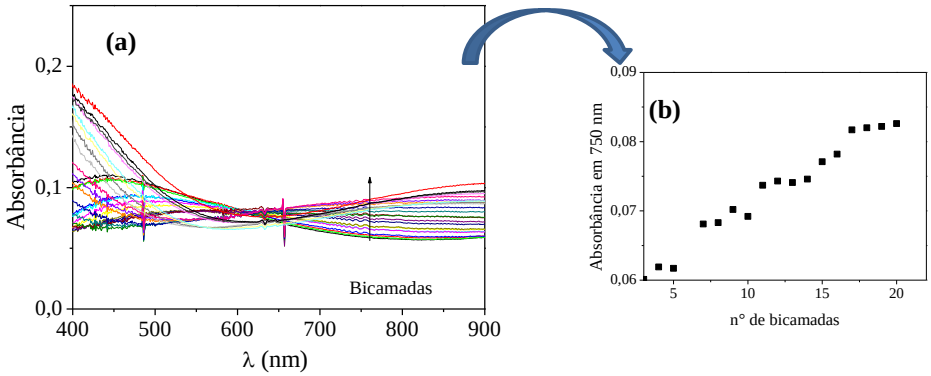


Figura 24: (a) Espectro do UV-Vis do filme em função das bicamadas; **(b)** absorbância em função das bicamadas em λ= 750 nm.

A eletroatividade dos filmes foi analisada por voltametria cíclica, onde observou-se uma melhor resposta eletroquímica para 15 bicamadas e um pico de redução em 0,06 V (*vs* Ag/AgCl, 3 mol/L) referente à compensação de carga realizadas pelos íons presentes no eletrólito (Figura 25). A grande diferença

observada entre 12 e 15 bicamadas, é devido a uma maior conectividade entre as cadeias condutoras alcançada neste de filme.

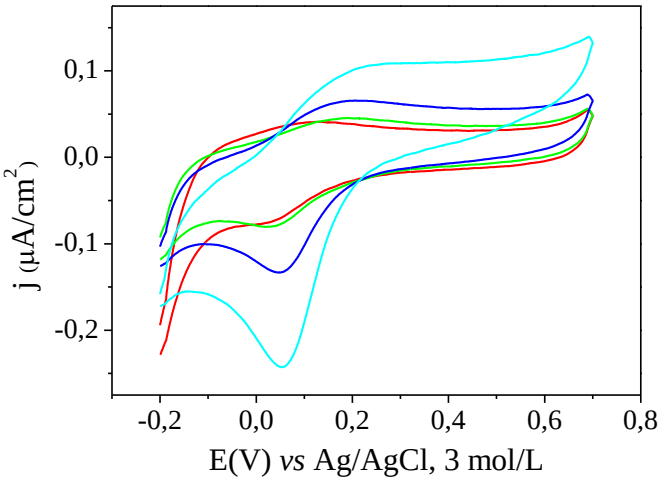


Figura 25: Voltametria cíclica do filme de PDDA/PEDOT:PSS, preparado por LBL em (—) 5; (—) 10; (—) 12 e (—) 15 bicamadas. Experimento realizado em NaCl 0,1 mol/L, na velocidade de 10 mV/s.

Conforme descrito, foi preparada uma dispersão coloidal de PEDOT:PSS, sendo utilizada para produção de filmes finos nanoestruturados por LBL. As condições de preparação desses filmes tais como, concentrações de polieletrólitos, secagem do filme, tempo de deposição, são importantes para definir as propriedades dos filmes, devendo ser otimizadas para construção de filmes com propriedades físicas desejadas. Os mesmos possuem grande potencial de aplicação em dispositivos eletrocrômicos, sensores, biossensores, em eletrocatálise e engenharia de tecidos.

Em engenharia de tecidos, tal material em que as condições de deposição eletrostática por camadas ("layer-by-layer") foram otimizadas, tornam-se fortes candidatos a serem aplicados na modificação de superfície de "*scaffold*" (arcabouços) para conferir ao material eletroatividade (Tang, 2006). Ou seja, materiais com estruturas tridimensionais com propriedades mecânicas adequadas e biodegradáveis podem se tornarem eletroativos através de modificação em sua superfície por esta técnica já otimizada. Desta forma, pode-se obter um filme fino eletroativo sobre uma estrutura tridimensional. Porém o

filme não será biodegradável, estudos devem ser realizados sobre a eliminação de produtos de degradação em organismos vivos.

Com o objetivo de conferir melhores condições de degradabilidade, mais estudos foram realizados. As estratégias foram: preparação de uma blenda; usar eletrólitos degradáveis e a preparação de um copolímero de PEDOT e PLA.

4.3. Síntese de uma blenda com PEDOT:PSS e ácido poli-láctico-co-glicólico (PLGA)

Para melhorar as características físicas do polímero preparado, como boa resistência mecânica e biodegradabilidade, tornando um material viável para aplicação em engenharia de tecido, uma boa alternativa seria a produção de uma blenda polimérica. O polímero escolhido para a preparação da blenda foi o PLGA (ácido poli-láctico-co-glicólico) material de vasta aplicação como biomaterial, com boas propriedades mecânicas, grande biocompatilidade e reconhecida degradabilidade (Ji, 2012).

4.3.1. Blenda I (PLGA 79%-PEDOT:PSS 21%)

Com o PEDOT:PSS sintetizado previamente, partiu-se para preparação da blenda a partir do mesmo com a solução de PLGA. Dissolvendo-se 0.05 g de PLGA em 1 mL de THF durante 12 horas sob agitação e refluxo. Paralelamente, adicionou-se 1 mL de THF à 1 mL da solução aquosa do PEDOT:PSS mantendo por 12 horas sob agitação e refluxo. As duas soluções foram misturadas deixando sob agitação e refluxo por 8 horas.

O filme para as análises de MEV foi obtido depositando 10 μL da suspensão obtida sobre uma placa de ouro, deixando secar na temperatura ambiente em condições normais de umidade.

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível observar a morfologia do filme obtido (Figura 26), que se apresentou quebradiço, com presença de várias rachaduras e de 3 fases poliméricas, indicando que, a blenda formada foi imiscível.

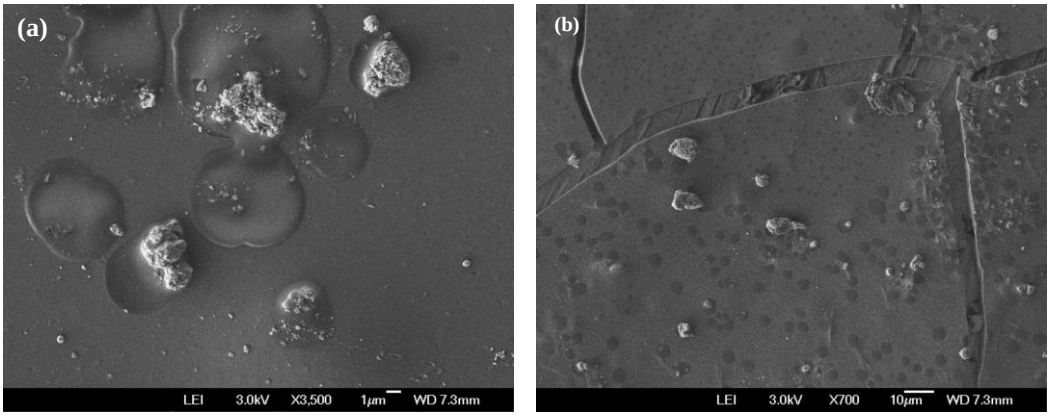


Figura 26: (a) e **(b)** Imagens de MEV do filme de PEDOT:PSS:PLGA- blenda I em diferentes magnitudes.

A caracterização eletroquímica dos filmes das blendas foi através do experimento de voltametria cíclica, realizada em solução de 0,1 mol/L de $LiClO_4$ em acetonitrila seca, utilizando um fio de prata como eletrodo de referência. (Figura 27). Foi observado que o filme se apresenta eletroativo, com a presença de um pico anódico em - 0,6 V (*vs* Ag).

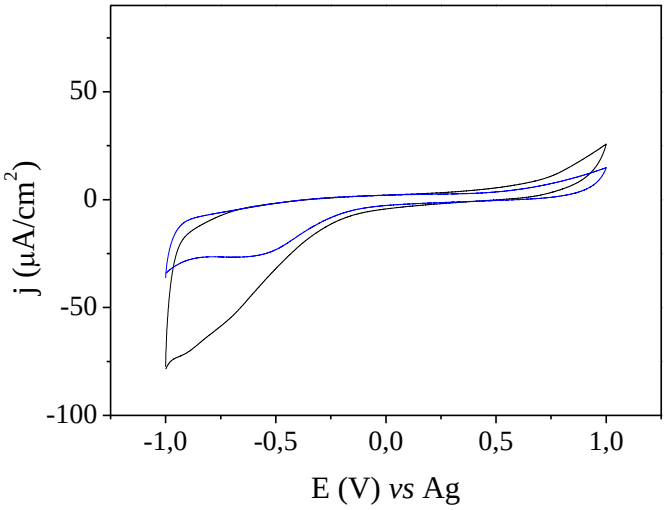


Figura 27: Voltametria cíclica do (—) branco e do (—) filme da blenda I- PEDOT:PSS:PLGA, obtida em solução de 0.1 M de $LiClO_4$ em ACN na velocidade de varredura de 10 mV/s.

4.3.2. Preparação da Blenda II (PLGA 67%- PEDOT:PSS 23%)

A outra blenda foi preparada da mesma forma que a anterior aumentando-se a concentração do PEDOT:PSS utilizando 1,5 mL da suspensão aquosa de PEDOT:PSS em 1,5 mL. A caracterização foi realizada por MEV e por voltametria cíclica.

O filme obtido para MEV foi produzido da mesma forma descrita anteriormente secando-o na temperatura ambiente em umidade controlada.

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), observou-se um filme com rachaduras, com 3 fases distintas e cristais melhor espalhados sobre o filme, este efeito é devido a menor concentração de PLGA e à secagem em condições mais brandas (Figura 28).

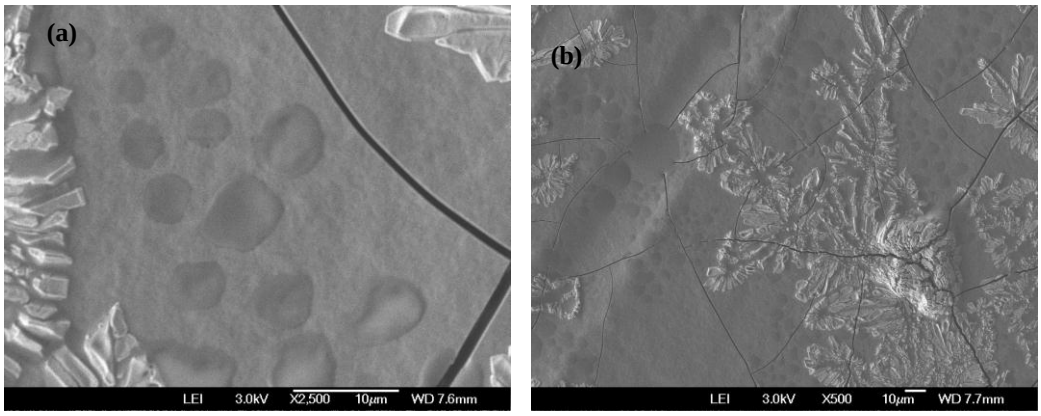


Figura 28: (a) e **(b)** Imagens de MEV do filme de PEDOT:PSS:PLGA- blenda II em diferentes magnitudes.

A caracterização eletroquímica dos filmes das blendas foi através do experimento de voltametria cíclica nas mesmas condições da blenda I. O filme também apresentou eletroatividade, com um pico anódico em - 0,6V (*vs* Ag) (Figura 29).

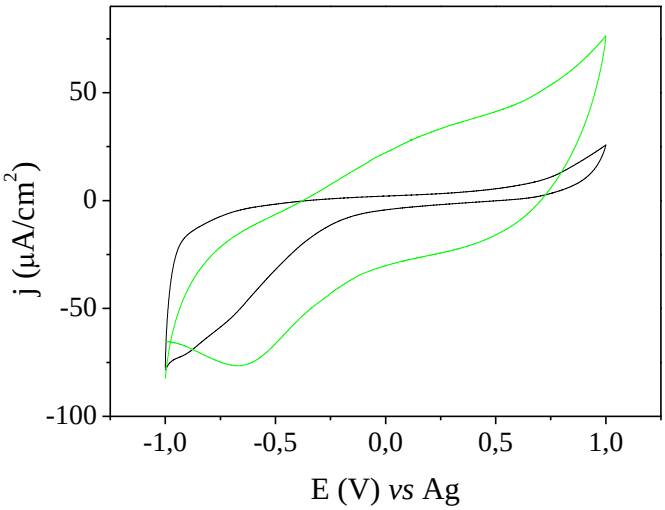


Figura 29: Voltametria cíclica do (—) branco e do (—) filme da blenda II-PEDOT:PSS:PLGA, obtida em solução de 0.1 M de $LiClO_4$ em ACN na velocidade de varredura de 10 mV/s.

As blendas preparadas apresentaram eletroatividade, porém baixa estabilidade em soluções aquosas, dificultando sua aplicação em biossensores e em engenharia de tecidos.

Não foi possível a realização de testes de degradabilidade, visto que, os filmes se desintegravam em meio aquoso. Desta forma, não foi viável a aplicação dos mesmos em meio de cultura de células. Mais estudos para melhorar as propriedades mecânicas e a estabilidade das blendas obtidas tornam-se necessários.

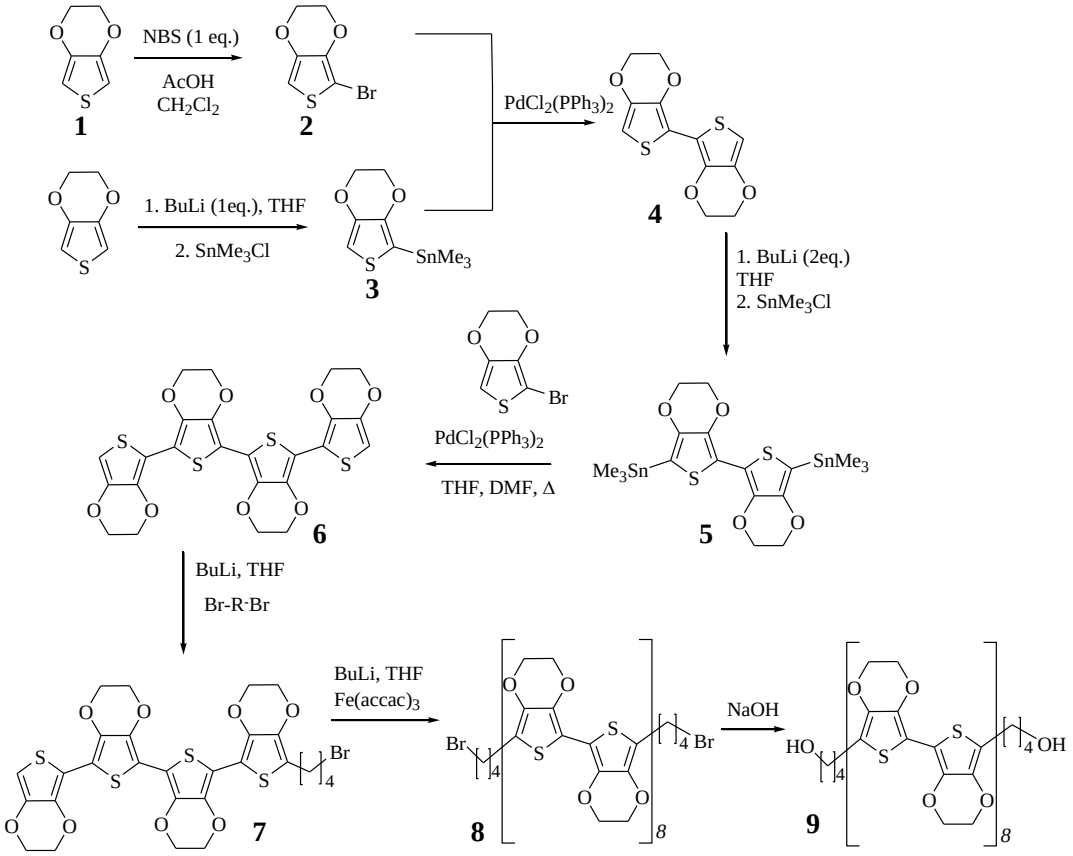
4.4. Preparação de um copolímero biodegradável e biocompatível

Para preparação de um novo material, com potencial aplicação em engenharia de tecidos se requer um estudo muito amplo das propriedades físicas e químicas do polímero condutor e o planejamento de arquiteturas adequadas. É altamente necessário prever o comportamento do material em um organismo vivo, antes de qualquer teste biológico. O estudo de síntese química possibilitou entender melhor o material que pode ter propriedades físicas distintas de acordo com o método de preparação. Foi comprovado que podemos obter materiais com boa eletroatividade através de sínteses em ambientes amigáveis sem o uso de substâncias tóxicas e solventes orgânicos.

Até este ponto foi obtido o PEDOT com diferentes arquiteturas com potencial aplicação em engenharia de tecidos, no entanto, os polímeros obtidos não são degradáveis. Para obter um polímero com estas características, foi proposta a síntese de um copolímero contendo oligômeros de PEDOT e o PLA (poli ácido láctico). Material que poderia ser inserido em um organismo vivo, exercer sua função até ser degradado lentamente pelo próprio organismo.

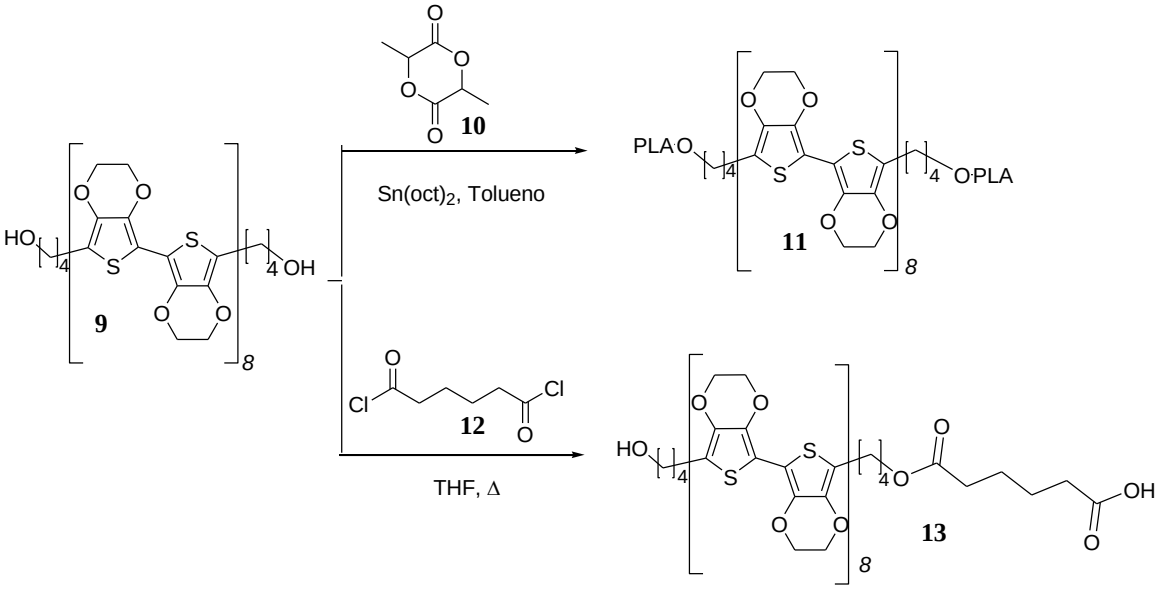
4.4.1. Síntese de oligômeros a partir do EDOT

A primeira estratégia foi a síntese um octâmero condutor a partir do monômero 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT). A rota sintética planejada consistiu no acoplamento de Stille entre o brometo **2** e a estanana **3**, pra fornecer o dímero **4** que, após a reação com cloreto de trimetil estanho ($Sn(CH_3)_3Cl$) conduziria a estanana **5**. Após novo acoplamento de Stille, é obtido o tetrâmero que sofre reação com butil lítio seguida de com o 1,4-dibromobutano fornecendo o composto **7**, que, após o tratamento com butil lítio e $Fe(accac)_3$, seguido de meio básico conduz ao álcool **9**, um octâmero (Esquema 6).



Esquema 6: Rota sintética para preparação do octâmero de PEDOT.

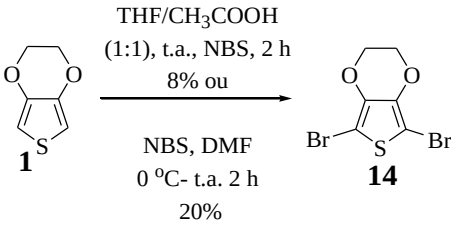
Após a obtenção do octâmero **9**, o mesmo poderia ser submetido à reação com o lactídeo **10**, fornecendo um copolímero PEDOT-co-PLA. Outra estratégia seria a formação de um polímero condutor como um poliéster, o polímero **13** após reação com ácido adípico (**12**) (Esquema 7), com base no trabalho de Guimard e colaboradores (Guimard, 2009).



Esquema 7: Rota sintética para preparação dos polímeros condutores biodegradáveis e biocompatíveis.

4.4.1.1. Preparação do 5,7-dibromo-3,4-etilenodioxitiofeno (14)

Não foi possível o controle da reação para formação do brometo **2**. A reação do EDOT (**1**) com N-bromosuccinamida (NBS), utilizando como solvente THF/ácido acético na proporção de 1:1 ou DMF forneceu o composto **14**, um composto dibromado (Esquema 8).

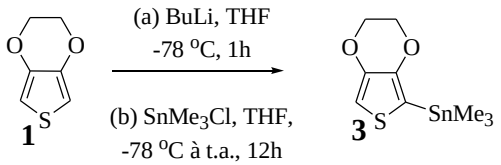


Esquema 8: Preparação do composto dibromado (**14**)

Os procedimentos levaram a baixos rendimentos e os produtos foram instáveis, não sendo possível sua armazenagem, devendo ser usados rapidamente na próxima reação. Como não foi possível a formação do brometo **2**, a rota sintética foi prosseguida, da mesma forma, iniciando com a formação de um trímero ao invés de um dímero.

4.4.1.2. Preparação do 3,4-etilenodioxitiofeno-5-trimetilestanana (3)

O tratamento de EDOT (**1**) com BuLi em THF à -78 ºC seguido do cloreto de trimetil estanho, forneceu a estanana **3**, com bom rendimento e aceitável grau de pureza, usada sem purificação na próxima etapa (Esquema 9).

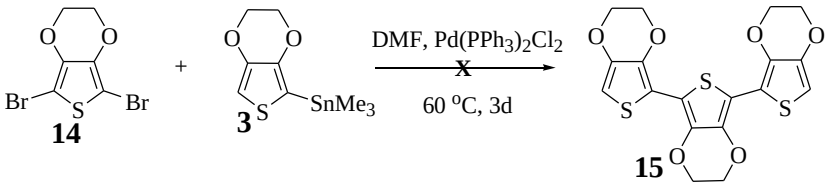


Esquema 9: 3,4-etilenodioxitiofeno-5- trimetilestanana (**3**)

A caracterização e a verificação do grau de pureza foram realizadas através de cromatografia em camada delgada (CCD) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

4.4.1.3. Preparação do 2,2':5'2"-*ter*(3,4-etilenodioxi)tiofeno (15)

A estratégia para preparação do trimero **15** (*ter*-EDOT) foi a reação de acoplamento de Stille entre os compostos **14** e **3** em DMF, na presença do catalisador $Pd(PPh_3)_2Cl_2$. Porém não forneceu o produto desejado (Esquema 10).



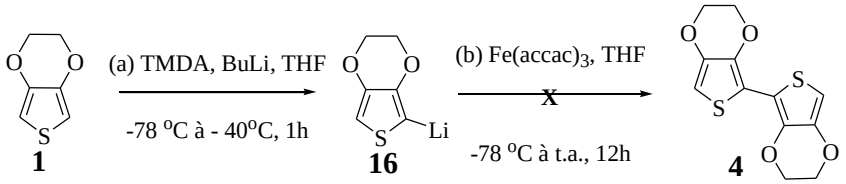
Esquema 10: Reação de acoplamento de Stille para obtenção do 2,2':5'2"-*ter*(3,4-etilenodioxi)tiofeno (**15**)

Como não foi possível o trímero, foi seguida a rota sintética para obtenção do dímero através de diferentes reações.

4.4.1.4. Preparação do 2,2-*bis*(etilenodioxitiofeno) (*bis*-EDOT) (4)

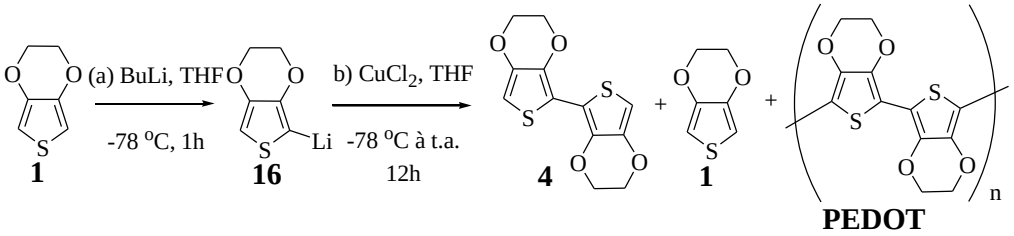
A preparação do dímero foi através de litiação com BuLi seguido de adição de $Fe(accac)_3$ levando-se a temperatura ambiente e sob atmosfera de

argônio e agitação por 12 horas, porém não se obteve o produto desejado recuperando-se material de partida (Esquema 11).



Esquema 11: Rota sintética para obtenção do *bis*-EDOT (**4**).

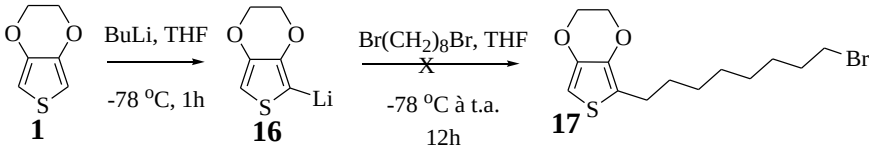
Outro procedimento foi a adição de $CuCl_2$ anidro ao composto litiado **16** (Esquema 11). Foi observada, através de CCD, a presença de três produtos, um foi caracterizado sendo o material de partida, outro o PEDOT e um terceiro com Rf semelhante ao que poderia ser o *bis*-EDOT (**4**), porém parte deste material polimerizou na coluna de sílica, no processo de purificação, e parte no tubo de RMN na presença de clorofórmio deuterado. A acidez do clorofórmio e da sílica foi o suficiente para desencadear a polimerização deste produto muito instável (Esquema 12).



Esquema 12: Preparação do *bis*-EDOT (**4**).

4.4.1.5. Preparação do 5-(8-bromoctanil)-3,4-etilenodioxitiofeno (17)

A adição "in situ" de 1,8-dibromooctano ao composto litiado **16** não forneceu o composto **17**, recuperando-se material de partida (Esquema 13).



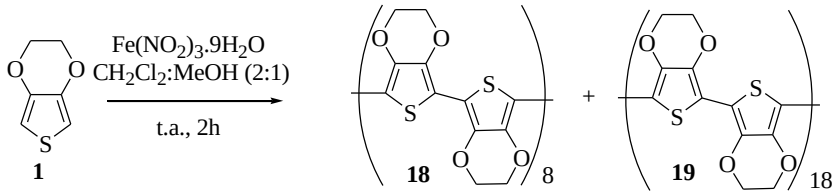
Esquema 13: Preparação do 5-(8-bromoctanil)-3,4-etilenodioxitiofeno (**17**)

Foram realizadas várias tentativas de melhorar o rendimento desta reação, não obtendo-se sucesso.

4.4.1.6. Preparação do EDOT- octâmero (18) e EDOT octodecâmero (19)

A tentativa de preparação do octâmero, em apenas uma etapa, foi baseada no trabalho de Daí e colaboradores que conseguem obter os oligômeros octâmero e octodecâmero do EDOT em 8 e 11% de rendimento, respectivamente apenas controlando as condições de oxidação do monômero, usando um fraco oxidante (Esquema 14) (Dai, 2009).

A preparação dos oligômeros foi através da oxidação do monômero (EDOT) com nitrato férrico nonahidratado em diclorometano e metanol, na proporção de 2:1 na temperatura ambiente, porém os produtos isolados foram o monômero **1** e o PEDOT (Esquema 14).



Esquema 14: Preparação dos oligômeros de EDOT em uma etapa.

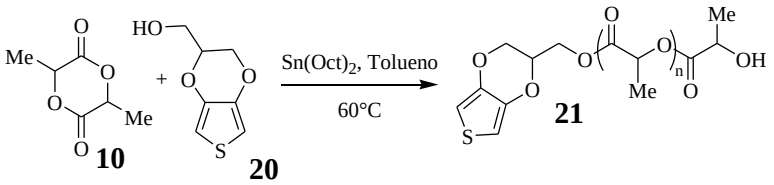
Foram realizadas inúmeras tentativas sem sucesso visando à síntese de um oligômero controlando-se as unidades de EDOT, visto que, oligo (EDOT) são de preparação e a manipulação difíceis devido ao seus baixos potenciais de oxidação. Na literatura só há dados espectroscópicos do dímero **4** (Zhu, 1997) e do trimero **15** (Sotzing, 1996) que foram isolados, este último só pode ser estocado e manipulado em atmosfera inerte devido à rápida e espontânea polimerização.

As grandes dificuldades do desenvolvimento de oligômeros prejudicam sua aplicação em um dispositivo comercial. Para contornar este problema, foram propostas estratégias mais viáveis para a síntese de dispositivos eletrônicos biocompatíveis e biodegradáveis.

4.4.2. Síntese de um copolímero PEDOT-co-PDLLA

Outra possibilidade de se obter um copolímero de PEDOT e PLA foi controlar a quantidade de monômeros usada na copolimerização pela reação de oxidação do EDOT.

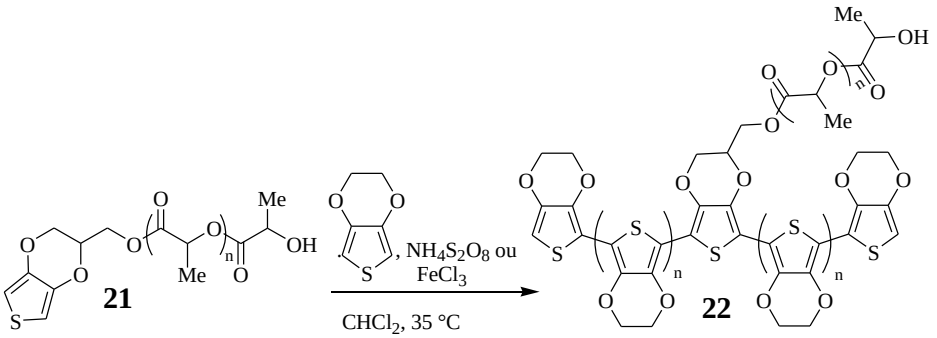
A síntese do copolímero foi iniciada através da preparação do poli lactídeo (edot-PDLLA) (**21**) a partir do lactídeo **10**, na presença de octanoato de estanho e o EDOT-OH (2,3-dihidrotieno [3,4][1,4]dioxin-2-il)metanol) (**20**) como catalizador e iniciador, respectivamente, em tolueno seco (Esquema 15).



Esquema 15: Preparação do polímero edot-Poli lactídeo (**21**) (edot-PDLLA)

A preparação do edot-PDLLA a partir do lactídeo utilizando o catalisador octanoato de estanho foi escolhida, devido a simplicidade e pela garantia de o $Sn(Oct)_2$ produzir polímeros estereoregulares com altas massas moleculares em bons rendimentos (Ryner, 2001) (Kricheldorf, 1995) e a toxicidade do $Sn(Oct)_2$ é considerada baixa em comparação com metais pesados (Kricheldorf, 1995).

Posteriormente, o mesmo foi submetido à copolimerização na presença do monômero etilenodioxitiofeno (EDOT) (**1**), usando como oxidante o $FeCl_3$ ou $NH_4S_2O_8$, em acetonitrila à 35 °C para fornecer um copolímero **22**, apresentando uma unidade condutora e outra biodegradável (Esquema 16).



Esquema 16: Síntese do copolímero PEDOT-co-PDLLA **22**, condutor e biodegradável

Os oxidantes utilizados foram escolhidos devido à baixa toxicidade dos mesmos, porém, o que forneceu os melhores resultados foi o $NH_4S_2O_4$. O uso do

$FeCl_3$ ficava restrito a ambientes inertes para manter a reprodutibilidade da preparação e, também, impossibilitava a caracterização por RMN, visto que se mostrou impossível retirar todo o Fe^{3+}, que é paramagnético, prejudicando a análise.

O tamanho da cadeia condutora foi controlado através da quantidade em massa do monômero EDOT em relação à massa do edot-PDLLA, como o polímero condutor não é biodegradável, quanto maior o tamanho da cadeia condutora espera-se menor biodegradabilidade.

Desta forma, foram realizadas reações com diferentes proporções em massa do EDOT em relação à massa do polímero edot-PDLLA, a quantidade de oxidante foi ajustada a duas vezes o número de mols de EDOT adicionado, com base em estudos prévios de síntese química do PEDOT (Louwet, 2003).

4.4.2.1. Caracterização

Os polímeros preparados foram caracterizados por diferentes técnicas para avaliar as estruturas químicas, massa moleculares, propriedades térmicas e elétricas.

4.4.2.1.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^{1}H e ^{13}C foram usados para demonstrar a estrutura dos copolímeros.

Para o edot-PDLLA sintetizado, o espectro de RMN de ^{1}H apresenta um multipleto em 5.33-5.10 ppm referente aos hidrogênios metínicos (CH) e outro multipleto em 1.60-1.48 ppm referentes aos hidrogênios metílicos (CH_3), comprovando a estrutura do edot-PDLLA, o multipleto em 4.45-4.30 ppm referem-se ao hidrogênio metínico próximo ao grupo hidroxila terminal (Cooper, 2008). A estrutura do iniciador EDOT-OH foi comprovada pela presença do singleto em 6.35 ppm referente aos hidrogênios metínicos (CH=C) e ao multipleto em 4.15-4.25 ppm referentes aos hidrogênios metilênicos e ao

metínico presentes na estrutura do EDOT-OH. No espectro de ^{13}C, em 169.3 ppm pico referente ao carbono carbonílico, 69.2 ppm ao metínico e 16.3 ppm ao carbono da metila.

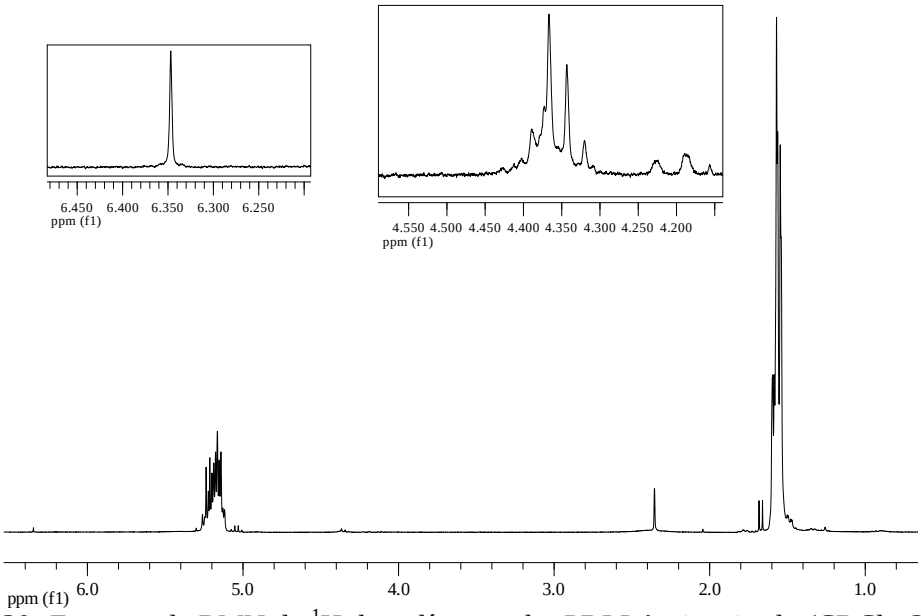


Figura 30: Espectro de RMN de ^{1}H do polímero edot-PDLLA sintetizado ($CDCl_3$, 300MHz) com as expansões.

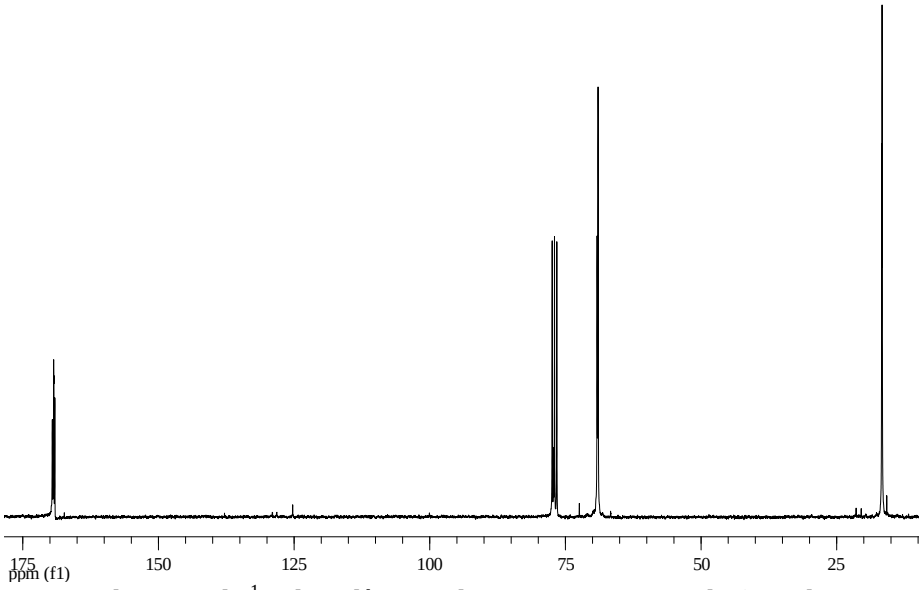


Figura 31: Espectro de RMN de ^{1}H do polímero edot-PDLLA sintetizado ($CDCl_3$, 75 MHz).

Para os copolímeros PEDOT-co-PDLLA (1:05), PEDOT-co-PDLLA (1:25) e PEDOT-co-PDLLA (1:50) observa-se os mesmos picos presentes no espectro do edot-PDLLA com aumento da área no multipleto em 4.45-4.30 ppm e no singleto em 6.35 ppm, sinais referentes a estrutura do PEDOT.

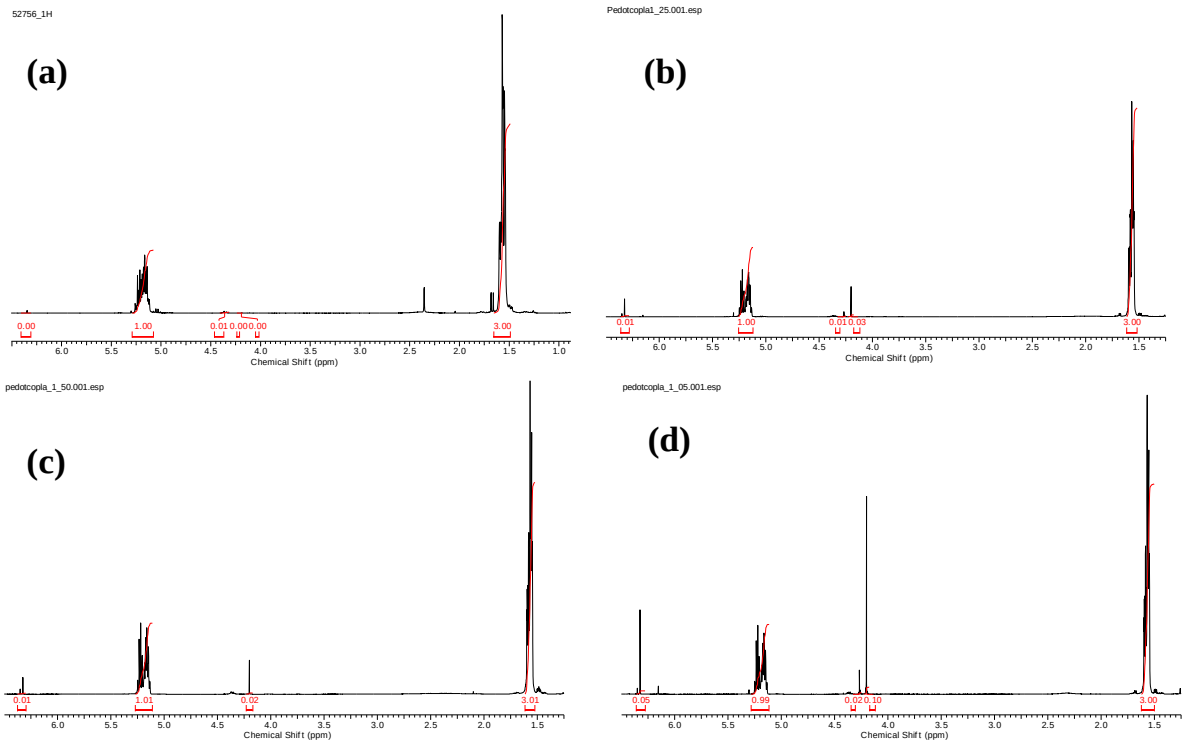


Figura 32: Espectros de RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 300MHz) dos polímeros (a) edot-PDLLA; (b) PEDOT-co-PDLLA (1:50); (c) PEDOT-co-PDLLA (1:25) e (d) PEDOT-co-PDLLA (1:05).

Para comprovar que os sinais observados eram o carbonos metilênicos observados na estrutura do PEDOT, foi realizado um espectro 2D de HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence, experimento bidimensional que correlaciona 2 núcleos, no caso ^{13}C e ^{1}H), mostrado abaixo, onde foi observada a correlação entre os H em 4.45-4.30 ppm com o carbono em 65 ppm.

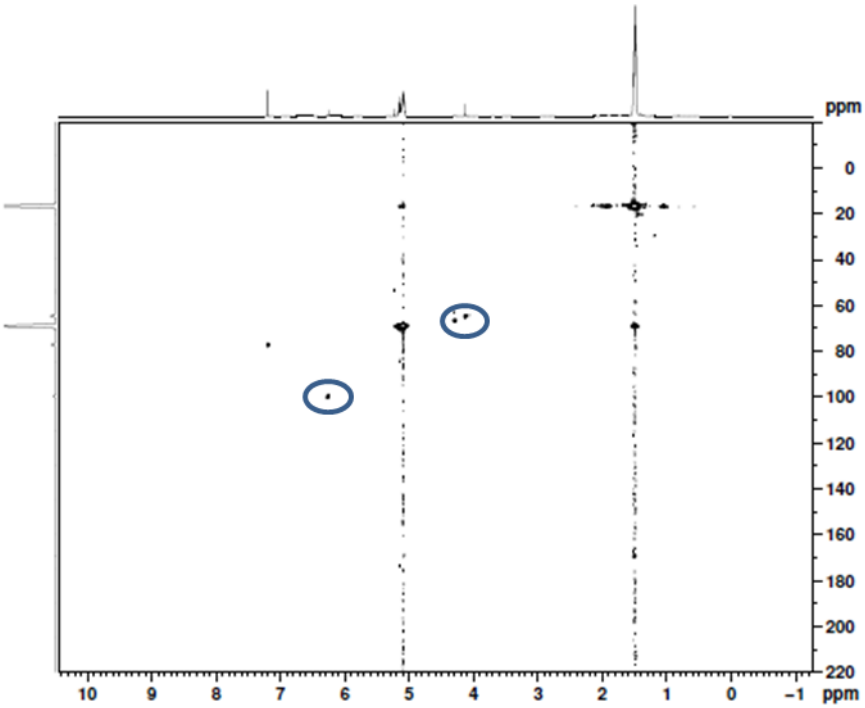
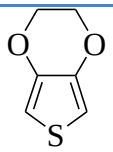
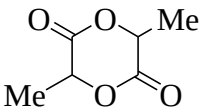


Figura 33: Espectro de HSQC do composto PEDOT-co-PDLLA (1:5).

Foi possível calcular, através dos espectros de RMN de ^{1}H a proporção entre os monômeros de lactídeo e EDOT analisando a integração do sinal da metila em aproximadamente 1.50 ppm presente no lactídeo e o metileno presente no EDOT (tabela 1).

Tabela 1: Proporção entre os monômeros encontrada nos copolímeros preparados, através dos espectros de RMN de ^{1}H. [3]

Copolímero	 EDOT :  Lactídeo [a]
PEDOT-co-PDLLA (1:50)	1: 57
PEDOT-co-PDLLA (1:25)	1:38
PEDOT-co-PDLLA (1:05)	1:12

a. Proporção entre monômeros

[3]. Os espectros de RMN de 1H e 13C dos polímeros são apresentados em anexo (Figura A3-A10).

4.4.2.1.2. Espectroscopia de infravermelho

Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho com o objetivo de comprovar a estrutura do polímero.

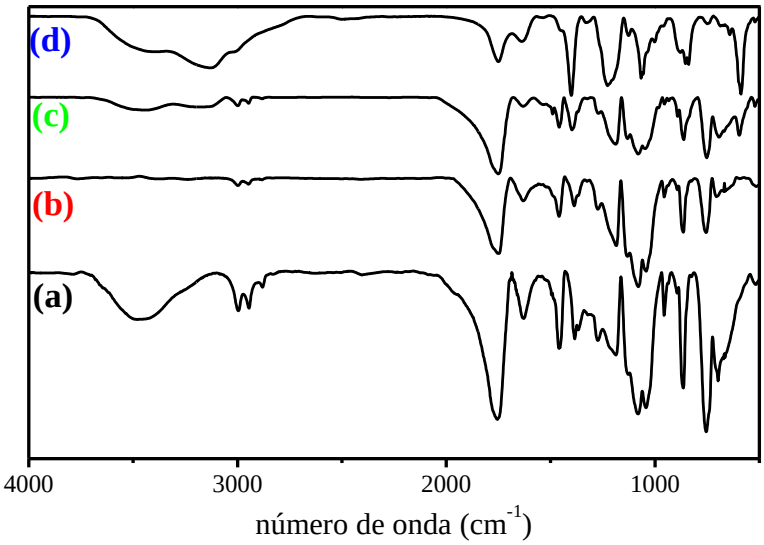


Figura 34: Espectro de IV dos polímeros (KBr) **(a)** edot-PDLLA; **(b)** PDLLA-co-PEDOT (50:1); **(c)** PDLLA-co-PEDOT (25:1) e **(d)** PDLLA-co-PEDOT (5:1).

No espectro de infravermelho dos polímeros podemos observar bandas referentes às ligações presentes nas unidades de PEDOT e de PDLLA. As bandas encontradas e suas atribuições encontram se na (Tabela 2).

Tabela 2: Bandas encontradas no espectro de infravermelho e suas atribuições (Silverstein, 1998).

edot-PDLLA (cm^{-1})	PEDOT-co-PDLLA (1:50) (cm^{-1})	PEDOT-co-PDLLA (1:25) (cm^{-1})	PEDOT-co-PDLLA (1:5) (cm^{-1})	Atribuição
2996	2998	2998	3009	ν_{as} CH_3
2945	2947	2947	-	ν OH
1756	1753	1753	1752	ν C=O
1630	1630	1630	1639	ν_s C=C
1463	1458	1458	1452	δ_s CH_3
1385	1388	1400	1400	δ_{as} CH_3 e C_β-$C_{\beta'}$
1191	1188	1190	1199	Deformação C-O-C
1133	1131	1138	1128	ν CORCOC
1083	1074	1083	1053	ν CO
1043	1043	1044	-	ν CORCOC
956	957	952	962	Deformação C-O-C (anel)
866	865	863	854	ν_s C-CH_3
755	757	752	747	ν C-H (fora do plano)

4.4.2.1.3. Análise térmica

As curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) apresentadas na figura 35, são referentes ao 2° aquecimento dos polímeros edot-PDLLA, PEDOT-co-PDLLA (1:50), PEDOT-co-PLLA (1:05). Onde foi observado que os polímeros preparados são predominantemente amorfos.

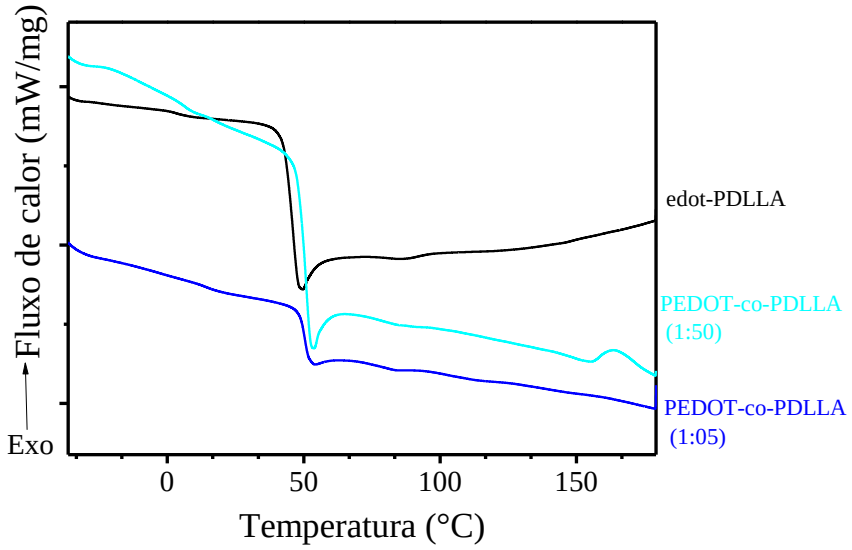


Figura 35: Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento, à taxa de 10 °C/min dos polímeros sintetizados (—) edot-PDLLA; (—) PEDOT-co-PDLLA (50:1);(—) PEDOT-co-PDLLA (05:1).

A cadeia de PEDOT nos copolímeros influencia a transição vítrea aumentando o seu valor, os valores encontrados para os copolímeros são maiores de 49º C. Este comportamento é muito interessante, principalmente para aplicação em um dispositivo implantável no corpo humano, pois garante que na temperatura normal do corpo e mesmo se o indivíduo apresentar uma temperatura maior, o material continuaria no estado vítreo, não mudando suas propriedades.

Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), encontrados foram reunidos na tabela abaixo (Tabela 3). As temperaturas de fusão cristalina (T_m) e entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) não foram encontradas para estas condições.

Tabela 3: Propriedades térmicas dos polímeros edot-PDLLA, PEDOT-*co*-PDLLA (1:50) e PEDOT-*co*-PDLLA(1:05) determinadas via análise de DSC, utilizando dados do segundo aquecimento à taxa de 10 ºC/min, sendo que T_g é transição vítrea.

Copolímero	T_g (ºC)
edot-PDLLA	44
PEDOT-co-PDLLA(1:50)	49
PEDOT-co-PDLLA(1:05)	49

As curvas de TGA (análise termogravimétrica) mostraram boa estabilidade até 200 °C para todos os polímeros preparados.

Para os copolímeros PEDOT-co-PDLLA (1:05) e (1:50) a temperatura de degradação é mais alta, começando a partir de 250°C. Desta forma, é possível concluir que o aumento na cadeia condutora leva a melhor estabilidade térmica. No edot-PDLLA o resíduo após a degradação é de 0,3%, provavelmente devido a resquício do catalizador e para o copolímero PEDOT-co-PDLLA (1:05), os resquício de degradação observado pode ser atribuído ao excesso de oxidante (Figura 36).

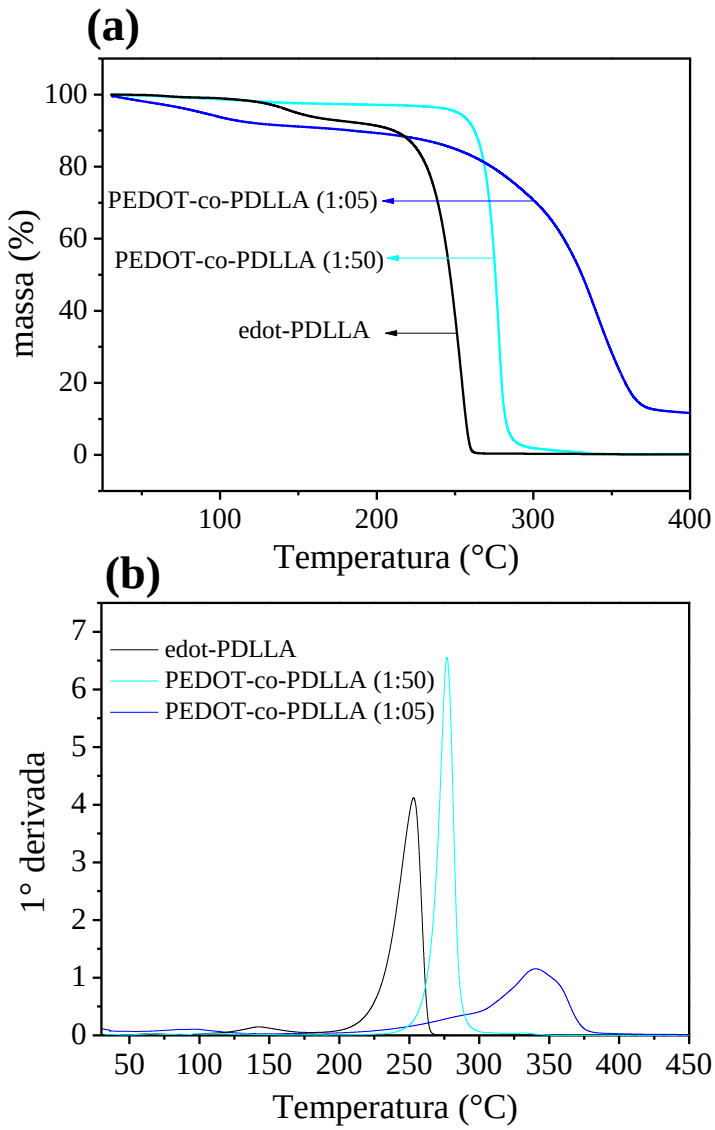


Figura 36: (a) Curva termogravimétrica dos polímeros (—) edot-PDLLA; (—) PEDOT-co-PDLLA (50:1); (—) PEDOT-*co*-PDLLA (05:1) e **(b)**1.°derivada vs temperatura termogravimétrica dos polímeros (—) edot-PDLLA; (—) PEDOT-co-PDLLA (50:1); (—) PEDOT-*co*-PDLLA (05:1)

É fundamental o conhecimento das propriedades térmicas dos materiais preparados, pois irão definir a estabilidade física e química do material "in vivo".

A velocidade de degradação de polímeros é dependente da cristalinidade de polímeros. Quando estes materiais encontram-se em meio aquoso, o primeiro estágio de degradação consiste na difusão das moléculas de água nas regiões amorfas do polímero, seguida de cisão hidrolítica das ligações químicas. O próximo estágio é quando grande parte da região amorfa já se encontra degradada prosseguindo processo de degradação para os domínios cristalinos (Barbanti, 2005).

4.4.2.1.4. Análise de absorção no UV- visível

Nos espectros de absorbância no UV-vis, observam-se para todos os polímeros as bandas em 245 e 260 nm referentes às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi*$ da ligação C=C presente no EDOT, uma banda em 350 nm referente a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi*$ da ligação C=C no sistema conjugado do polímero PEDOT. Com o aumento da cadeia de PEDOT surge a banda em 700 nm referentes à transição eletrônicas no PEDOT no estado dopado (Figura 37).

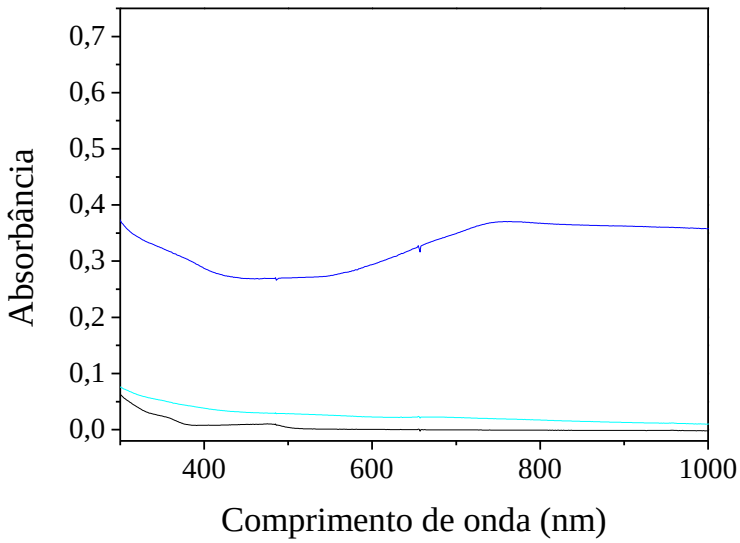


Figura 37: Espectro de absorbância no UV-vis dos polímeros (—) edot-PDLLA; (—) PEDOT-co-PDLLA (50:1); (—) PEDOT-co-PDLLA (05:1).

4.4.2.1.5. Caracterização Eletroquímica

Para avaliar as características eletroquímicas dos polímeros sintetizados foi realizado o experimento de voltametria cíclica. Um filme polimérico foi obtido após dissolução dos polímeros em $CHCl_3$ e deposição sobre um eletrodo de carbono vítreo, seguido de secagem do solvente.

Podemos observar, através dos voltamogramas obtidos (Figura 38) que os copolímeros PEDOT-co-PDLLA apresentam eletroatividade. Para o polímero PEDOT-co-PDLLA (1:50), observa-se um pico de redução em - 0,7 V (vs Ag/AgCl, 3 mol/L) e de oxidação em 0,05 V (vs Ag/AgCl, 3 mol/L), que desaparece durante os ciclos. Com o polímero PEDOT-co-PDLLA (1:25), observa-se o mesmo comportamento. Para o polímero PEDOT-co-PDLLA (1:05), observa-se um pico de redução - 0,4 V (vs Ag/AgCl, 3 mol/L) e de oxidação em 0,0 V (vs Ag/AgCl, 3 mol/L), permanecendo durante os ciclos redox, o filme foi estável por mais de 10 ciclos de oxidação e redução.

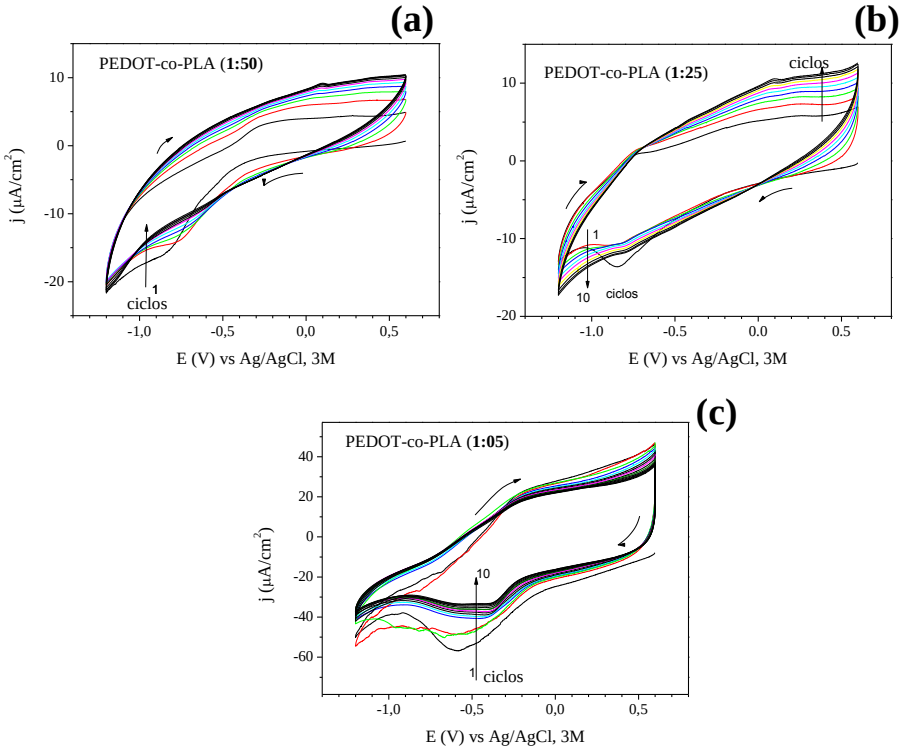


Figura 38: Voltametria cíclica do **(a)** PEDOT-co-PDLLA (1:50); **(b)** PEDOT-co-PDLLA (1:25); **(c)** PEDOT-co-PDLLA (1:05) na velocidade de varredura de 10 mV/s, em NaCl 0,1 M.

Os copolímeros preparados apresentaram eletroatividade, possibilitando o uso destes em testes eletroquímicos.

4.4.2.2. Teste de Solubilidade

A solubilidade é um fator importante para definir a processabilidade de um material em diversas aplicações. Um dos grandes problemas de se trabalhar com polímeros condutores é a baixa solubilidade desses materiais. O PEDOT desenvolvido para ser um polímero condutor solúvel e sem a perda de conjugação através de bloqueio dos indesejáveis acoplamentos α-β e β-β (figura 39). No entanto, apresentou-se como um polímero insolúvel, porém com importantes propriedades físicas e químicas. O problema da falta de solubilidade e de processabilidade foi solucionado um tempo depois com a síntese do PEDOT:PSS. As aplicações para essa solução são muitas (Groenendaal, 2000).

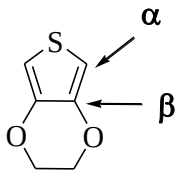


Figura 39: Estrutura do EDOT e indicações dos acoplamentos α e β.

Entretanto, filmes de PEDOT:PSS produzidos por deposição da solução seguida de evaporação do solvente ("*casting*") tendem a inchar e desintegrar em meio aquoso (Vázquez, 2004), diminuindo a estabilidade destes filmes em água, ocasionando uma baixa aplicação em sensores, biossensores (Wen, 2012) e em engenharia de tecido. Um composto de PEDOT solúvel em solvente orgânico poderia aumentar ainda mais as aplicações deste polímero.

Os polímeros sintetizados apresentaram boa solubilidade nos solventes comuns CH_2Cl_2, $CHCl_3$, ACN, tolueno e THF (Figura 40).

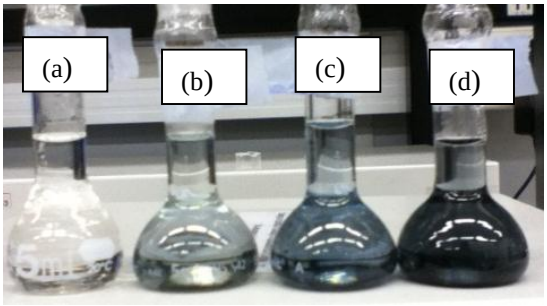


Figura 40: Imagens digitais das soluções dos polímeros em $CHCl_3$ em 1g/mL, **(a)** edot-PDLLA; **(b)** PEDOT-co-PDLLA (1:50); **(c)** PEDOT-co-PDLLA (1:25); **(d)** PEDOT-co-PDLLA (1:05).

A figura acima mostra soluções preparadas com os polímeros sintetizados em $CHCl_3$ (Figura 40).

4.4.2.3. Teste de degradação hidrolítica

Introduzir boa degradabilidade para o PEDOT é uma tarefa de interesse em diversas áreas de aplicação, principalmente em engenharia de tecidos, visto que, um material biodegradável, na medida em que iria exercendo sua função, seria degradado e substituído por um novo tecido celular, constituído pelas células aderidas, não necessitando de uma nova cirurgia e sem o risco de se danificar o novo tecido (Dhandayuthapani, 2011).

O que diferencia um polímero considerado degradável de um não degradável são as taxas de degradabilidade, essas taxas dependem de vários fatores como característica química do polímero, massa molar, grau de cristalinidade e morfologia. O poli ácido láctico é um polímero reconhecido e muito utilizado como um material degradável devido à alta taxa de degradação em água (Göpferich, 1996). Polímeros condutores não são considerados degradáveis devidos às estáveis ligações entre os monômeros.

Desta forma, o que se espera deste material é uma taxa de degradação adequada para o tempo que se leva a exercer sua função.

Para os testes de degradação por hidrólise básica dos filmes poliméricos, foram adicionados aos frascos, contendo os filmes de polímeros com massa conhecida, 5 mL de solução tampão PBS (0,1 mol/L) em pH 7,4. Os frascos

foram vedados e mantidos na temperatura de 37 °C por vários dias. Para medida da perda de massa, a solução de PBS (0,1 mol/L) foi desprezada, os filmes foram lavados com água destilada e secos por 2 dias sob vácuo na temperatura ambiente e, então, pesados. Foram medidos o pH da soluções de PBS após a degradação, observando-se a diminuição de pH, evidenciando a presença de ácido láctico, produto de degradação do PDLLA.

Os valores de perda de massa calculados foram reunidos em um gráfico apresentado abaixo (Figura 41). Até 60 dias, as taxas de degradação dos três polímeros testados são comparáveis sendo que, neste período, encontram-se valores de perda de massa próximos a 40 % para todos os polímeros, com destaque aos copolímeros aumentando com a cadeia de PEDOT. Após 90 dias, há um grande valor de perda de massa para o copolímero com maior cadeia de PEDOT (PEDOT-co-PDLLA (1:05)). Em 120 dias, para os polímeros edot-PDLLA e PEDOT-co-PDLLA (1:50), a taxa de degradação é bem maior, com 90% de perda de massa para o edot-PDLLA.

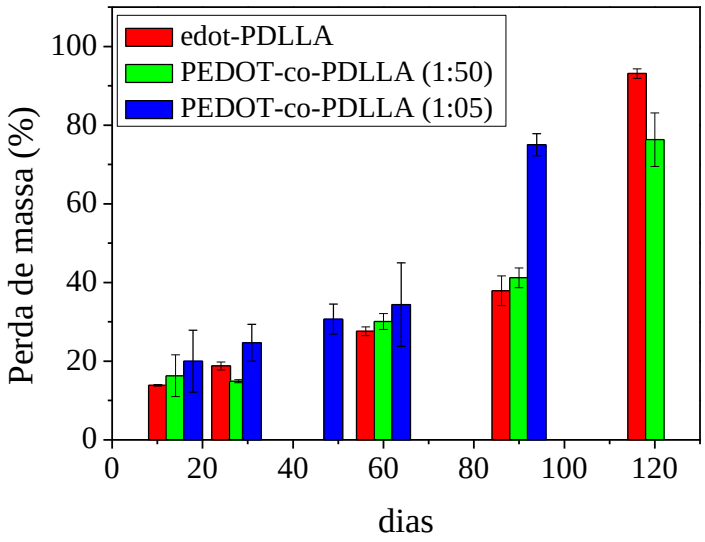


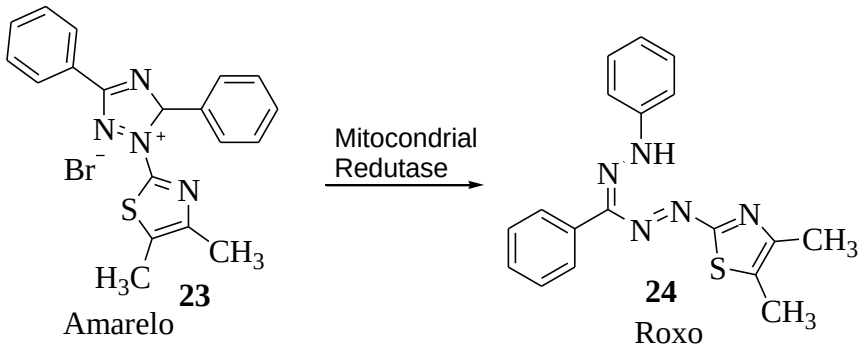
Figura 41: Degradação hidrolítica dos polímeros edot-PDLLA, PEDOT-co-PDLLA (1:50), PEDOT-co-PDLLA (1:05) em solução tampão PBS 0,1 mol/L em pH 7,40.

Um dos motivos que levam a maior taxa de degradação dos copolímeros em relação ao edot-PDLLA é devido ao aumento da transição vítrea, observado

nos testes de DSC mostrados anteriormente, com o aumento da cadeia de PEDOT. O maior caráter amorfo facilita a degradação (Duek, 1999).

4.4.2.4. Teste de viabilidade celular

Os testes de viabilidade celular foram realizados através de ensaios de MTT. Os quais são testes colorimétricos, onde o composto **23** (MTT), na cor amarela, sofre redução na presença de células vivas levando a formação do composto **24,** de cor roxa. A absorbância destas soluções são proporcionais a quantidade de células vivas (Esquema 17). O teste se baseia no princípio de que, em células vivas, há atividade mitocondrial e a enzima mitocondrial redutase presente é capaz de reduzir o composto sal de tetrazólio.



Esquema 17: Esquema da redução do sal de tetrazólio na presença da enzima mitocondrial redutase.

Filmes dos polímeros edot-PDLLA, PEDOT-co-PDLLA (1:50) e PEDOT-co-PDLLA (1:05) foram cortados em discos de 1,5 cm diâmetro e colocados em placas apropriadas em meio de cultura, a placa sem o polímero foi usada como branco. Para análise dos resultados, os discos poliméricos foram retirados das placas de cultura, lavados e tratados com a solução contendo MTT, de forma que as células analisadas foram as aderidas ao polímero. Os dados foram coletados durante os dez dias de experimento (Figura 42).

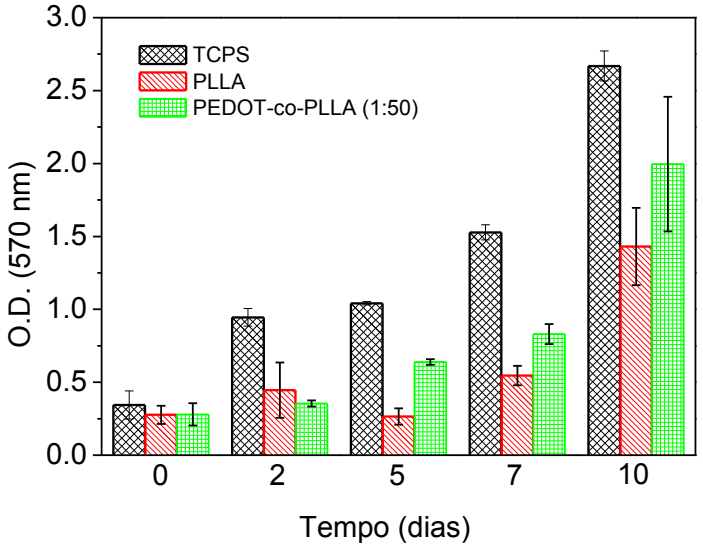


Figura 42: Resultado obtido para o teste de viabilidade celular para os polímeros edot-PDLLA, PEDOT-co-PDLLA (1:50) e poliestireno tratado para crescimento celular.

É possível observar, de acordo com os dados obtidos em quadruplicata, que o polímero (PEDOT-co-PDLLA (1:50)) apresenta baixa toxicidade, permitindo um bom crescimento celular, resultado semelhantes ao do branco. A presença de PEDOT melhora o crescimento de células no material e permite a adesão.

Não foi possível realizar o teste com o copolímero PEDOT-co-PDLLA (1:05), devido às propriedades mecânicas do filme em solução aquosa, tornando-se muito quebradiço, não podendo se fazer a retirada do meio de cultura para o teste de MTT.

Espera-se destes materiais que, o estímulo elétrico seja capaz de melhorar ainda mais a interação com as células, promovendo maior adesão e proliferação e, em células capazes de se diferenciar, promova a diferenciação. Tais testes estão em andamento no grupo de pesquisa LME.

4.4.2.5. Ângulo de contato

O experimento de ângulo de contato foi realizado a fim de observar a hidrofilicidade dos polímeros preparados. De acordo com resultados prévios sobre o efeito da hidrofilicidade de meios de cultura celular na adesão celular, ângulos de contato em água de valores intermediários promovem melhor adesão

celular (Guimarda, et al., 2007) (Dowling, 2010). Porém o efeito da topografia do meio de cultura possui maior influência na adesão celular (Dowling, 2010), quanto maior a rugosidade e a porosidade, melhor a aderência e maior o ângulo de contato em água.

Para padronizar os filmes obtidos, os mesmos foram depositados vidros tratados com piranha básica para aumentar a interação com o polímero. Os valores obtidos foram reunidos na tabela abaixo, onde é possível observar que a presença de PEDOT no polímero, apresenta um ligeiro aumento no caráter hidrofóbico do mesmo (Tabela 4).

Tabela 4: Ângulos de contato medidos em líquido/sólido (água/polímero) para os polímeros edot-PDLLA e PEDOT-co-PDLLA (1:50).

Polímero	Ângulo de contato
edot-PDLLA	70° ±6º
PEDOT-co-PDLLA (1:50)	76º ±6º

4.4.2.6. Preparação de fibras poliméricas através do método de eletrofiação

A principal técnica para preparação de fibras de polímeros é a eletrofiação, esta técnica permite a preparação de fibras de diâmetros entre 3 nm e até maiores que 5μm. O principal atrativo da técnica é a simplicidade de arranjo experimental. Neste sistema, a arquitetura do polímero pode ser planejada mudando as variáveis experimentais como distância entre a agulha e o coletor, potencial aplicado, viscosidade da solução e fluxo de solução (Pham, 2006) (Long, 2011) (Figura 14). Fibras poliméricas oferecem arcabouços tridimensionais capazes de mimetizar tecidos celulares, aumentam a área superficial do material, implicando em uma ótima interação com as células (Ravichandran, 2012) (Dowling, 2010). Porém um dos problemas desta técnica é que nem todos os polímeros são passíveis de sofrer eletrofiação, polímeros condutores, geralmente, precisam ser misturados com outros polímeros para se

obter fibras (Long, 2011), portanto, um polímero capaz de formar fibras, torna-se um bom candidato para seu uso em engenharia de tecidos e outras aplicações.

Os polímeros edot-PDLLA e PEDOT-co-PDLLA (1:50) foram eletrofiados, utilizando-se soluções dos polímeros em $CHCl_3$ em concentração de 40% (m/v), aplicando voltagem de 25kV, a uma distância da agulha para o coletor de 18 cm com fluxo de 4 ml/h, fornecendo as fibras mostradas na figura 43 (Figura 43).

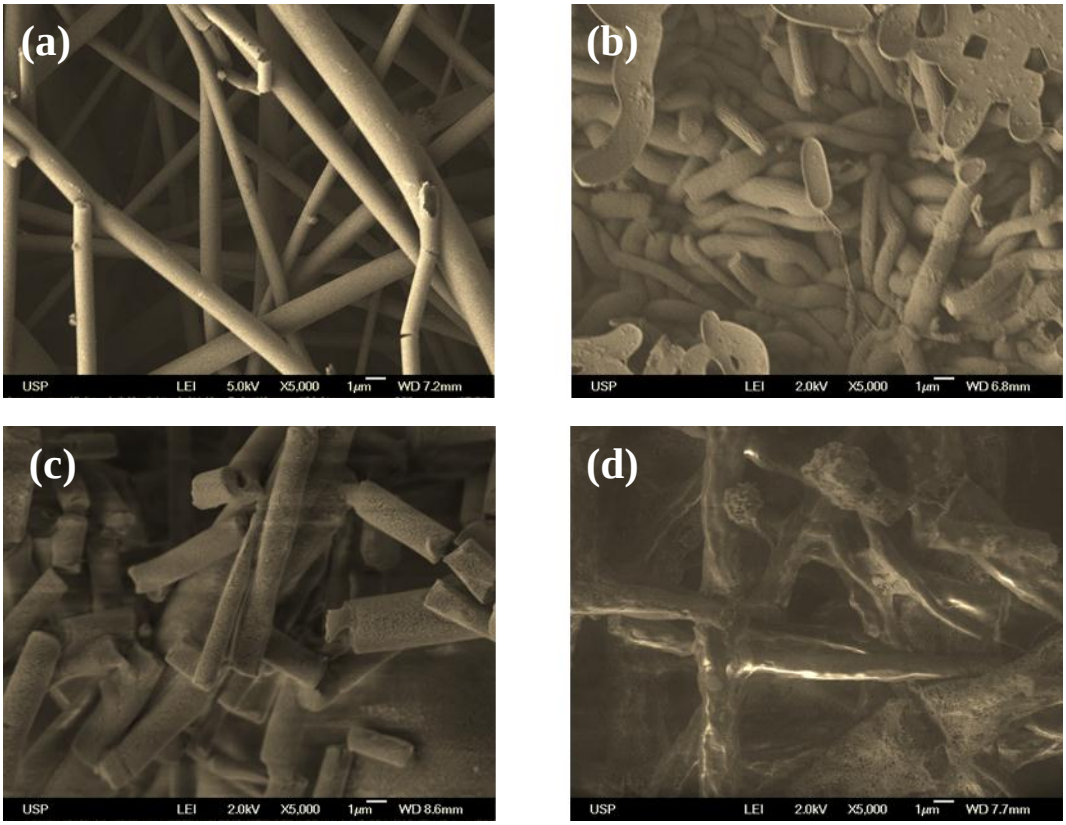


Figura 43: Imagens de MEV das fibras obtidas por eletrofiação dos polímeros **(a)** edot-PDLLA; **(b)** edot-PDLLA após 30 dias em tampão PBS a pH 7,4; **(c)** PEDOT-co-PDLLA (1:50); **(d)** PEDOT-co-PDLLA (1:50) após 30 dias em tampão PBS a pH 7,4.

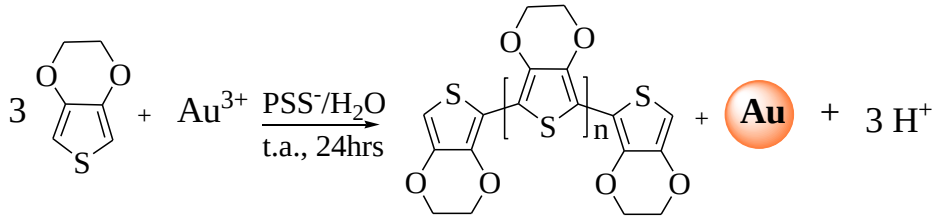
As fibras de PDLLA apresentam-se menos quebradiças do que as de PEDOT-co-PDLLA (1:50), porém as fibras de PEDOT-co-PDLLA (1:50) apresentam grande porosidade nas fibras, deixando-as mais quebradiças.

As fibras preparadas foram submetidas ao teste de degradação, permanecendo em estufa a 37 °C, em solução tampão PBS pH 7,4 por 30 dias. Após esse período, foram feitas imagens de MEV apresentadas na figura 43 (b)

e (c), onde foi possível observar maior degradação para as fibras do copolímero PEDOT-co-PDLLA (1:50).

4.5. Síntese de um nanocompósito de AuNP e PEDOT:PSS

A síntese do nanocompósito AuNP/PEDOT/PSS, em dispersão aquosa, foi realizada através da redução do $HAuCl_4$ pelo EDOT(3,4-etilenodioxitiofeno) na presença do PSS, formando a nanopartícula de ouro e o polímero PEDOT dispersos em PSS que também funciona como dopante para o polímero condutor PEDOT. (Esquema 18).



Esquema 18: Reação de formação do nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS

A formação do nanocompósito foi acompanhada pela análise do espectro de absorbância na região do ultravioleta-visível durante a síntese (Figura 44), onde foi observada a banda em 530 nm característica da absorção pela ressonância de "plasmon" da nanopartícula de ouro (Daniel, 2004) e outra na região de 800 nm atribuída ao polímero na sua forma oxidada. Ambas aumentando conforme o tempo de reação. Desta forma, foi possível comprovar a síntese de ouro em nanopartículas menores que 20 nm (Kumar, 2007) (Daniel, 2004) e do polímero predominantemente em sua forma oxidada (Lapkowski, 2000) (Duluard, 2010) (Figura 44).

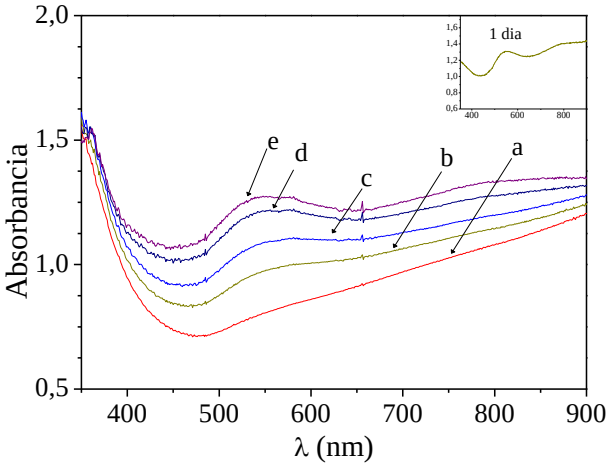


Figura 44: Espectro de UV-vis da solução de nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS durante a síntese nos tempos de **(a)** 30; **(b)** 60; **(c)** 90; **(d)** 180 e **(e)** 320 minutos.

A dispersão das nanopartículas apresentou grande estabilidade, na Figura 45 encontra-se uma foto de uma solução recém-preparada (24 horas de reação) próxima a soluções preparadas há uma semana e um mês. Podemos observar a mudança de coloração, mais claro para mais escuro, porém a solução continua estável, não sendo observada a presença de agregados.

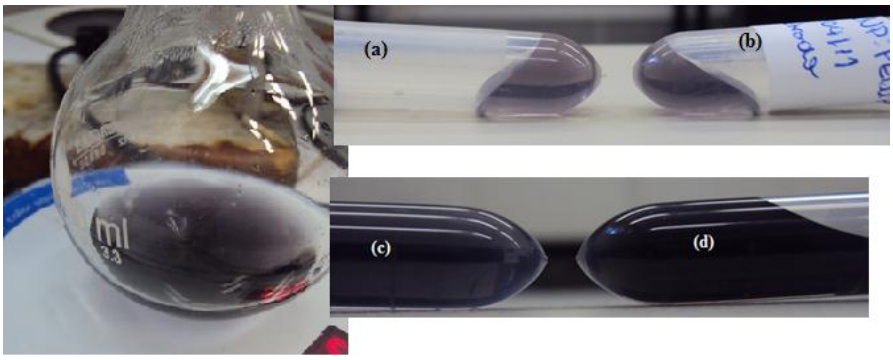


Figura 45: Fotos tirada das soluções preparadas das dispersões de AuNP:PEDOT:PSS, em **(a)** e **(c)** solução recém preparada e **(b)** solução preparada a uma semana e **(d)** 1 mês.

A mesma foi centrifugada e o pó obtido foi caracterizado por difração de raio-X (DRX) e espectroscopia Raman. O difratograma obtido mostra cinco picos com intensidade máxima em 37,98; 43,72; 64,49; 77,18 e 81,43° representando a reflexão de Bragg dos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, referentes à estrutura de face cúbica centrada da nanopartícula de ouro (Wu, 2011) (Figura 46). Estes dados

confirmam a presença da fase cristalina devido à nanopartícula de ouro presente. Nenhum pico referente ao PEDOT foi encontrado. Melhores evidências sobre a formação do PEDOT foram obtidas com os dados de espectroscopia Raman (Figura 477).

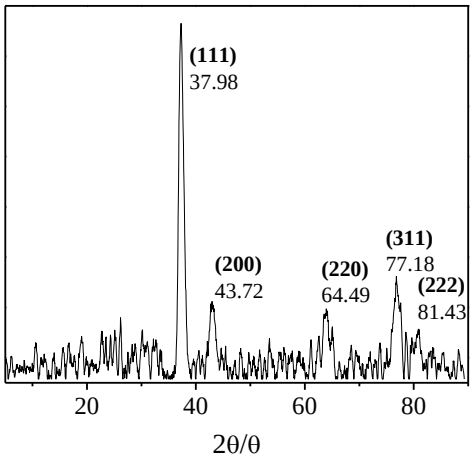


Figura 46: Difratograma de raio-X do nanocompósito AuNP-PEDOT:PSS.

No espectro de Raman do pó do nanocompósito da Figura 47, as bandas são atribuídas à estrutura do PEDOT, as quais foram mostradas na tabela 5 (Tabela 5).

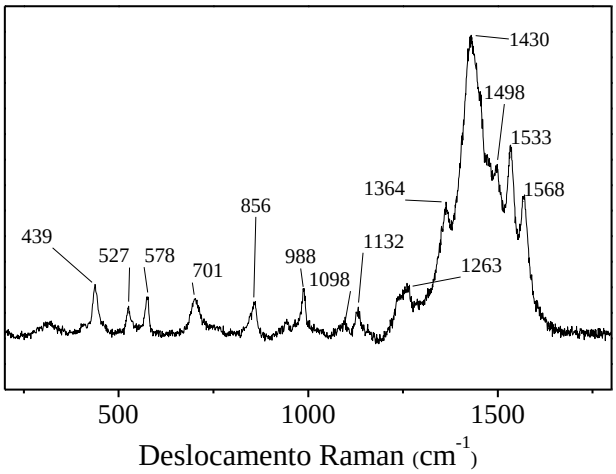


Figura 47: Espectro de Raman (excitação de 633 nm) do nanocompósito AuNP-PEDOT:PSS.

Tabela 5: Dados de deslocamento Raman (cm^{-1}) do composto sintetizado e de PEDOT:PSS obtidos na literatura, em excitação de 633 nm.

Nanocompósito AuNP/PEDOT/PSS	**PEDOT:PSS (Schaarschmidt, 2009)**	**PEDOT/PSS com AuNP na parte de cima do filme (Stavytska-Barba, 2010)**	**PEDOT/PSS com AuNP na parte de baixo do filme (Stavytska-Barba, 2010)**	**Atribuição (Schaarschmidt, 2009)**
1568	1563	1561,1575	1569	Estiramento assimétrico da ligação C_α=C_β
1533	1532	1536	1536	Estiramento assimétrico da ligação C_α=C_β
1498		1499	1502	Estiramento simétrico de C_α=C_β para o PEDOT dopado
1430, 1454	1421	1442	1433,1455	Estiramento simétrico da ligação C_α=C_β
1364	1365	1368	1368	Estiramento C_β-C_β
1258	1225	1235,1262	1263,1235	Estiramento C_α-C_α interanel
1131		1133	1128	
1098	1093			Deformação C-O-C
987	989	992	992	Deformação do anel oxoetileno
436	437			ligação SO_2

As bandas de 1568 e 1533 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação C_α=C_β, 1430 cm^{-1} ao estiramento simétrico da ligação C_α=C_β, 1364 cm^{-1} ao estiramento C_β-C_β, 1258 ao estiramento C_α-C_α interanel, 1098 cm^{-1} à deformação C-O-C, 987 cm^{-1} deformação do anel oxoetileno, 436 cm^{-1} à ligação SO_2 (Schaarschmidt, 2009) (Silverstein, 1998).

Stavytska-Barba e colaboradores, demonstraram que filmes de PEDOT:PSS em contato com nanopartículas de prata e ouro exibem, no espectro de Raman, aumento na frequência e na intensidade, sugerindo efeitos dos nanomateriais na morfologia do PEDOT (Stavytska-Barba, 2010). Para o compósito sintetizado, observou-se que as nanopartículas de ouro influenciam no estiramento simétrico e assimétrico da ligação C_α=C_β(O) e na ligação C_α-C_α

interanel, levando a deslocamentos raman maiores em ambos os casos, indicando que as nanopartículas possuem influencia na estrutura do polímero e em seu estado e oxidação.

Uma análise estrutural foi realizada pelo difratograma de raio-X, onde foi possível estimar o tamanho do cristalito usando a equação de Debye-Sherrer (Patterson, 1939):

$$B = K\lambda / \mathrm{L} \cos \theta \qquad \textbf{(Equação 4)}$$

Onde B é a largura de meio pico, K é uma constante de valor de 0,93, λ comprimento de onda do raio incidente, L é a dimensão linear da partícula e θ o ângulo de Bragg. O valor médio encontrado para todos os picos foi de 10 nm. Lembrando que este valor é uma aproximação e deve ser aplicado somente a partículas esféricas (Patterson, 1939).

A morfologia do nanocompósito foi avaliada por microscopia eletrônica. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT) em campo escuro anular em alto ângulo (HAADF), mostradas na figura 48, observa-se uma grande população de partículas brilhantes muito pequenas, distribuídas na faixa de tamanho entre 1,0 nm a 9,0 nm, com diâmetro médio de 3,7 nm. Ao redor dessas partículas, observam-se pontos brilhantes em forma de “clusters” atribuídos Au elementar que são formados com o feixe eletrônico (Selvan, 1998) (Figura 48) (Liu, 2003).

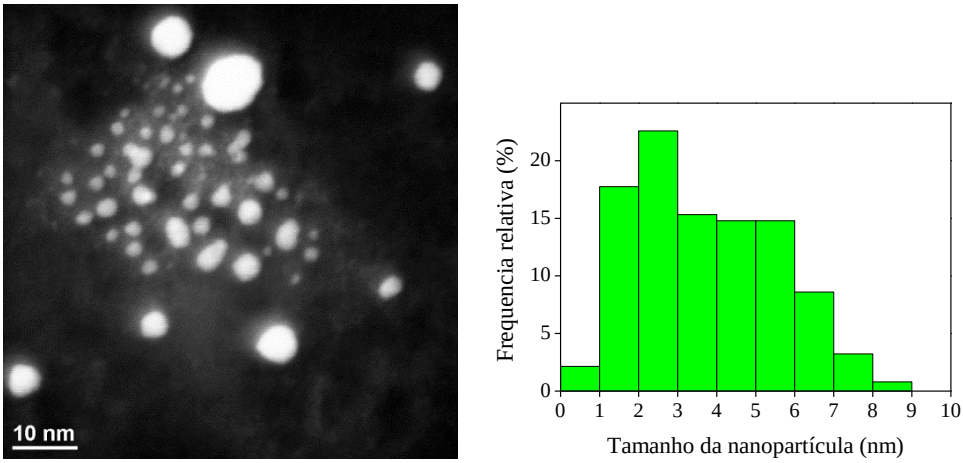


Figura 48: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (HAADF) e histograma de distribuição de tamanho de nanopartícula de ouro presente no compósito PEDOT/PSS$^-$/AuNPs. Os objetos brilhantes observados na imagem são as nanopartículas de ouro[4].

Um fato interessante observado durante a obtenção das imagens foi que as partículas, rodeadas por uma espécie de nuvem brilhante contendo Au disperso, eram capazes de coalescer com a aplicação do feixe eletrônico usado para fazer as imagens. Como mostra a Figura 49, **(a)** a primeira imagem a ser obtida, observam-se poucas partículas rodeadas por pontos brilhantes, na imagem seguinte **(b)**, o número de partículas são maiores e os pontos brilhantes estão em menor quantidade (Figura 49).

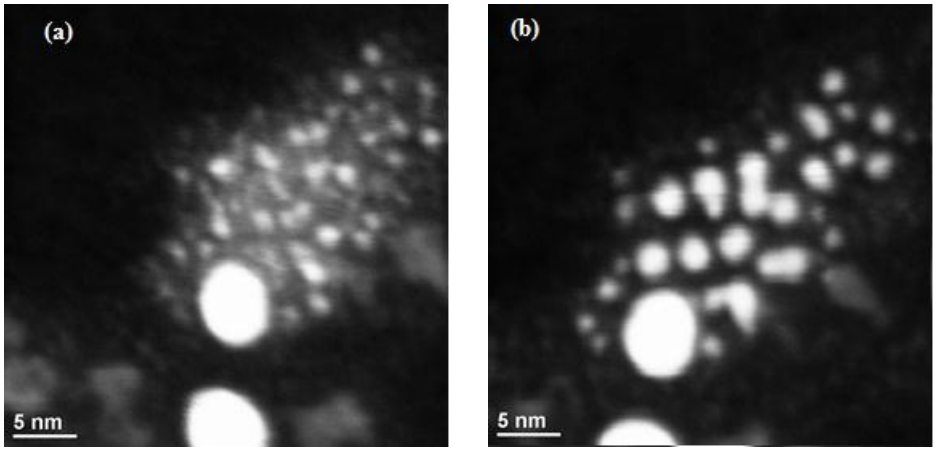


Figura 49: Imagem de MEVT do nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS **(a)** primeira imagem e **(b)** segunda imagem realizadas na mesma região em diferentes tempos.[4]

Para estudar a composição da nanopartícula, foram realizadas análises de espectroscopia de dispersão de energia de raio-X (EDS), através dos espectros de EDS (Figura 50) obteve-se mapeamentos utilizando as medidas Au L_α (em

[4] Imagens adquiridas pelo Professor Dr. Erico Teixeira Neto no LNLS.

amarelo) e S K_α (em azul) contadas para as três nanopartículas mostradas (Figura 51). Devido ao elemento enxofre estar presente tanto na estrutura do PEDOT quanto ao do PSS, tais medidas são um valor acumulado destas duas substâncias.

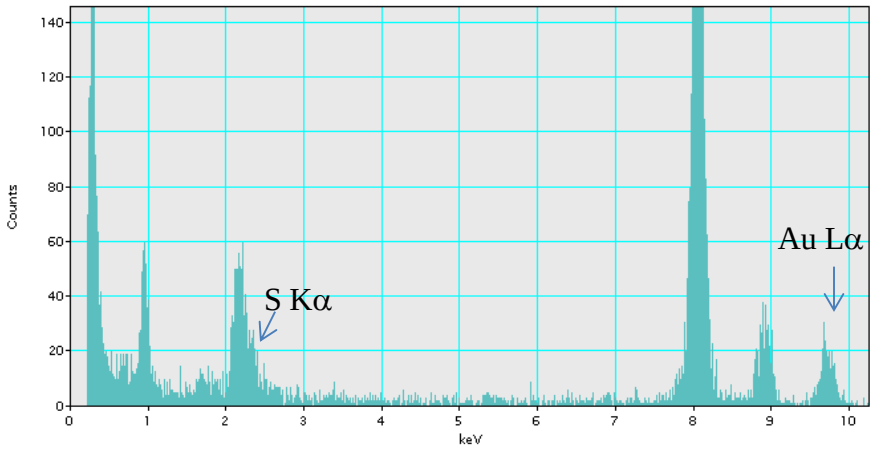


Figura 50: Espectro de energia dispersiva de raio X (EDS).

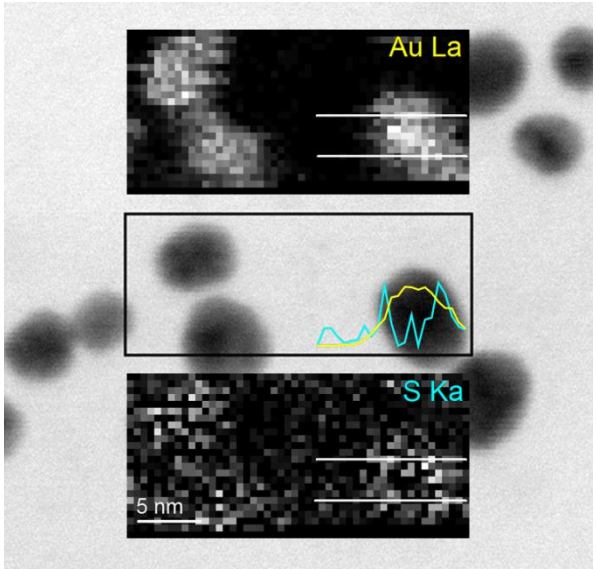


Figura 51: Imagem de METV do nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS e mapas de composição em amarelo para o ouro e, em azul, para o enxofre.[5]

Podemos observar no mapeamento do Au nas nanopartículas que há maior concentração deste elemento no centro da nanopartícula e menor nas bordas. O comportamento oposto é observado para o mapeamento de S, onde há maior concentração nas bordas. Através destes resultados podemos identificar a

[5] Imagem de METV, espectro de EDS e mapeamentos de composição elementares realizados, gentilmente pelo professor Dr. Erico Teixeira Neto no LNLS.

presença de uma nanopartícula com a estrutura caroço-casca, “core-shell”, ilustrada na figura 52 (Figura 52).

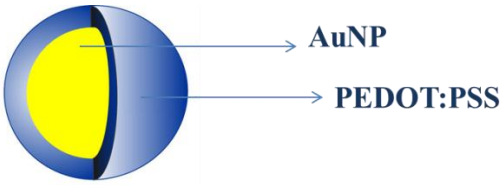


Figura 52: Ilustração da composição da nanopartícula AuNP:PEDOT:PSS sintetizada neste trabalho.

4.5.1. Produção e caracterização eletroquímica de um filme com o compósito polimérico

Com o objetivo da caracterização eletroquímica e possível aplicação do mesmo em dispositivo eletrônico, obtiveram-se filmes através das seguintes formas de deposição: por evaporação do solvente, eletroforética e eletrostática.

4.5.1.1. Deposição por evaporação do solvente

A partir de 4 horas de reação, foram depositadas, sobre um eletrodo de carbono vítreo, alíquotas de 5 μL da solução preparada, deixando-se secar por 30 minutos adicionando por cima do filme formado 5μL de Nafion® (solução 5% em água) secando por 30 minutos em dessecador.

O Nafion® é um polímero de troca iônica perfluorosulfonado, higroscópico de estrutura composta, basicamente, por três regiões: uma cadeia hidrofóbica de flúor carbono; sítios hidrofílicos de clusters iônicos de grupos sulfonato e uma região interfacial entre estas duas regiões (Figura 53). Suas propriedades como estabilidade química, mecânica e térmica, seletividade a diferentes cátions e alta condutividade iônica, torna-o bastante adequado para a produção de filmes (Pinheiro, 2005). Este polímero foi empregado neste trabalho como uma membrana de separação, mantendo o filme sobre o eletrodo.

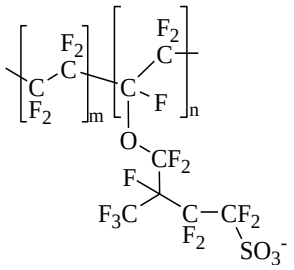


Figura 53: Estrutura do Nafion ®

As características redox dos filmes foram analisadas por voltametria cíclica em potencial de 0.6 à - 0.7 V (*vs* Ag/AgCl (KCl 3 mol/L)), na velocidade de 10 mV/s, usando solução de NaCl 0.1 mol/L como eletrólito suporte, eletrodo de platina como contra eletrodo, Ag/AgCl (KCl 3 mol/L) como referência (Figura 54).

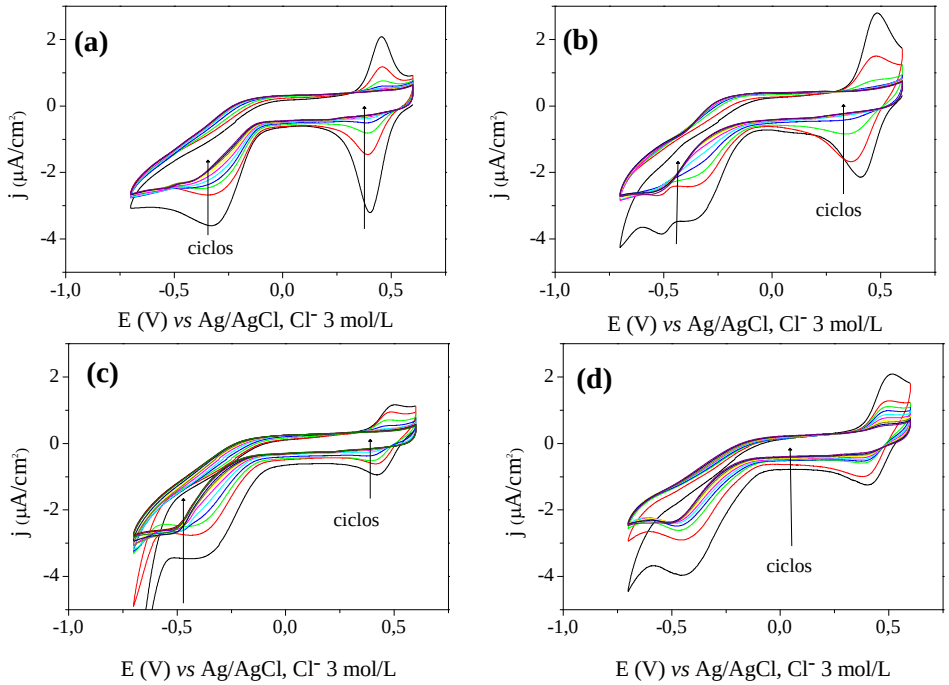


Figura 54: Voltametria cíclica da alíquota retirada em **(a)** 4 horas; **(b)** 18 horas; **(c)** 20 horas e **(d)** 22 horas de reação depositada sobre eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho), na velocidade de varredura de 10 mV/s em NaCl 0,1 mol/L.

Observa-se um pico de redução próximo a E = - 0,33 V (versus Ag/AgCl, Cl^- 3 mol/L), referente ao polímero e outros picos redox centralizados em E = 0,43 V, atribuídos à oxidação e redução de nanopartículas de Au menores que 4 nm (Masitas, 2012), que desaparecem com o número de ciclos e diminuem com o tempo de reação (Figura 54).

Esse tipo de deposição não foi o mais apropriado para este caso, pois o filme não apresentou estabilidade para vários ciclos, não foi possível controlar de maneira exata a quantidade de material depositada sobre o eletrodo, tornando o experimento pouco reprodutível. Neste substrato não era possível observar as características eletrocrômicas existentes.

4.5.1.2. Deposição eletrostática ("Layer-by-Layer")

Foram fabricados filmes por deposição eletrostática (LBL), usando uma solução de 1 g/L de poli (dialildimetilamônio) (PDDA) como policátion e o PSS presente na solução das nanopartículas formadas, como poliânion, o substrato utilizado foi vidro com ITO depositado. O crescimento do filme foi avaliado por espectroscopia na região do visível (Figura 55).

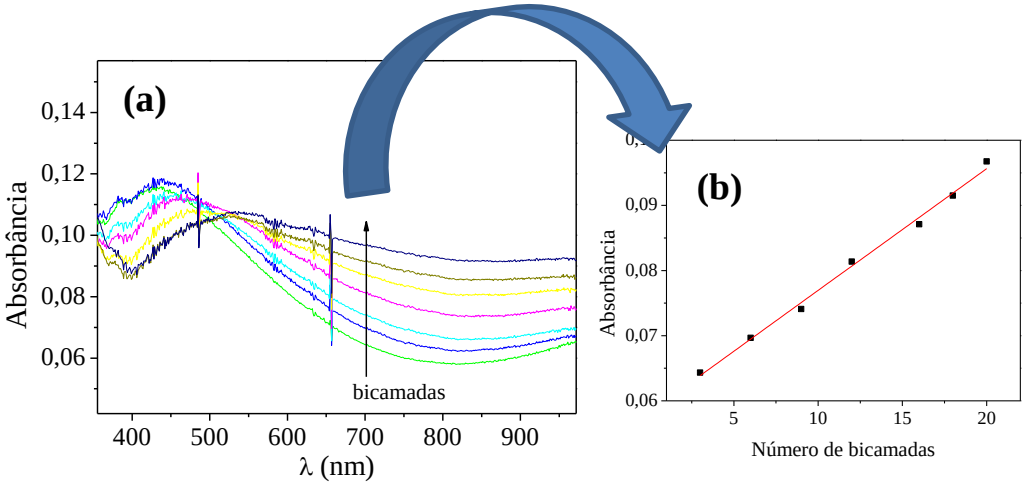


Figura 55: Avaliação do crescimento do filme de AuNP:PEDOT:PSS e PDDA por *Layer-by-Layer*, **(a)** espectros de UV-vis obtidos para cada bicamada, **(b)** gráfico de absorbância em função das bicamadas em λ = 700 nm.

As características óptica-eletrônicas desses eletrodos modificados foram avaliadas através de experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria acoplados com medidas de transmitância (Figura 56).

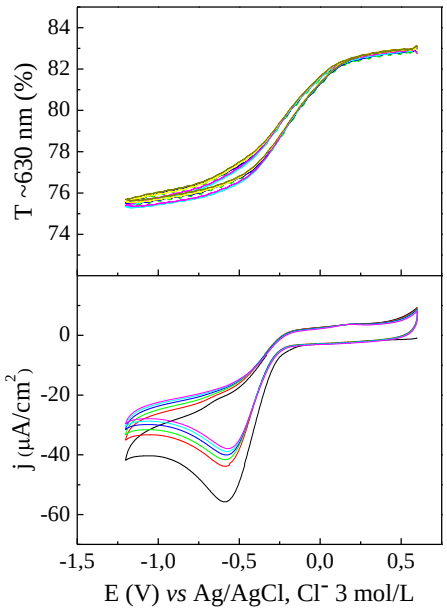


Figura 56: Voltametria cíclica e eletrocromismo do filme de nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS e PDDA depositado por *LbL*, 20 bicamadas em ITO. Experimento realizado em NaCl 0,1 mol/L, usando eletrodo de Ag/AgCl, Cl^- 3 mol/L como referência, eletrodo de Pt como contra-eletrodo, em potencial de 0.6 à -1.2 V na velocidade de 10 mV/s.

Na voltametria cíclica acoplada com medidas de transmitância, observa-se a mudança de transmitância reversível de variação de 7%, apresentando baixa histerese. Apresentando um pico de redução em 0,59 V (*vs* AgCl, Cl^- 3 mol/L) irreversível, sendo atribuído a provável redução de oxigênio da solução que não foi tratada previamente com o borbulhamento de N_2 (Figura 56).

Para saber se a mudança de cor é realmente devido ao processo de oxidação e redução do polímero, foram obtidas curvas da derivada da absorbância sobre o tempo versus o potencial aplicado (dA/dt *vs* E) (Figura 57).

A atividade eletroquímica do PEDOT está relacionada com a entrada e saída de carregadores de carga dentro do material (compensação de cargas). Com base nisso, a absorbância está relacionada com a densidade de corrente de acordo com as equações abaixo:

$$\mathbf{A = \varepsilon bc} \qquad \textbf{(Equação 5)}$$

$$\frac{dA}{dt} = \varepsilon b \left(\frac{dc}{dt}\right) = \frac{j\varepsilon}{nF} \qquad \textbf{(Equação 6)}$$

Onde ε é a absortividade molar do filme, b é a espessura do filme, c é a concentração de sítios ativos no eletrodo, j é a densidade de corrente, n é o número de elétrons participantes da reação redox e F é a constante de Faraday. Se a mudança de cor for ocasionada por processos faradaícos, a variação de absorbância coincide com os picos de oxidação e redução no voltamograma.

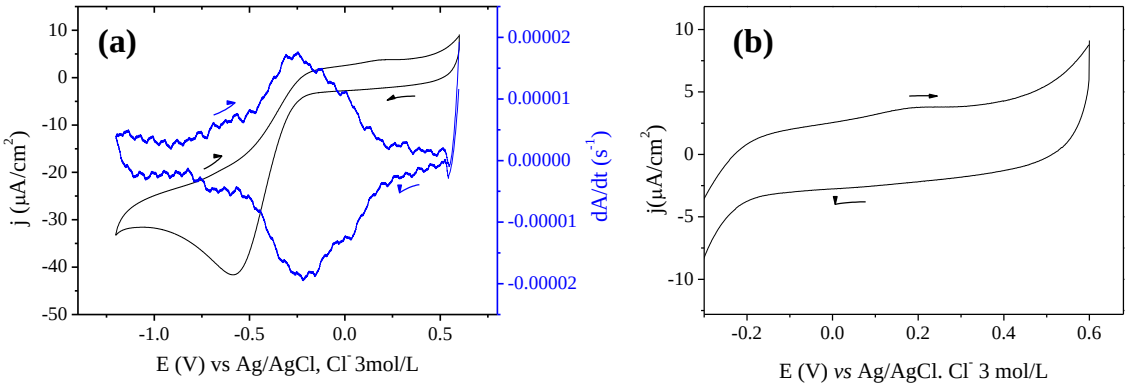


Figura 57: (a) Voltametria cíclica e diferencial da absorbância *vs* E para PEDOT:PSS:AuNPs/PDDA depositadas por LBL, 20 bicamadas em ITO. Experimento realizado em NaCl 0,1 mol/L, usando eletrodo de Ag/AgCl, Cl^- 3 mol/L como referência, eletrodo de Pt como contra-eletrodo, em potencial de 0.6 à -1.2 V (*vs* Ag/AgCl, Cl^- 3 mol/L) na velocidade de 10 mV/s. **(b)** Expansão do voltamograma entre os potenciais de – 0,3 à 0,6 V (*vs* Ag/AgCl, Cl^- 3 mol/L).

Nas curvas da derivada da absorbância sobre o tempo versus o potencial aplicado (dA/dt *vs* E), observa-se que a variação de absorbância começa em 0 V (*vs* Ag/AgCl, Cl- 3mol/L), chegando a um valor máximo em - 0.2 V (vs Ag/AgCl, Cl- 3mol/L). Portanto, o processo de redução observado em - 0,59 V possui uma pequena participação na variação de cor observada neste comprimento de onda.

Com a finalidade de atribuir ao nanocompósito sintetizado biodegradabilidade. A estratégia adotada foi usar a quitosana, um polímero conhecido por sua biocompatibilidade e biodegradabilidade (Santos Jr, 2002).

Para fabricação do filme em substrato de ITO depositado foi utilizado como policátion a quitosana em solução aquosa de ácido acético pH 5,0. O crescimento das bicamadas foi acompanhado por espectroscopia na região do visível (Figura 58).

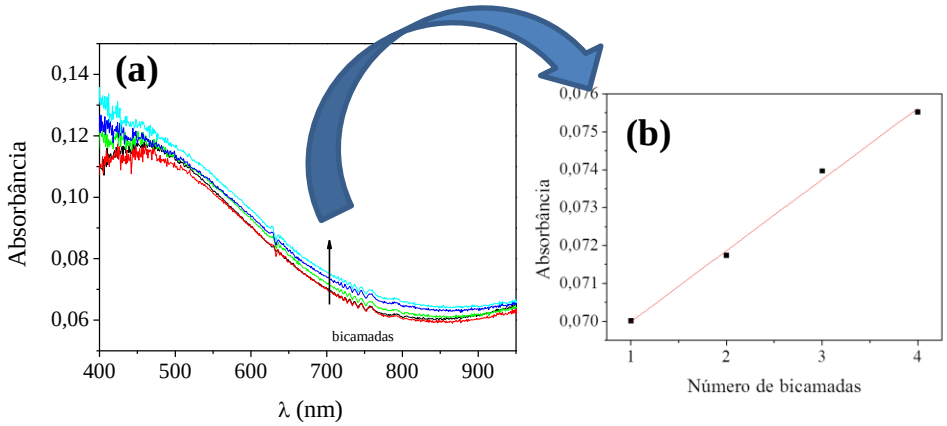
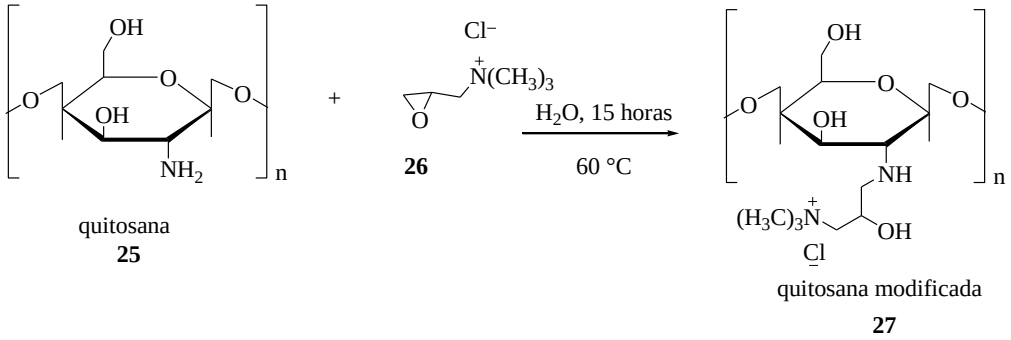


Figura 58: Análise do crescimento das bicamadas por espectroscopia, **(a)** espectro na região do visível; **(b)** absorbância versus numero de bicamadas em comprimento de onda de λ = 700 nm.

Para melhorar as propriedades do policátion como a solubilidade em água e aumentar as interações eletrostáticas do mesmo com o poliânion e, dessa forma, aumentar o crescimento do filme, foi modificada a quitosana adicionando-se uma cadeia carbônica com um grupamento amônio (Loubaki, 1991).

A uma solução de quitosana 90% acetilada (**25**), dispersa em água, adicionou-se o cloreto de glicidil trimetilamônio (**26**) levando a mistura reacional a 60 °C, por 15 horas, fornecendo a quitosana modificada (**27**) como um pó branco solúvel em água (Esquema 19).



Esquema 19: Preparação da quitosana modificada.

A caracterização do polímero **27** foi através de espectros de infravermelho (Figura 59). Podemos atribuir, as vibrações 3200 e 1500 cm^{-1}, que aparecem apenas no espectro de IV da quitosana modificada, ao íon amônio (Silverstein, 1998). Provando a diferença estrutural na quitosana promovida por tal modificação.

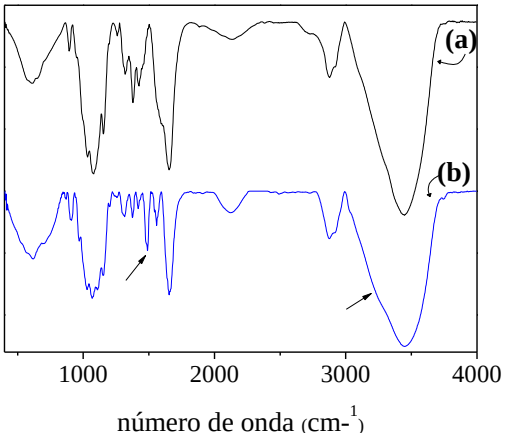


Figura 59: Espectro de infravermelho da: **(a)** quitosana (**25**) e **(b)** quitosana com a modificação (**27**).

Foram fabricados filmes por deposição eletrostática (Layer-by-Layer), usando uma solução de 1g/L de **27** como policátion e 0,01% de PSS presente na solução das nanopartículas formadas, como poliânion, os substratos utilizados foram ITO e ouro. O crescimento do filme foi avaliado por espectroscopia na região do visível (Figura 60) (Figura 61) e microbalança de cristal de quartzo (Figura 61).

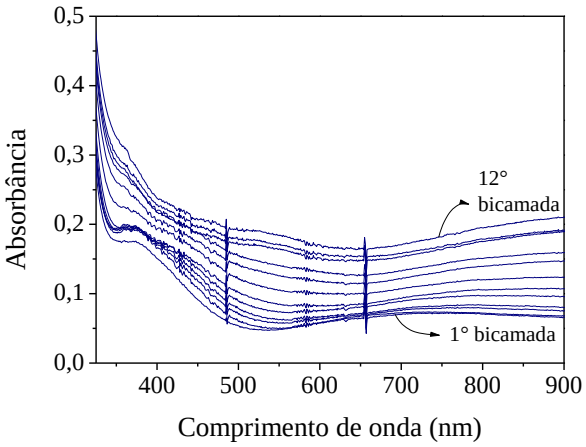


Figura 60: Espectro de absorbância do crescimento do filme por deposição eletrostática.

Observou-se tanto na análise por espectroscopia quanto pela massa, que até 4° bicamada é pequeno, aumentando de maneira linear após a 4° bicamada (Figura 61).

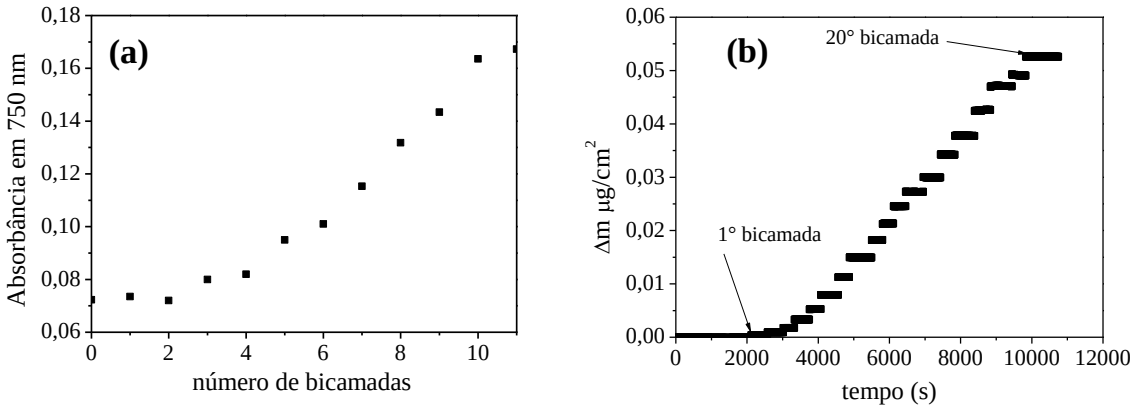


Figura 61: Análise do crescimento do filme (a) Absorbância em 750 nm e (b) variação de massa.

Foi produzido um filme de 20 bicamadas de **27** e o nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS, a eletroatividade do filme foi avaliada por voltametria cíclica (Figura 62).

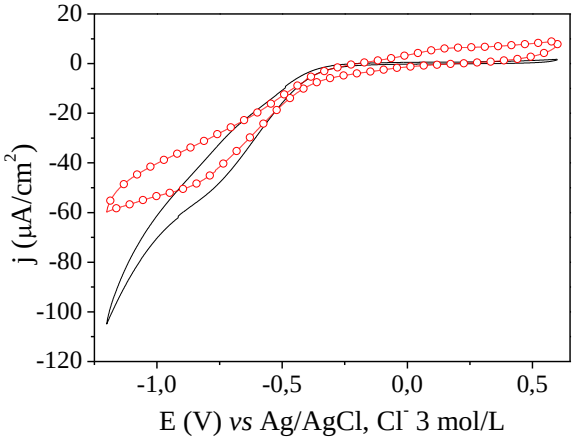


Figura 62: Voltametria cíclica em solução 0,1M de NaCl, a 10mV/s do (-) substrato: ITO e do (-○-) filme de 20 bicamadas de Quit/AuNP:PEDOT:PSS depositado eletrostaticamente.

A morfologia do filme foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, onde se observa um filme poroso nanoestruturado, característica que o torna interessante para engenharia de tecido (Sachlos, 2003) (Figura 63).

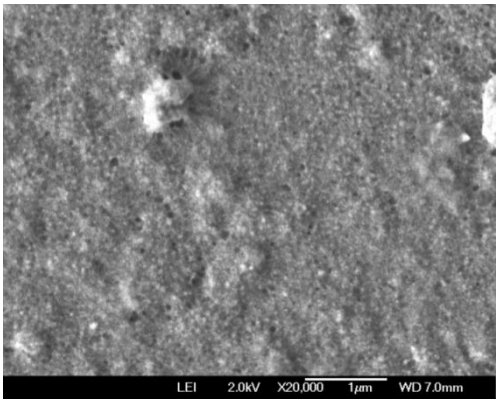


Figura 63: Micrografia de MEV do filme AuNP:PEDOT:PSS/ Quitosana **27**de 20 bicamadas preparado por deposição eletrostática.

4.5.1.3. Deposição eletroforética

A deposição eletroforética consiste no movimento de partículas carregadas sob um campo elétrico aplicado, formando depósitos em dos eletrodos, de forma que, as características morfológicas do filme podem ser controladas pelo campo elétrico ou pelo tempo de deposição (Vidotti, 2009) (

Figura **64**). As vantagens desta técnica são: simplicidade do arranjo experimental, baixo custo de equipamentos, velocidade de deposição, facilidade no controle da espessura (Kanamura, 2004).

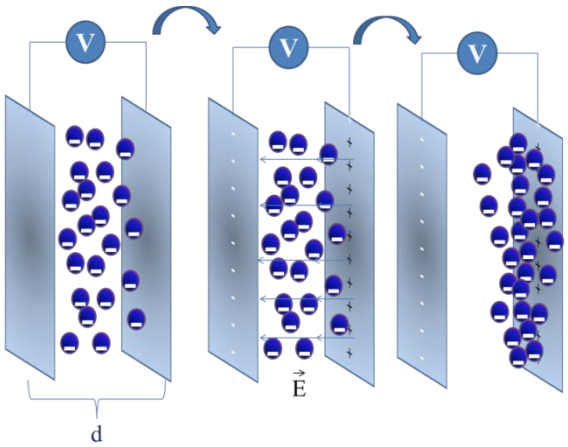


Figura 64: Representação esquemática de deposição eletroforética, figura adaptada da referência (Vidotti, 2009) com autorização, direito autorais 2009, Springer.

Para aplicação de EPD no processamento de materiais é essencial usar suspensões estáveis contendo partículas livres para se movimentarem quando aplicado o campo elétrico (Corni, 2008).

Na deposição eletroforérica, dois eletrodos de ITO de mesmo tamanho foram colocados em uma cuba contendo a solução de AuNP preparada previamente, separados a uma distância d = 1 cm, aplicando-se o potencial de + 1,15 V (Campo elétrico de 1,15 V/cm) por 60, 90, 120, 240 minutos (Figura 65).

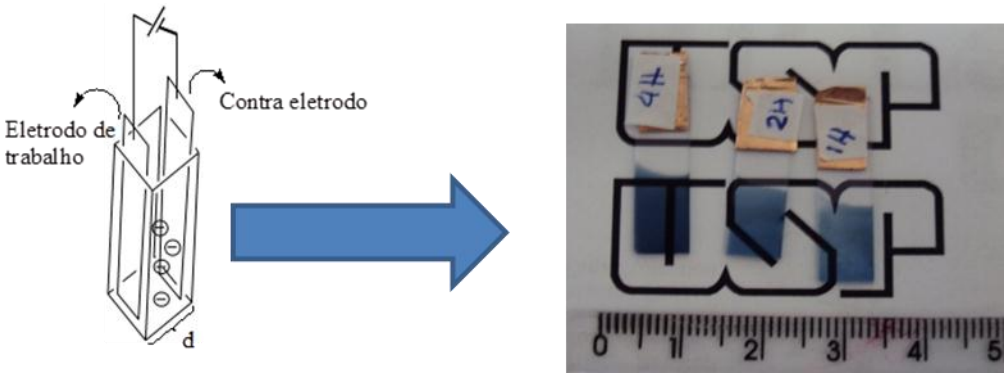


Figura 65: Arranjo de eletrodos utilizados na EPD e imagens dos eletrodos modificados obtidos aplicando-se campo elétrico de 1,15 V/cm nos tempos de 4, 2 horas e 1 hora, da esquerda para direita.

4.5.1.3.1. Caracterização do Filme

A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (figuras 66 e 67, respectivamente).

A rugosidade média quadrática (rms) calculada para as imagens de AFM foram de 17 nm, 30 nm e 23 nm para os filmes depositados por 1, 2 e 4 horas, respectivamente.

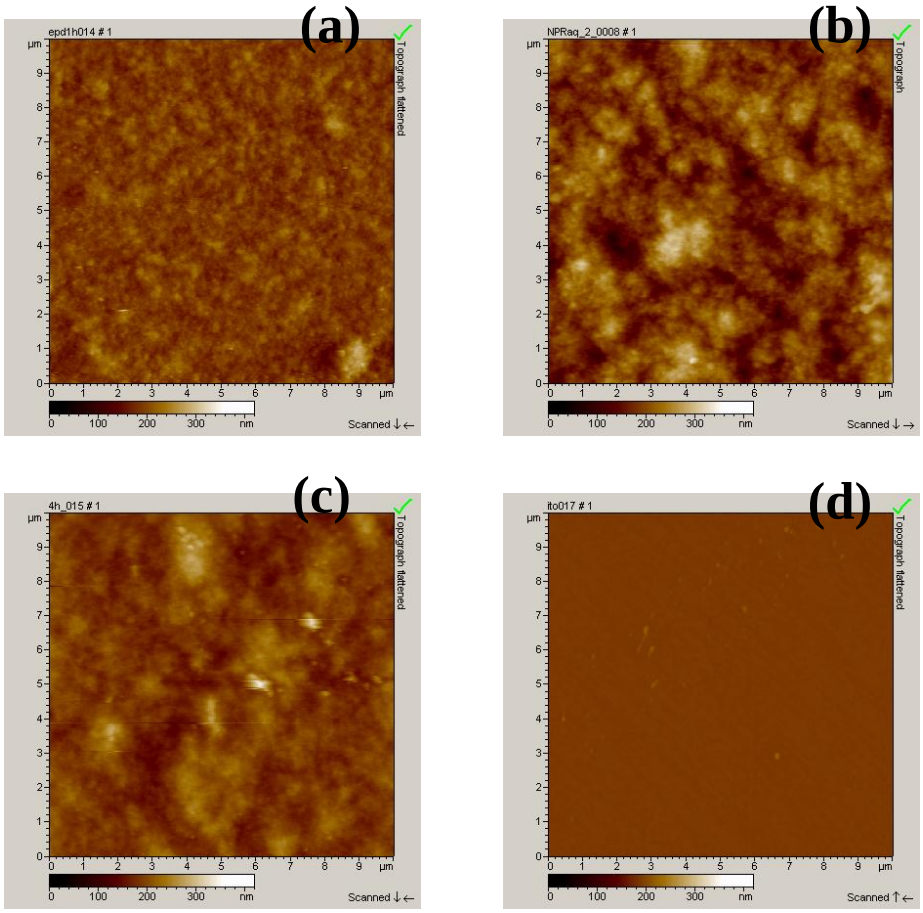


Figura 66: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes depositados por EPD por (a) 1 hora; (b) 2 horas; (c) 4 horas e (d) substrato sem o filme.

Foi possível observar, nas imagens de microscopia eletrônica de varredura que os filmes produzidos apresentam-se grande porosidade, fato que contribui para um melhor desempenho do material. Para melhor análise da composição dos filmes produzidos, foram obtidas imagens de MEV utilizando o detector de elétrons retro-espalhados (ERE) (Figura 67 (b)). Esta ferramenta proporciona

maior contraste na imagem, de forma que, os elementos com maior peso atômico apresentam-se brilhantes. Na Figura 67 (b), os pontos brilhantes na amostra são referentes à nanopartícula de Au e a parte escura, ao polímero. Há partículas de ouro espalhadas por todo filme polimérico, evidenciando um filme homogêneo.

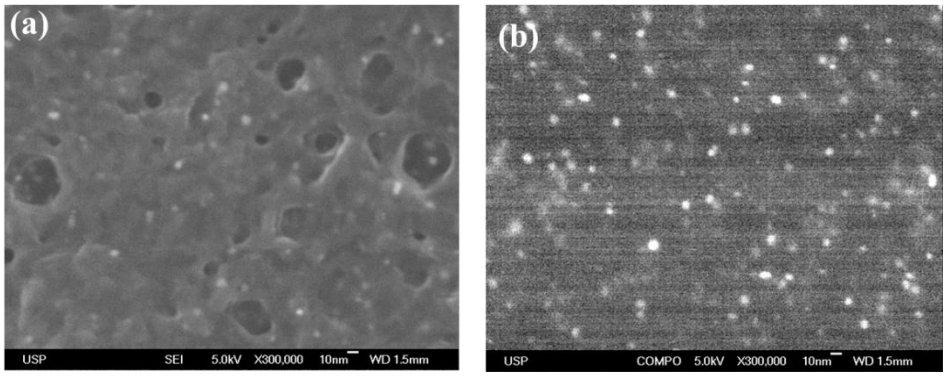


Figura 67: (a) Imagem de MEV utilizando o detector de elétrons secundários (ES) do filme de AuNP:PEDOT:PSS depositado através deposição eletroforética sobre ITO por 2 horas; **(b)** imagem de microscopia eletrônica utilizando o detector de ERE do mesmo filme.

A distribuição das nanopartículas de Au dentro do filme polimérico foi examinada através de imagens monitorando ERE, adquiridas usando feixes de elétrons com diferentes tensões de aceleração. Elétrons mais energéticos, com maior poder de penetração, podem ser gerados através de grandes tensões de aceleração (Goldstein, 2003), permitindo a imagens de nanopartículas de Au em diferentes profundidades no filme. A figura 68 mostra imagens adquiridas usando o detector de ERE em tensões de aceleração de 5, 10, 20 e 30 kV. Devido a grande diferença entre os pesos atômicos entre o Au e os átomos que compõem o PEDOT:PSS, podemos observar grande contraste. Quanto maior a tensão de aceleração do feixe de elétrons, mais partículas brilhantes são observadas, o que mostra que as nanopartículas de ouro estão homogeneamente distribuídas por toda espessura do filme.

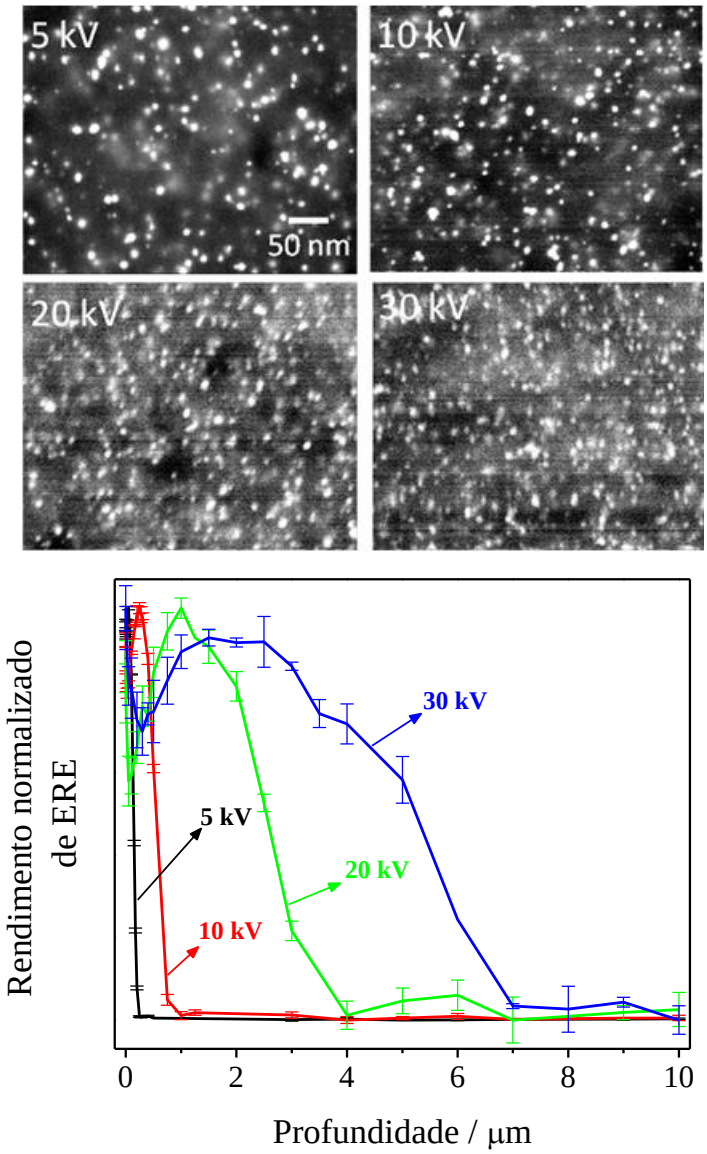


Figura 68: Imagem de MEV utilizando o detector ERE do filme de AuNP:PEDOT:PSS preparado por deposição eletroforética sobre ITO por 2 horas, adquiridas feixes de tensão de aceleração de 5, 10, 20 e 30 kV e a simulação de Monte Carlo realizado pela professora Dra. Ângela Albuquerque Teixeira Neto da Universidade Federal do ABC de rendimento de elétrons retro-espalhados em função da profundidade do filme de nanocompósito.

4.5.1.3.2. Comportamento espectroelectroquímico

Foi monitorado o espectro de absorbância aplicando-se potenciais de -1,2 a 0,6 V (*vs* Ag/AgCl, 3 mol/L) mostrados na Figura 69.

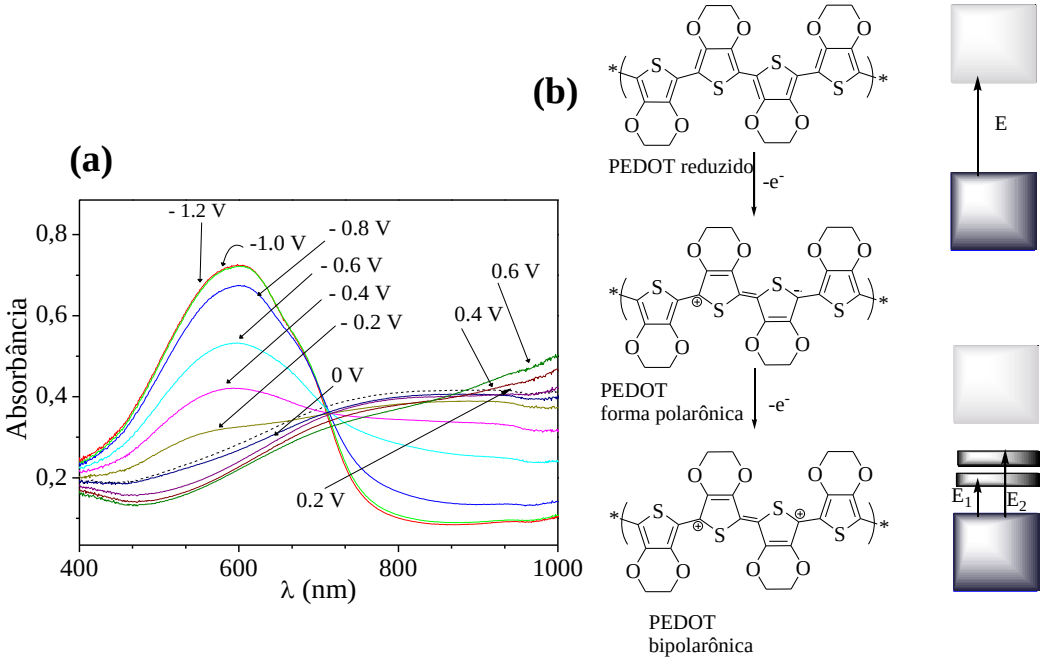


Figura 69: (a) Espectro de absorbância do filme de AuNP:PEDOT:PSS depositado por EPD (sobre ITO, por 2 horas), em diferentes potenciais aplicados vs Ag/AgCl, 3 mol/L. **(b)** Estruturas moleculares do PEDOT nas formas reduzida e oxidada e possíveis transições eletrônicas observadas.

O máximo de absorbância é alcançado para os potenciais de -1,0 a -1,2 V e está localizado em 600 nm, correspondendo à transição π–π^* do PEDOT no estado reduzido (Garreau, 1999) (Lapkowski, 2000). Desta forma, o filme apresenta uma coloração azul escuro neste estado. Com o aumento do potencial aplicado, elétrons π são retirados, há um aumento de subníveis de energia entre a transição π–π^*, caracterizando a dopagem do tipo p. A transição eletrônica, torna-se menos energética, diminuindo a absorbância em 600 nm e surgem bandas próximas à região de infravermelho, ocasionando maior transparência do filme (Figura 69). Estes dados são consistentes com resultados prévios (Garreau, 1999) (Lapkowski, 2000) (Duluard, 2010) e com dados observados na voltametria cíclica mostrada a seguir (Figura 70).

Combinado com a voltametria cíclica foi monitorada a transmitância do filme em aproximadamente 630 nm (Figura 70). Quando o potencial aumenta na direção de potenciais mais positivos (oxidação), a transmitância diminui, pois a banda analisada é característica do polímero no estado reduzido, com um pico de redução próximo a - 0,4 V (*vs* Ag/AgCl, 3 mol/L). A transmitância para esse

comprimento de onda e velocidade de varredura exibe pouco efeito de histerese, ou seja, o traço para o potencial reverso está próximo ao do direto. Tanto o comportamento redox quanto o eletrocrômico mantiveram-se estáveis por, pelo menos, 50 ciclos.

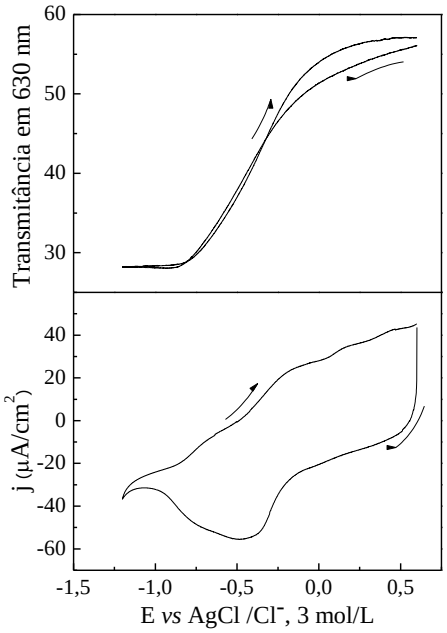


Figura 70: Voltametria cíclica do filme de AuNP:PEDOT:PSS depositado por EPD por 2 horas, em NaCl 0.1 mol/L a 10 mV/s, experimento associado com medidas de transmitância em 630 nm.

Tendo em vista uma melhor análise do fenômeno de eletrocromismo observado no material, foram obtidas curvas da derivada da absorbância sobre o tempo versus o potencial aplicado (dA/dt *vs* E) (Figura 71).

Como já discutido anteriormente, atividade eletroquímica do PEDOT está relacionada com a entrada e saída de carregadores de carga dentro do material (compensação de cargas).

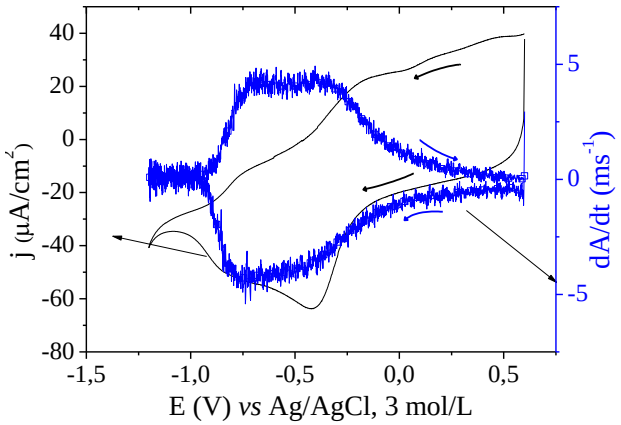


Figura 71: Voltametria cíclica e diferencial da absorbância vs E do filme de AuNP:PEDOT:PSS depositado por EPD no tempo de 2 horas. Na velocidade de varredura de 10 mV/s, em 0,1 mol/L de NaCl.

Na figura 71, a voltametria cíclica e a curva da absorbância diferencial voltamétrica possuem a mesma tendência, os picos voltamétricos coincidem com os máximos de absorção, neste comprimento de onda, indicando se tratar de um processo faradaíco típico, o qual está totalmente relacionado com a variação das propriedades ópticas do eletrodo modificado.

Essa ferramenta também é útil para determinar o potencial de redução e de oxidação mais apropriados a fim de minimizar consumo energético com o contraste óptico otimizado (Duluard, 2010). Os potenciais determinados foram de - 0,75/0,5 V *vs* Ag/AgCl, Cl^- 3mol/L.

O desempenho eletrocrômico dos filmes fabricados foi observado através de cálculos dos seguintes parâmetros: contraste óptico; eficiência eletrocrômica e tempo de resposta, a partir dos dados obtidos com a cronoamperometria (Figura 72).

Neste trabalho a eficiência eletrocrômica foi calculada através dos dados de cronoamperometria com medidas de transmitância, usando a carga necessária para se chegar a 100% da variação óptica. O tempo de resposta foi calculado como o tempo de 90% da variação óptica.

Os parâmetros eletrocrômicos citados foram analisados através do experimento de cronoamperometria com duplo salto de potencial utilizando os

potenciais - 1,2 e 0,6 V *vs* Ag/AgCl, 3 mol/L, conduzindo ao filme totalmente reduzido e totalmente oxidado, respectivamente (Figura 73).

O contraste óptico obtido foi de 30 %, um valor considerável por ser bem perceptível ao olho humano, esse comportamento era esperado devido as características do PEDOT que, como foi apresentado na Figura 69, durante o processo de oxidação, torna-se transparente e azul no de redução. A intensidade da coloração depende da quantidade de material depositado no filme. A nano estrutura permite filmes com muito material, porém menos espessos e com bons contrastes ópticos.

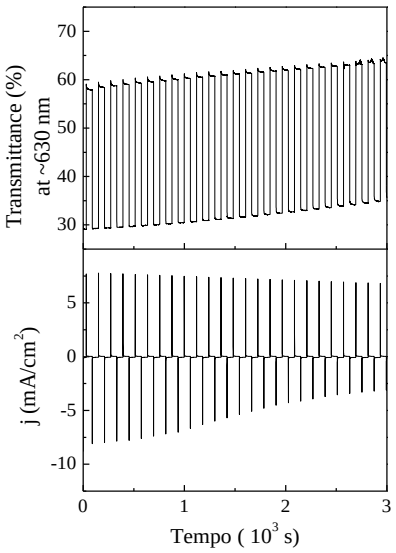


Figura 72: Cronoamperometria com duplo salto de potencial (-1,2 e 0,6V vs Ag/AgCl, 3mol/L) e espectroeletroquímica do filme depositado eletroforéticamente por 2 horas. Eletrólito: NaCl 0,1 mol/L.

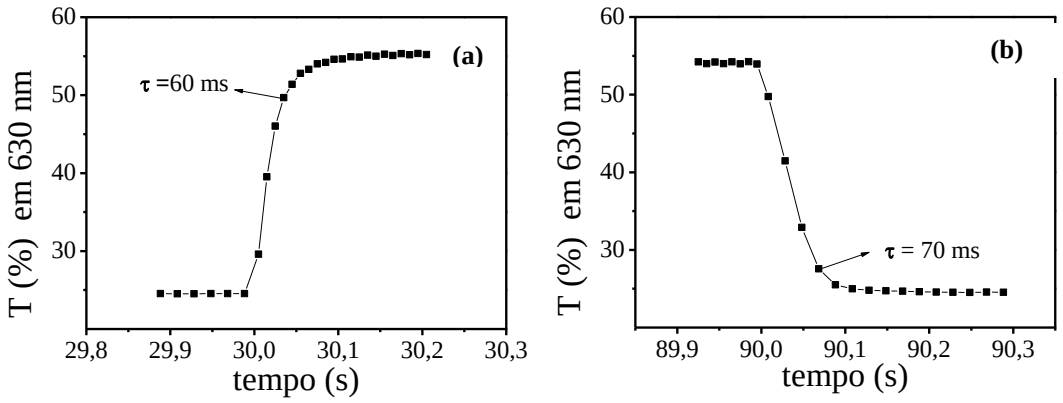


Figura 73: Tempo de resposta eletrocrômica para o filme depositado por EPD por 2 horas. Potenciais aplicado de **(a)** -1,2 para 0,6 V e **(b)** 0,6 para -1,2 V vs Ag/AgCl, 3mol/L, em NaCl 0,1mol/L.

A eficiência eletrocrômica e o tempo de resposta encontrados para o processo de descoloração foram de 166 cm^2/C e 60 ms, considerada uma eficiência muito boa e tempo de resposta muito rápido. Os valores para o processo de coloração também foram muito bons sendo de 350 cm^2/C de eficiência em 70 ms.

Os valores dos tempos de resposta encontrados foram muito interessantes, concluindo-se que a mudança de cor é considerada instantânea, sendo estes valores melhores que filmes nanoestruturados de dispositivos eletrocrômicos vastamente estudados como PEDOT (Gaupp, 2002) (Osuna, 2010), WO_3 nanoestruturado (Jiao, 2012) (Yao, 2012).

A tabela (Tabela 6) abaixo apresenta dados de PEDOT em diversas formas de deposição.

Tabela 6: Dados de características eletrocrômicas do PEDOT em diferentes tipos de deposição

Característica do filme	Δ%T	η (cm^2/C)	τ (ms)
PEDOT Eletropolimerização sobre nanotubos de carbono em PET-50 (nanoestruturas) (Osuna, 2010)	35	638	150
PEDOT eletropolimerizado sobre ITO (Qp= 27,9 mC/cm^2) (Gaupp, 2002)	48	192	330
Dispersão depositada sobre ITO com evaporação do solvente (Duluard, 2010)	6,9	-	-
PEDOT:PSA eletropolimerizada (Girotto, 2000)	52	320	4000
PEDOT:PSS:AuNP EPD 2 horas	30	350	70

De acordo com resultados obtidos na literatura, pode-se concluir que a morfologia é fundamental para um bom desempenho de um dispositivo eletrocrômico, melhores resultados são obtidos para os filmes formados através da eletropolimerização. O filme eletropolimerizado sobre nanotubos de carbono apresenta excelente eficiência eletrocrômica e tempo de resposta, em um contraste óptico considerável, devido a, principalmente, nanoestrutura.

O que torna especial e inovador o material preparado neste trabalho é o PEDOT preparado quimicamente, permitindo uma produção em grande escala, apresenta melhores resultados do que materiais preparados por eletrodeposição.

A estrutura da nanopartícula formada contendo um núcleo de ouro envolto por uma fina camada eletrocrômica polimérica (estrutura “core-shell”) é fundamental para explicação do excelente desempenho do material. A nanoestrutura permite um maior número de sítios ativos em relação a um filme homogêneo e o filme poroso facilita o acesso de cátions para compensação de carga, diminuindo o tempo de resposta e melhorando a eficiência. Outro fato determinante é um caminho de difusão iônica (δ), da ordem de 2 a 4 nm, muito menor do que em filmes homogêneos (Figura 74). Lembrando que, para ocorrer a reação de oxi-redução, deve-se ocorrer intercalação de íons no polímero para compensação de cargas e esta intercalação pode ser realizada rapidamente sem impedimentos. O núcleo metálico funciona como um fio condutor melhorando o transporte eletrônico por todo filme.

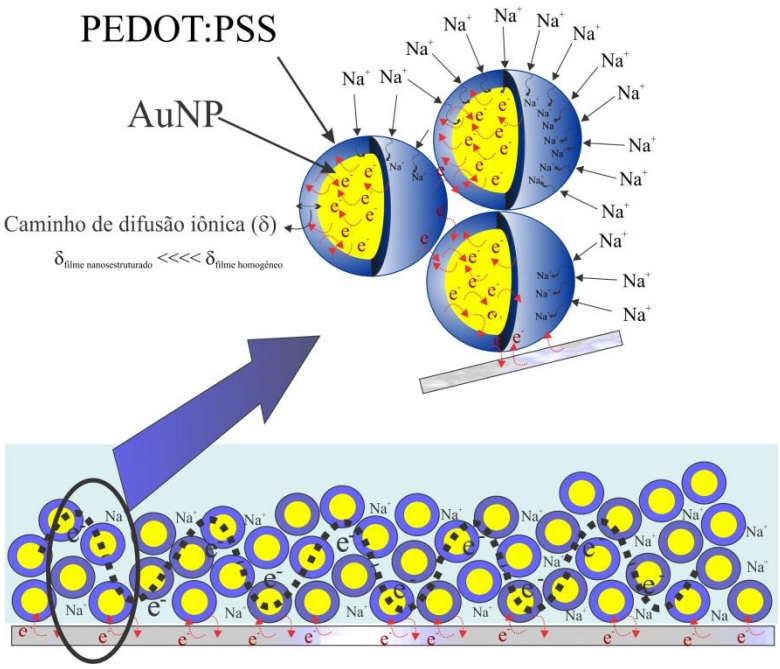


Figura 74: Ilustração explicando o bom desempenho do filme do nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS, apresentando um filme poroso nanoestruturado, permitindo a condução iônica e a difusão de íons para compensação de cargas no polímero com um caminho menor que 4 nm, referente a espessura da camada polimérica no nanocomposito, e a condução eletrônica entre o núcleo da nanopartícula e a sua camada.

Foram realizados diversos ciclos a fim de se analisar a estabilidade do filme, o mesmo manteve as características eletrocrômica por, pelo menos 20 ciclos de coloração e descoloração (Figura 72).

Os mesmos experimentos apresentados foram realizados para os outros filmes produzidos com diferentes quantidades de material, os parâmetros eletrocrômicos calculados foram reunidos na tabela 7 e os gráficos obtidos encontram-se em anexo (Figuras A 11- A13) (Tabela 7).

Tabela 7: Parâmetros eletrocrômicos obtidos para os filmes depositados por EPD em diferentes tempos do nanocompósito AuNP:PEDOT:PSS.

Tempo de deposição	$Q_{redução}$ (mC/cm^2)	$\eta_{redução}$ (cm^2/C)	$T_{coloração}$ (%)	$\tau_{coloração}$ (s)	$Q_{oxidação}$ (mC/cm^2)	$\eta_{oxidação}$ (cm^2/C)	$T_{descoloração}$ (%)	$\tau_{descoloração}$ (s)
1 Hora	1,0	330	27	0,09	2,0	166	58	0,06
2 Horas	1,0	350	24	0,07	2,0	175	54	0,06
4 Horas	2,0	335	9	0,13	3,0	223	41	0,13
6 Horas	11,0	61	4	0,25	4,0	168	20	0,4

Valores de contraste ópticos similares (30 a 32%) foram encontrados para os filmes com tempo de deposição de 1 a 4 horas, significando que, para estes casos a espessura do filme não interfere no contraste óptico. Tempos de resposta menores que 100 ms, tanto para o processo de coloração como descoloração, foram encontrados para filmes com tempo de deposição menores que 4 horas. Este tempo extremamente rápido é atribuído ao grande número de poros e canais presentes nesses filmes de modo a facilitar a difusão de íons pelo filme nanoestruturado.

5. Conclusão

Os objetivos principais desse trabalho, que foram estudar e procurar alternativas de melhorar a processabilidade do PEDOT, tendo em vista uma aplicação industrial, e melhorar a degradabilidade do mesmo para uma possível aplicação em engenharia de tecidos, através da síntese química, foram alcançados.

Foi preparado o edot-PDLLA, usando como iniciador da polimerização o EDOT-OH. O polímero obtido possuía em uma das pontas de cadeia, uma unidade de EDOT. O mesmo foi submetido à copolimerização através da oxidação do EDOT, onde foi controlada a quantidade de EDOT.

A estrutura química do copolímero obtido foi confirmada por RMN e IV, apresentando solubilidade, boa estabilidade térmica, adequada taxa de degradabilidade e não exibiu citotoxicidade, permitindo bom crescimento e adesão de fibroblastos.

Este trabalho é muito importante do ponto de vista científico, pois apresenta o PEDOT capaz de se solubilizar em solventes orgânicos e de se degradar. Sobre os produtos de degradação de polímeros condutores e seu efeito no organismo vivo são estudos que devem ser realizados com muita cautela.

Foi apresentado a síntese de um nanocompósito com nanopartícula de ouro e PEDOT:PSS, o qual foi caracterizado por MET, DRX e espectroscopia Raman para confirmar a estrutura de “caroço e casca”. Foi utilizado para produção de filmes destacando-se os filmes produzidos por EDP, que forneceu filmes homogêneos e porosos permitindo um excelente desempenho em eletrocromismo, diminuindo o tempo de resposta de forma a alcançar valores menores de que 100 ms, apresentando bons contrastes ópticos. Este fato se deve a grande diminuição do caminho de difusão do contra-íon para balancear a reação redox, que promove a mudança reversível na transmitância.

Foram apresentadas através da síntese química do PEDOT, diferentes arquiteturas desse polímero, que tem grande influência em sua aplicação.

6. Referências Bibliográficas

Abidian, M. R., Corey, J. M., Kipke, D. R., Martin, D. C. 2010. Conducting-Polymer Nanotubes Improve Electrical Properties, Mechanical Adhesion, Neural Attachment, and Neurite Outgrowth of Neural Electrodes. *Small.* 2010, Vol. 6, pp. 421-429.

Barbanti, S. H., Zavaglia, C. A. C., Duek, E. A. R. 2005. Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* 2005, Vol. 15, pp. 13-21.

Bendrea, A.-D., Cianga, L., Cianga, I. 2011. Review paper: Progress in the Field of Conducting Polymers for Tissue Engineering Applications. *Journal of Biomaterials Applications.* 2011, Vol. 26, pp. 3-83.

Bhandari, S., Deepa, M., Singh, S., Govind, G., Kant, R. 2008. Redox behavior and optical response of nanostructured poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films grown in a camphorsulfonic acid based micellar solution. *Electrochimica Acta.* 2008, pp. 3189–3199.

Bhang, S. H., Jeong, S. I., Lee, T.-J., Jun, I., Lee, Y. B., Kim, B.-S., Shin, H. 2012. Electroactive Electrospun Polyaniline/Poly[(LLlactide)-of Neural Cell Function. *Macromolecular Bioscience.* 2012, Vol. 12, pp. 402–411.

Bhattacharyya, D., Howden, R. M., Borrelli, D. C., Gleason, K. K. 2012. Vapor Phase Oxidative Synthesis of Conjugated Polymers and Applications. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* 2012, Vol. 50, pp. 1329-1351.

Chai, C., Leong, K. W. 2007. Biomaterials Approach to Expand and Direct Differentiation of Stem Cells. *Molecular Therapy.* 2007, Vol. 15, pp. 467–480.

Chiang, C. K., Fincher Jr, C. B., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., MacDiarmid, A. G. 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters.* 1977, Vol. 39, pp. 1098-1101.

Cini, N., Tulun, T.l., Decher, G., Ball, V. 2010. Step-by-Step Assembly of Self-Patterning Polyelectrolyte Films Violating (Almost) All Rules of Layer-by-Layer Deposition. *Journal of American Chemical Society.* 2010, Vol. 132, pp. 8264-8265.

Cooper, T. R., Storey, R.F. 2008. Poly(lactic Acid) and Chain-Extended Poly(lactic acid)-Polyurethane Functionalized with Pendent Carboxylic Acid Groups. *Macromolecules.* 2008, Vol. 45, pp. 655-662.

Corni, I., Ryan, M.P., Boccaccini, A. R. 2008. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. *Journal of the European Ceramic Society.* 2008, Vol. 28, pp. 1353-1367.

Crespilho, F. N., Zucolotto, V., Oliveira Jr., O. N., Nart, F. C. 2006. Electrochemistry of Layer-by-Layer Films: a review. *International Journal of Electrochemical Science.* 2006, Vol. 1, pp. 194-214.

Dai, Q., Li, Y., Zhai, L., Sun, W. 2009. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT)-based π-conjugated oligomers: Facile synthesis and excited-state properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2009, Vol. 206, pp. 164-168.

Daniel, M.-C., Astuc, D. 2004. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews.* 2004, Vol. 104, pp. 293-346.

Decher, G. 1997. Fuzzy Nanoassemblies:Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science.* 1997, Vol. 277, pp. 1232-1237.

Dhandayuthapani, B., Yoshida, Y., Maekawa, T., Kumar, D. S. 2011. Polymeric Scaffolds in Tissue Engineering Application: A Review. *International Journal of Polymer Science.* 2011, Vol. 2011, pp. 1-19.

Dowling, D. P., Miller, I. S., Ardhaoui, M., Gallagher, W. M. 2010. Effect of Surface Wettability and Topography on the Adhesion of Osteosarcoma Cells on Plasma modified. *Journal of Biomaterials Applications.* 2010, Vol. 00, pp. 1-21.

Du, X., Wang, Z. 2003. Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. *Electrochimica Acta.* 2003, Vol. 48, pp. 1713-1717.

Duek, E. A. R., Zavaglia, C. A. C., Belangero, W. D. 1999. In vitro study of poly(lactic acid) pin degradation. *Polymer.* 1999, Vol. 40, pp. 6465–6473.

Duluard, S., Ouvrard, B., Celik-Cochet, A., Campet, G., Posset, U., Schottner, G., Delville, M.-H. 2010. Comparison of PEDOT Films Obtained via Three Different Routes through Spectroelectrochemistry and the Differential Cyclic Voltaabsorptometry Method (DCVA). *Journal of Physical Chemistry B.* 2010, Vol. 114 (22), pp. 7445-7451.

Ferreira, M., Fiorito, P.A., Oliveira Jr., O.N., Torresi, S. I. C. 2004. Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared with the Layer-by-Layer (LbL) adsorption technique. *Biosensors & Bioelectronics.* 2004, Vol. 19(12), pp. 1611-5.

Garreau, S., Louarn, G., Buisson, J. P., Froyer, G., Lefrant, S. 1999. In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) PEDT. *Macromolecules.* 1999, Vol. 32, pp. 6807-6812.

Gaupp, C. L., Welsh, D. M., Rauh, R. D., Reynolds, J. R. 2002. Composite Coloration Efficiency Measurements of Electrochromic Polymers Based on 3,4-Alkylenedioxythiophenes. *Chemistry of Materials.* 2002, Vol. 14, pp. 3964-3970.

Girotto, E.M., De-Paoli, M. A. 2000. *Propriedades eletrocrômicas e fotoeletroquímicas do polipirrol dopado com dodecilsulfato e índigo carmim.* Campinas : UNICAMP, 2000.

Goldberg, M., Langer, R., Jia, X. 2007. Nanostructured materials for applications in drug delivery and tissue engineering. *Journal of Biomaterials Science -- Polymer Edition.* 2007, Vol. 18, pp. 241-268.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., R., Michael J. 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.* 3°. New York : Springer, 2003.

Göpferich, A. 1996. Mechanisms of Polymer degradation and erosion. *Biomaterials.* 1996, Vol. 17, pp. 103-114.

Groenendaal, B., Zotti, G., Aubert, P.-H., Waybright, S. M., Reynoldas, J.R. 2003. Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives. *Advanced Materials.* 2003, Vol. 15, 11, pp. 855-879.

Groenendaal, L.B., Friedrich, J., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J. R. 2000. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials.* 2000, Vol. 12, pp. 481-494.

Guimard, N. K. E., Sessler, J. L., Schmidt, C. E. 2009. Toward a Biocompatible and Biodegradable Copolymer Incorporating Electroactive Oligothiophene Units. *Macromolecules.* 2009, Vol. 42, pp. 502-511.

Guimard, N. K., Gomez, N., Schmidt, C. E. 2007. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science.* 2007, Vol. 32, pp. 876–921.

Huang, L., Hu, J., Lang, L., Wang, X., Zhang, P., Jing, X., Wang, X., Chen, X., Lelkes, P. I., MacDiarmidd, A. G., Wei, Y. 2007. Synthesis and characterization of electroactive and biodegradable ABA block copolymer of polylactide and aniline pentamer. *Biomaterials.* 2007, Vol. 28, pp. 1741–1751.

Huang, L., Zhuang, X., Hu, J., Lang, L., Zhang, P., Wang, Y., Chen, X., Wei, Y., Jing, X. 2008. Synthesis of Biodegradable and Electroactive Multiblock Polylactide and Aniline Pentamer Copolymer for Tissue Engineering Applications. *Biomacrololecules.* 2008, Vol. 9, pp. 850–858.

Ispas, A., Peipmann, R., Bund, A., Efimov, I. 2009. On the p-doping of PEDOT layers in various ionic liquids studied by EQCM and acoustic impedance. *Electrochimica Acta.* 2009, Vol. 54, pp. 4668–4675.

Ji, W., Yang, F., Seyednejad, H., Chen, Z., Hennink, W. E., Anderson, J. M., van den Beucken, J. J. J. P., Jansen, J. A. 2012. Biocompatibility and degradation characteristics of PLGA-based electrospun nanofibrous scaffolds with nanoapatite incorporation. *Biomaterials.* 2012, Vol. 33, pp. 6604-6614.

Jia, P., Argun, A. A., Xu, J., Xiong, S., Ma, J., Hammond, P. T., Lu, X. 2010. High-Contrast Electrochromic Thin Films via Layer-by-Layer Assembly of Starlike and Sulfonated Polyaniline. *Chemistry of Materials.* 2010, Vol. 22, pp. 6085–6091.

Jiao, Z., Wang, J., Ke, L., Liu, X., Demir, H. V., Yang, M. F., Sun, X. W. 2012. Electrochromic properties of nanostructured tungsten trioxide (hydrate) films and their applications in a complementary electrochromic device. 2012, Vol. 63, pp. 153-160.

Jonas, F., Krafft, W., Muys, B. 1995. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties. *MacromolecularSymposia.* 1995, Vol. 100, pp. 169-173.

Jonas, F., Schrader, L. 1991. Conductive Modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes. *Synthetic Metals.* 1991, pp. 831-836.

Kanamura, K., Hamagami, J.-i. 2004. Innovation of novel functional material processing technique by using electrophoretic deposition process. *Solid State Ionics.* 2004, Vol. 172, pp. 303-308.

Kim, S. Y., Palmore, G. T. R. 2012. Electropolymerization vs. electrocrystallization: Electrosynthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in the presence of 2,2′-azino-bis(3-ethylbenzothiaxoline-6-sulfonic acid). *Electrochimica Acta.* 2012, Vol. 77, pp. 184-188.

Kirchmeyer, S., Reuter, K. 2005. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry.* 2005, Vol. 15, pp. 2077–2088.

Kricheldorf, H.R., Kreiser-Saunders, I., Boettche, C. 1995. Polylactones: 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization ofL-lactide: a mecanistic study. *Polymer.* 1995, Vol. 36, pp. 1253-1259.

Kumar, S. S., Kumar, C. S., Mathiyarasu, J., Phani, K. L. 2007. Stabilized Gold Nanoparticles by Reduction Using 3,4-Ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate in Aqueous Solutions: Nanocomposite Formation, Stability, and Application in Catalysis. *Langmuir.* 2007, Vol. 23, pp. 3401-3408.

Kvarnström, C., Neugebauer, H., Ivaska, A., Sariciftci, N. S. 2000. Vibracional signatures of electrochemical p- and n-doping of poly(3,4-ethylenedioxythuiphene) films: an in situ attenuated total reflection fourier transform infrared (ATR-FTIR) study. *Journal of Molecular Struture.* 2000, Vol. 521, pp. 271-277.

Lapkowski, M., Pron, A. 2000. Electrochemical oxidation of poly 3,4-ethylenedioxythiophene — "in situ" conductivity and spectroscopic investigation. *Synthetic Metals.* 2000, Vol. 110, pp. 79-83.

Lee, J. S., Choi, Y.-J., Park, H.-H., Pyun, J. C. 2011. Electrochromic Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanocomposite Film Containing SiO2 Nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science.* 2011, Vol. 122, pp. 3080–3085.

Lee, J. S., Choi, Y-J., Wang, S.-J., Park, H.-H., Pyun, J. C. 2011. Characterization of Au-metal nanoparticle-hibridized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films for electrochromic devices. *Physica Status Solidi A.* 2011, pp. 81-85.

Lira, L. M., Torresi, S. I. C. 2008. Polymeric electro-mechanic devices applied to antibiotic controlled release. *Sensors and Actuators B.* 2008, Vol. 130, pp. 638-644.

Lira, L.M., Torresi, S. I. C. 2005. Conducting polymer hydrogel composites for electrochemical release devices: Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polyaniline polyacrylamide networks. *Electrochemistry Communication.* 2005, Vol. 7, pp. 717-723.

Liu, Y., Hu, J., Zhuang, X., Zhang, P., Chen, X., Wei, Y., Wang, X. 2011. Preparation and Characterization of Biodegradable and Electroactive Polymer Blend Materials Based on mPEG/Tetraaniline and PLLA. *Macromolecular Bioscience.* 2011, Vol. 11, pp. 806–813.

Liu, Y.-C., Chuang, T. C. 2003. Synthesis and Characterization of Gold/Polypyrrole Core-Shell Nanocomposites and Elemental Gold Nanoparticles Based on the Gold-Containing

Nanocomplexes Prepared by Electrochemical Methods in Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry B.* 2003, pp. 12383-12386.

Long, Y.-Z., Li, M.-M., Gu, C., Wan, M., Duvail, J.-L., Liu, Z., Fan, Z. 2011. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. *Progress in Polymer Science.* 2011, Vol. 36, pp. 1415– 1442.

Loubaki, E., Ourevitch, M., Sicsic, S. 1991. Chemical Modification of Chitosan by Gycidyl Trimethylammonium Chloride. Characterization of modified Chitosan by 13C- and lH-NMR Spectroscopy. *Europe Polymer Journal.* 1991, Vol. 27, pp. 311-317.

Louwet, F., Groenendaal, L., Dhaen, J., Manca, J., Van Luppen, J., Verdonck, E., Leenders, L. 2003. PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications. *Synthetic Metals.* 2003, Vols. 135-136, pp. 115-117.

Luo, S.-C., Zhu, B., Nakao, A., Nakatomi, R., Yu, H.-h. 2011. Functionalized Conducting Polymer Nano-Networks from Controlled Oxidation Polymerization toward Cell Engineering. *Advanced Engineering Materials.* 2011, Vol. 13, pp. B423-B427.

Lv, R., Sun, Y., Yu, F., Zhang, H. 2012. Fabrication of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Polysaccharide Composites. *Journal of Applied Polymer Science.* 2012, Vol. 124, pp. 855–863.

Malhotra, B. D., Chaubey, A., Singh, S. P. 2006. Prospects of conductingpolymers in biosensors. *Analytica Chimica Acta.* 2006, Vol. 578, pp. 59–74.

Malinauskas, A., Malinauskien, J., A Ramanavicius, A. 2005. Conducting polymer-based nanostructurized materials:electrochemical aspects. *Nanotechnology.* 2005, Vol. 16, pp. R51–R62.

Martin, D. C., Wu, J., Shaw, C. M., King, Z., Spanninga, S. A., Richardson-Burns, S., Hendricks, J., Yang, J. 2010. The Morphology of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Polymer Reviews.* 2010, Vol. 50, pp. 340-384.

Masitas, R. A., Zamborini, F. P. 2012. Oxidation of Highly Unstable <4 nm Diameter Gold Nanoparticles 850 mV Negative of the Bulk Oxidation Potential. *Journal of American Chemical Society.* 2012, pp. 5014-5017.

Massafera, P., M., Torresi, S. I. C. 2011. Urea amperometric biosensors based on nanstructured polypyrrole. *Electroanalysis.* 2011, Vol. 23, pp. 2534-2540.

Moghimi, S. M. 2006. Particulate nanomedicines. *Advanced Drug Delivery Reviews.* 2006, Vol. 58, pp. 1451-1455.

Moradi, A., Emamgolizadeh, A., Omrani, A., Rostami, A. A. 2012. Electropolymerization and Characterization of 3,4-Ethylenedioxy Thiophene on Glassy Carbon Electrode and Study of Ions Transport of the Polymer During Redox Process. *Journal of Applied Polymer Science.* 2012, Vol. 125, pp. 2407–2416.

Nabid, M. R., Rezaei, S. J. T., Hosseini, S. Z. 2012. A novel template-free route to synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with fiber and sphere-like morphologies. *Materials Letters.* 2012, Vol. 84, pp. 128-131.

Oliveira, S. C., Torresi, R. M., Torresi, S. I. C. 2000. Uma Visão das Tendências e Perspectivas em Eletrocromismo: A busca de Novos Materiais e Desenhos Mais Simples. *Química Nova.* 2000, Vol. 23, pp. 79-87.

Osuna, R. M., Hernández, V., Navarrete, J. T. L., Kauppinen, E. I., Ruiz, V.J. 2010. Ultrafast and High-Contrast Electrochromism on Bendable Transparent Carbon Nanotube Electrodes. *Journal of Physics Letter.* 2010, Vol. 1, pp. 1367-1371.

Patterson, A.L. 1939. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review.* 1939, Vol. 56, pp. 978-982.

Pei, Q., Zuccarello, G., Ahlskog, M., Inganäs, O,. 1994. Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue. *Polymer.* 1994, Vol. 35, pp. 1347-1351.

Pham, Q. P., Sharma, U., Mikos, A. G. 2006. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue Engineering.* 2006, Vol. 15, pp. 1197-1210.

Pigani, L., Heras, A., Colina, A. I., Seeber, R., Palacios, J. L. 2004. Electropolymerisation of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous solutions. *Electrochemistry Communications.* 2004, Vol. 6, pp. 1192–1198.

Pinheiro, S. C. L., Raimundo Jr., I. M. 2005. Uso de membranas de Nafion para a construção de sensores ópticos para medidas de pH. *Química Nova.* 2005, Vol. 28, pp. 932-936.

Randriamahazaka, H., Noël, V., Chevrot, C. 1999. Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 1999, Vol. 472, pp. 103-111.

Ravichandran, R., Sundarrajan, S., Venugopal, J. R., Mukherjee, S., Ramakrishna, S. 2010. Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *Journal of Royal Society Interface.* 2010, Vol. 7, pp. S559–S579.

Ravichandran, R., Sundarrajan, S., Venugopal, J. R., Mukherjee, S., Ramakrishna, S. 2012. Advances in Polymeric Systems for Tissue Engineering and Biomedical Applications. *Macromolecular Bioscience.* 2012, Vol. 12, pp. 286–311.

Ryner, M., Stridsberg, K., Albertsson, A.-C., Schenck, H., Svensson, M. 2001. Mechanism of Ring-Opening Polymerization of 1,5-Dioxepan-2-one and L-Lactide with Stannous 2-Ethylhexanoate. A Theoretical Study. *Macromolecules.* 2001, Vol. 34, pp. 3877-3881.

Sachlos, E., Czernuszka, J. T. 2003. Making Tissue Engineering Scaffolds Work. Review on the Application of Solid Freeform Fabrication Technology tothe production of Tissue Engineering Scaffolds. *European Cells and Materials.* 2003, Vol. 5, pp. 29-40.

Salsamendi, M., Marcilla, R., Döbbelin, M., Mecerreyes, D., Pozo-Gonzalo, C., Pomposo, J. A., Pacios, R. 2008. Simultaneous synthesis of gold nanoparticles and conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) towards optoelectronic nanocomposites. *Physica Status Solidi.* 2008, Vol. 205, pp. 1451-1454.

Salsamendia, M., Abad, J., Marcilla, R., Pozo-Gonzaloa, C., Urbina, A., Grande, H., Colchero, J., Mecerreyes, D. 2011. Synthesis and electro-optical characterization of new conducting PEDOT/Au-nanorods nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies.* 2011, Vol. 22, pp. 1665–1672.

Santos Jr, D. S., Bassi, A., Misoguti, L., Ginani, M. F., Oliveira Jr., O. N., Mendonça, C. R. 2002. Spontaneous Birefringence in Layer-by-Layer Films of Chitosan and Azo Dye Sunset Yellow. *Macromolecular Rapid Comunications.* 2002, Vol. 23, pp. 975-977.

Schaarschmidt, A., Farah, A. A., Aby, A., Helmy, A. S. 2009. I nfuence of Nonadiabatic Annealing on the Morphology and Morlecular Struture of PEDOT-PSS Films. *Journal of Physical Chemistry B.* 2009, Vol. 113, pp. 9352-9355.

Selvan, S.T., Spaz, J. P., Klok, H.-A., Möller, M. 1998. Gold-Polypyrrole Core-Shell Particles in Diblock Copolymer Micelles. *Advanced Materials.* 1998, pp. 132-134.

Shi, G., Rouabhia, M., Wang, Z., Dao, L. H., Zhang, Z. 2004. A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide. *Biomaterials.* 2004, Vol. 25, pp. 2477–2488.

Shirakawa, H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)x. *Journal of Chemical Society Chemical Communications.* 1977, pp. 578-580.

Silverstein, R. M., Webster, F. 1998. Identification of Organic Compounds. New York : John Wiley, 1998.

Sotzing, G. A., Reynolds, J. R., Steel, P. J. 1996. Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of Bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl) Monomers. *Chemistry of Materials.* 1996, Vol. 8, pp. 882-889.

Stavytska-Barba, M., Kelley, A. M. 2010. Surface-Enhanced Raman Study of Interaction of PEDOT:PSS with Pasmonically Active Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C.* 2010, Vol. 114, pp. 6822-6830.

Svennersten, K., Bolin, M. H., Jager, E. W. H., Berggren, M., Richter-Dahlfors, A. 2009. Electrochemical modulation of epithelia formation using conducting polymers. *Biomaterials.* 2009, Vol. 30, pp. 6257–6264.

Tam, J. M., Tam, J. O., Murthy, A., Ingram, D. R., Ma, L. L., Travis, K., Johnston, K. P., Sokolov, K. V. 2010. Controlled Assembly of Biodegradable Plasmonic Nanoclusters for Near-Infrared Imaging and Therapeutic Applications. *ACSNano.* 2010, Vol. 4, pp. 2178-2184.

Tamburri, E., Orlanducci, S., Toschi, F., Terranova, M. L., Passeri, D. 2009. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium. *Synthetic Metals.* 2009, Vol. 159, pp. 406-414.

Tang, Z. Y., Wang, Y., Podsiadlo, P., Kotov, N. A. 2006. Biomedical Applications of Layer-by-Layer Assembly: From Biomimetics to Tissue Engineering. *Advanced Materials.* 2006, Vol. 18, pp. 3203–3224.

Vázquez, M., Danielsson, P., Bobacka, J., Lewenstam, A., Ivaska, A. 2004. Solution-cast films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as ion-to-electron transducers in all-solid-state ion-selective electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2004, pp. 182-189.

Ventosa, E., Colina, A., Heras, A., Ruiz, V., Garoz, J., López-Palacios, J. 2012. One-pot synthesis of gold/poly(3,4-ethylendioxythiophene) nanocomposite. *Journal of Nanoparticle Research.* 2012, Vol. 14:661, pp. 1-10.

Vidotti, M., Gonçales, V. R., Quartero, V. S., Danc, B., de Torresi, S. I. C. 2009. Platinum nanoparticle-modified electrodes, morphologic ,and electrochemical studies concerning electroactive materials deposition. *Journal Solid State Electrochemistry.* 2009, Vol. 14, pp. 675-679.

Vidotti, M., Silva, M. R., Salvador, R. P., Torresi, S. I. C., Dall'Antonia, L. H. 2008. Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes. *Electrochimica Acta.* 2008, Vol. 53, pp. 4030-4034.

Vidotti, M., van Greco, C., Ponzio, E. A., Torresi, S. I. C. 2006. Sonochemically synthesized Ni(OH)2 and Co(OH)2 nanoparticles and their application in electrochromic electrodes. *Electrochemistry Communications.* 2006, Vol. 8, pp. 554-560.

Wang, H.-j., Ji, L.-w., Li, D.- F., Wang, J.-Y. 2008. Characterization of Nanostructure and Cell Compatibility of Polyaniline Films with Different Dopant Acids. *Journal of Physical Chemistry B.* 2008, Vol. 112, pp. 2671-2677.

2012. Web of Science. [Online] 22 de outubro de 2012. [Citado em: 22 de outubro de 2012.]

Wen, Y., Xu, J., Li, D., Liu, M., Kong, F., He, H. 2012. A novel electrochemical biosensing platform based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) composites. *Synthetic Metals.* 2012, Vol. 162, pp. 1308– 1314.

Wu, J., Li, Y., Feng, W. 2007. A novel method to form hollow spheres of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Growth from a self-assemble membrane synthesized by aqueous chemical polymerization. *Synthetic Metals.* 2007, Vol. 157, pp. 1013-1018.

Wu, Z., Chen, J., Jin, R. 2011. One-Pot Synthesis of Au 25 Nanoparticles and Comparison of Their Size-Dependent Properties. *Advanced Funtional Materials.* 2011, Vol. 21, pp. 177-183.

Xiao, Y., Li, C. M., Wang, S., Shi, J., Ooi, C. P. 2010. Incorporation of collagen in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for a bifunctional film with high bio- and electrochemical activity. *Journal of Biomedical Materials Research Part A.* 2010, Vol. 92A, pp. 766-772.

Yang, N., Zoski, C. G. 2006. Polymer Films on Electrodes: Investigation of Ion Transport at Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films by Scanning Electrochemical Microscopy. *Lagmuir.* 2006, Vol. 22, pp. 10338-10347.

Yao, Z., Di, J., Yong, Z., Zhao, Z., Li, Q. 2012. Aligned coaxial tungsten oxide–carbon nanotube sheet: a flexible andgradient electrochromic film. *Chemical Communication.* 2012, Vol. 48, pp. 8252–8254.

Yin, D., Li, Y., Huang, Z., Gu, H., Wang, Z. 2011. Facile synthesis and light scattering characteristics of polystyrene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite particles. *Polymer.* 2011, Vol. 52, pp. 4785-4791.

Zhang, X., Qi, H., Wang, S., Feng, L., Ji, Y., Tao, L., Lia, S., Wei, Y. 2012. Cellular responses of aniline oligomers: a preliminary study. *Toxicology Research.* 2012, Vol. 1, pp. 201-205.

Zhou, C., Liu, Z., Yan, Y., Du, X., Mai, Y.-W., Ringer, S. 2011. Electro-synthesis of novel nanostructured PEDOT films and their application as catalyst support. *Nanoscale Research Letters.* 2011, p. 6:364.

Zhu, S. S., Swager, T. M. 1997. Conducting Polymetallorotaxanes: Metal Ion Mediated Enhancements in Conductivity and Charge Localization. *Journal of American Chemical Society.* 1997, Vol. 119, pp. 12568-12577.

Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Groenendaal, L. B. 2000. Conductive and Magnetic Properties of 3,4-Dimethoxy- and 3,4-Ethylenedioxy-Capped Polypyrrole and Polythiophene. *Chemistry of Materials.* 2000, Vol. 12, pp. 2996-3005.

7. Anexo

7.1. Otimização do filme por LBL

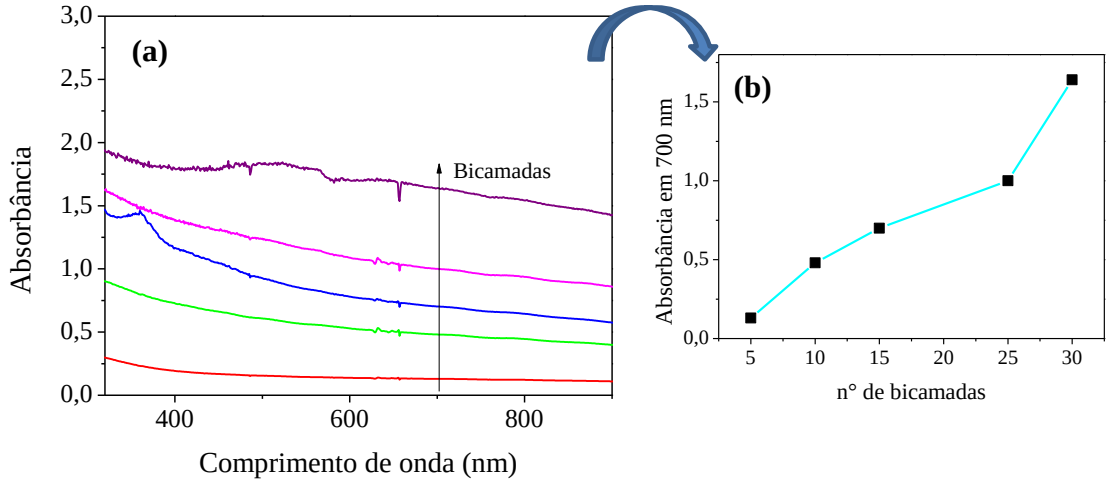


Figura A 1: (a) Espectro de absorção no UV-vis dos filmes depositados por LbL nas bicamadas de 5 à 30, produzidas com PDDA em 0,25% e **(b)** a absorção em 700 nm em função das bicamadas.

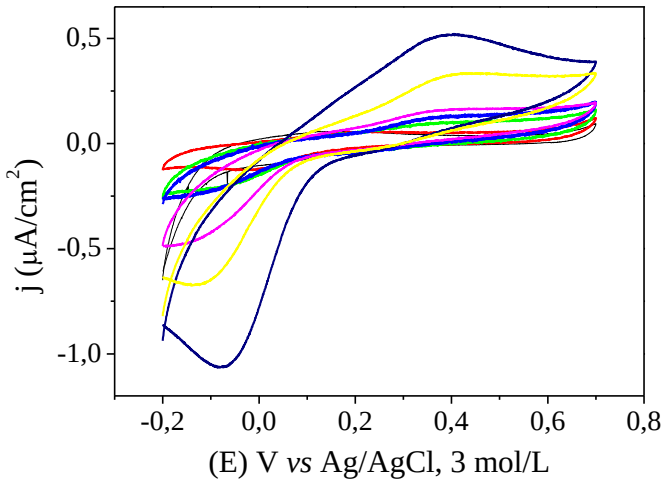


Figura A 2: Voltametria cíclica realizada em solução 0,1mol/L de NaCl, em velocidade de varredura de 10 mV/s do (—) branco e do filme produzido em (—) 5; (—) 10; (—) 15; (—) 20; (—) 25; (—) 30 bicamadas.

7.2. Espectros Selecionados

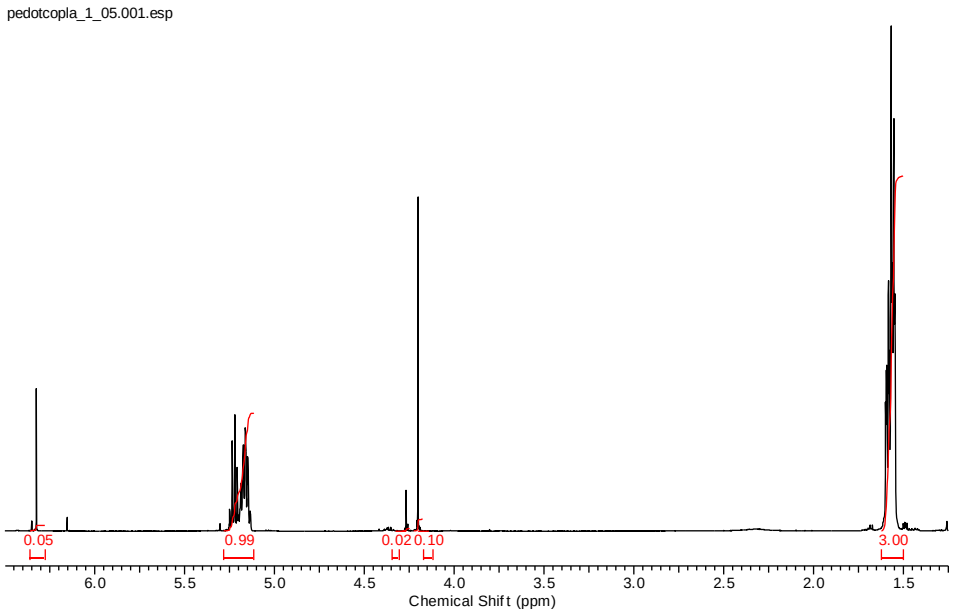


Figura A 3: Espectro de RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 500MHz) do polímero PEDOT-co-PLLA (1:05)

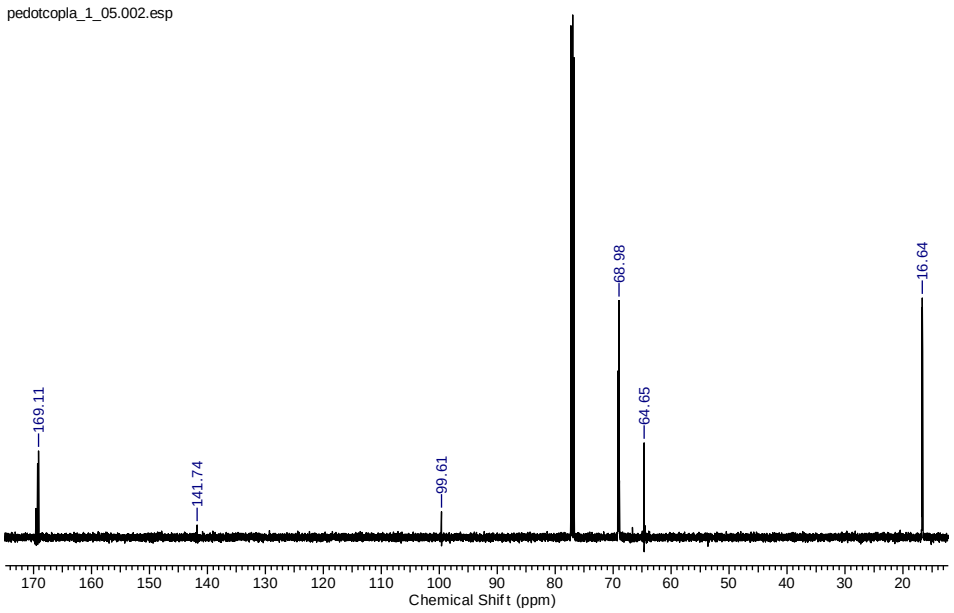


Figura A 4: Espectro de RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 125,76MHz) do polímero PEDOT-co-PLLA (1:05)

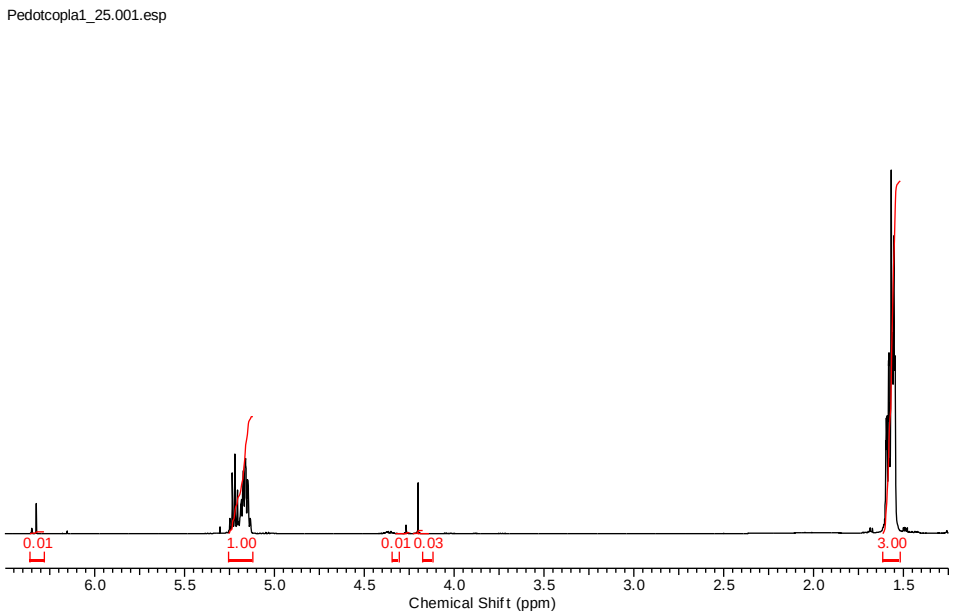


Figura A 5: Espectro de RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 500MHz) do polímero PEDOT-co-PLLA (1:25)

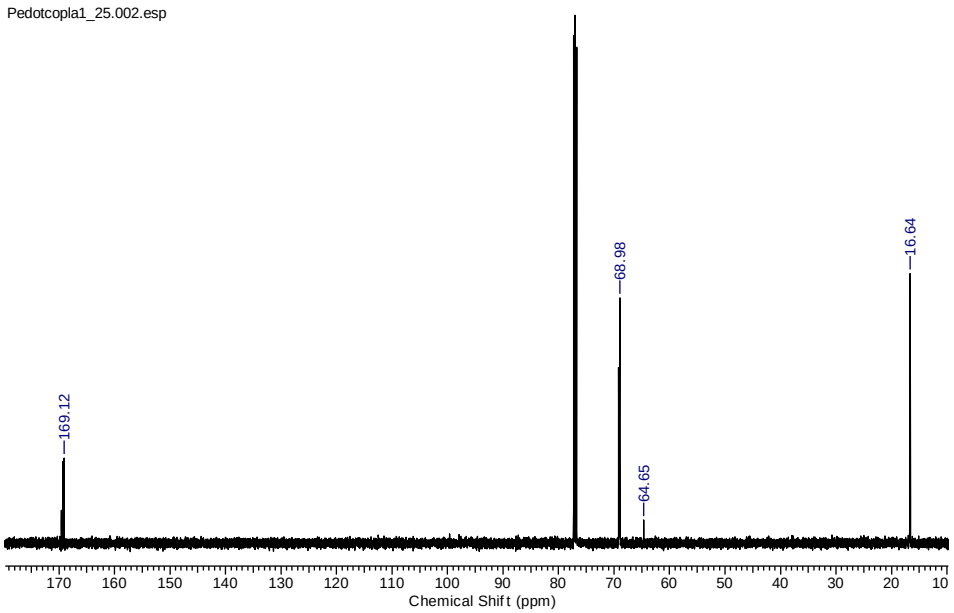


Figura A 6: Espectro de RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 125,76MHz) do polímero PEDOT-co-PLLA (1:25)

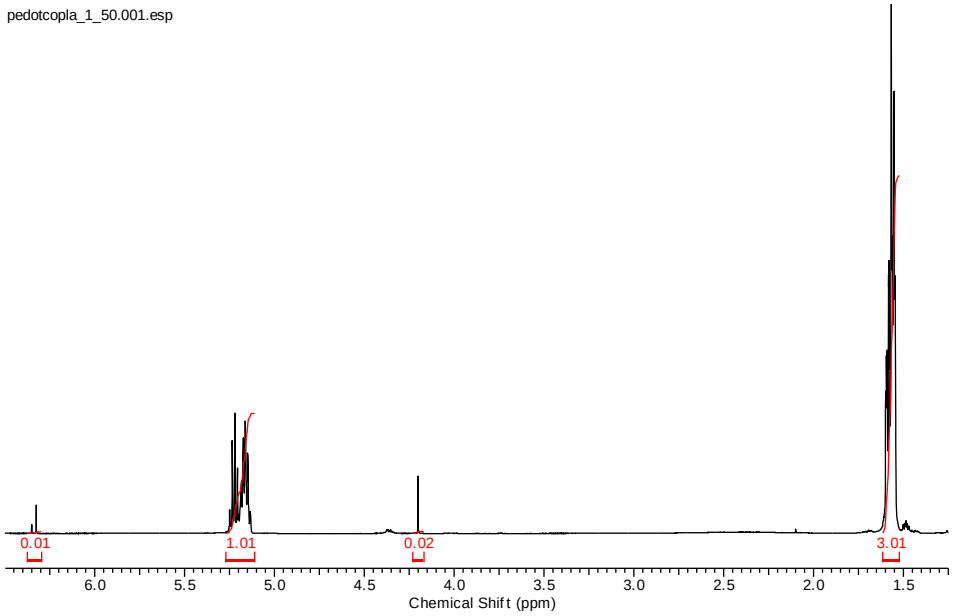


Figura A 7: Espectro de RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 500MHz) do polímero PEDOT-co-PLLA (1:50)

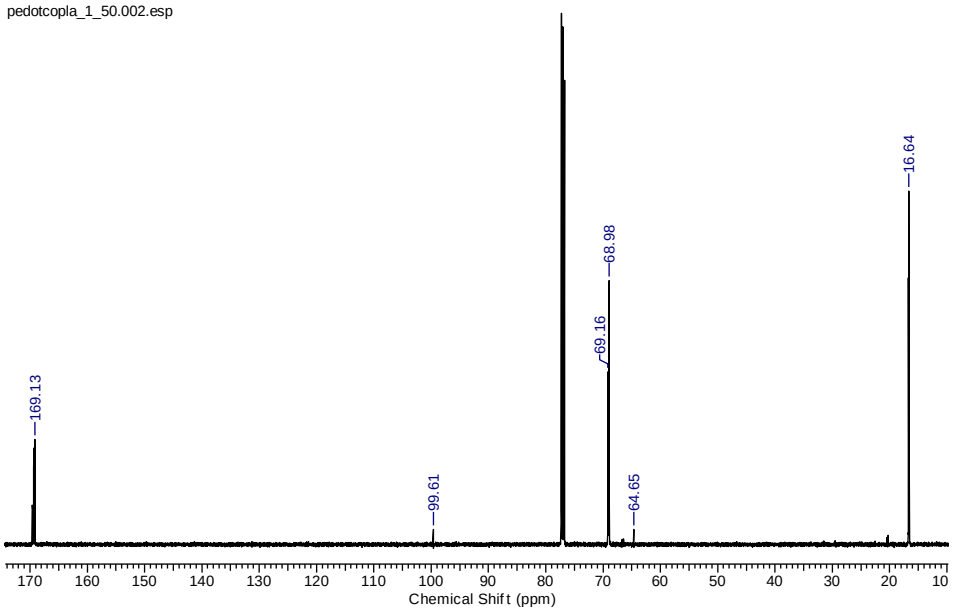


Figura A 8: Espectro de RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 125,76MHz) do polímero PEDOT-co-PLLA (1:50)

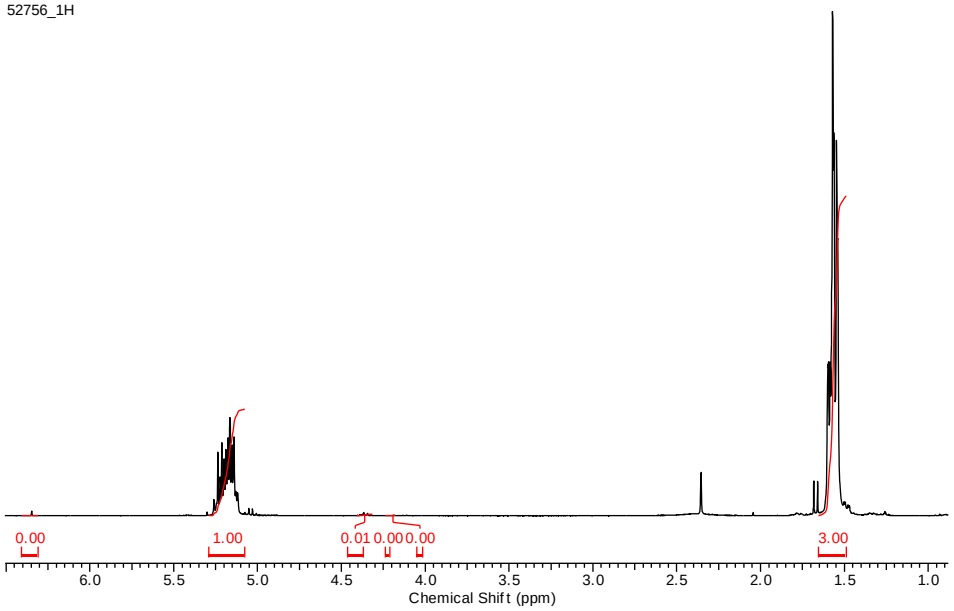


Figura A 9: Espectro de RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 300MHz) do polímero PLLA

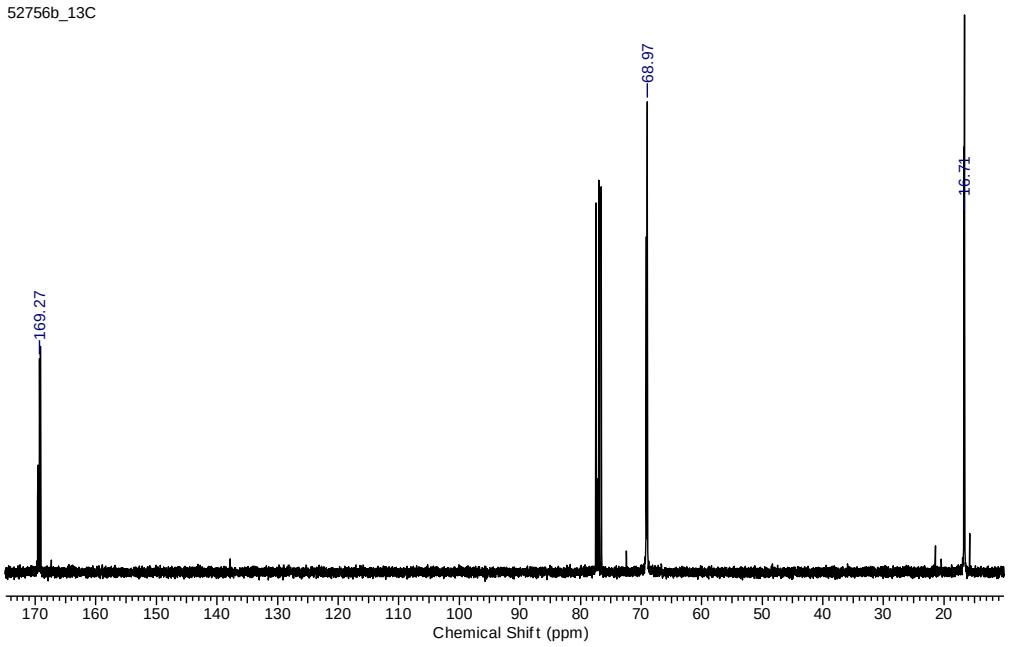


Figura A 10: Espectro de RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz) do polímero PLLA

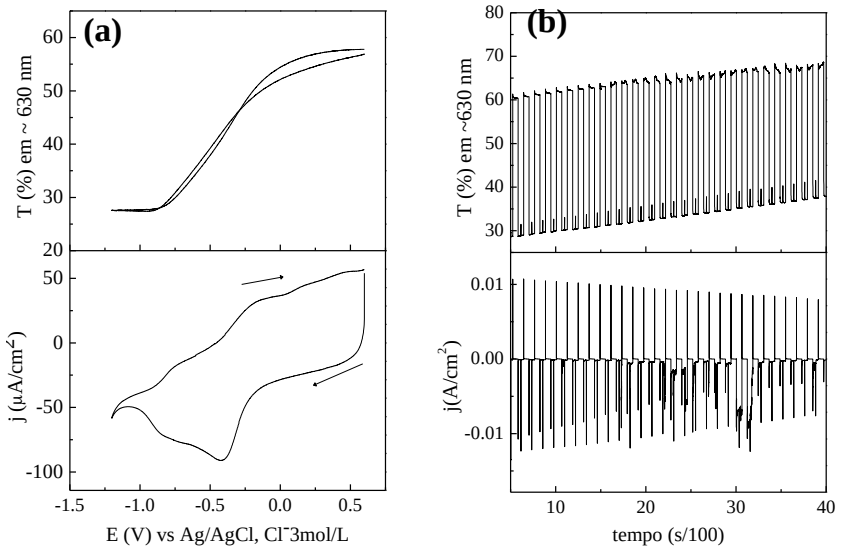


Figura A 11: (a) Voltametria cíclica do filme depositado por EPD por 1 hora a 10 mV/s; **(b)**Cronoamperometria com duplo salto de potencial (-1,2 e 0,6V vs Ag/AgCl, 3 mol/L) e espectroeletroquímica do filme depositado eletroforéticamente por 1 hora. Eletrólito: NaCl 0,1 mol/L, experimentos associados com medidas de transmitância em 630 nm.

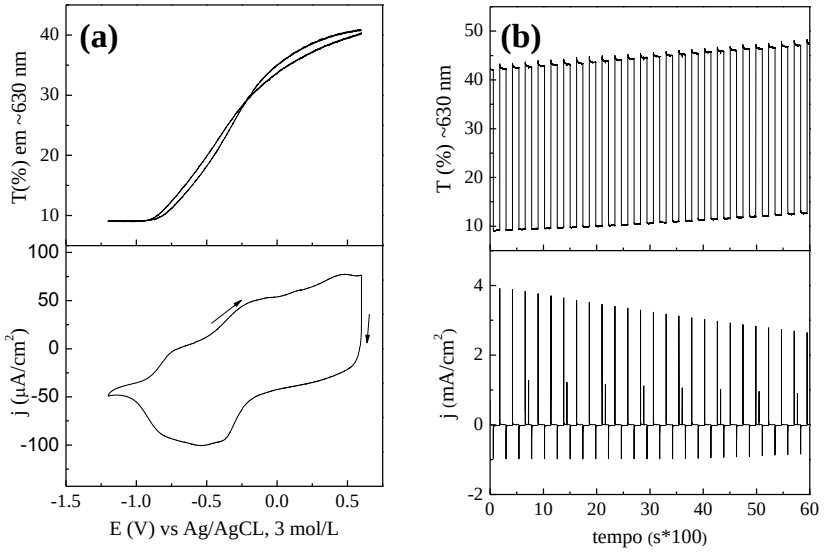


Figura A 12: (a) Voltametria cíclica do filme depositado por EPD por 4 horas a 10 mV/s; **(b)**Cronoamperometria com duplo salto de potencial (-1,2 e 0,6V vs Ag/AgCl, 3mol/L) e espectroeletroquímica do filme depositado eletroforéticamente por 4 horas. Eletrólito: NaCl 0,1 mol/L, experimentos associados com medidas de transmitância em 630 nm.

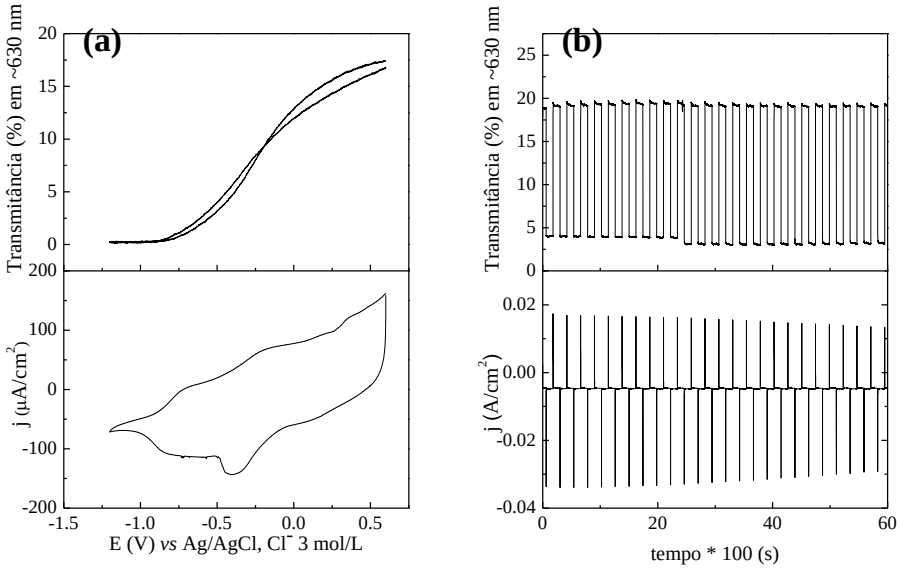
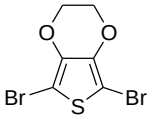


Figura A 13: (a) Voltametria cíclica do filme depositado por EPD por 6 horas a 10 mV/s; **(b)**Cronoamperometria com duplo salto de potencial (-1,2 e 0,6V vs Ag/AgCl, 3mol/L) e espectroeletroquímica do filme depositado eletroforéticamente por 6 horas. Eletrólito: NaCl 0,1 mol/L, experimentos associados com medidas de transmitância em 630 nm.

7.3. Procedimentos experimentais

7.3.1. Preparação do 5,7-dibromo-3,4-etilenodioxitiofeno (14)

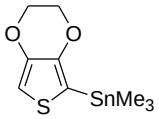


(a) A uma solução contendo 0,2 mL (2 mmol) de EDOT em 8 mL de solução de THF e ácido acético glacial na proporção 1:1 adicionou-se 0,75 g (2,1 mmol) de NBS na temperatura ambiente, mantendo-se sob agitação por 2 horas, aproximadamente com agitação. Após este período adicionou-se 20 mL de água destilada, formando um sólido branco que foi filtrado em funil de Bücher.

(b) Em um balão contendo 0,1 mL (0,9 mmol) de EDOT em 3 mL de DMF a 0 ^{o}C, foi adicionado lentamente o NBS em 3 mL de DMF. A reação foi mantida na mesma temperatura por 30 minutos, depois foi levada a temperatura ambiente permanecendo por 2 horas sob agitação. Após este período adicionou-se 10 mL de água destilada gelada, formando um sólido branco que foi filtrado em funil de

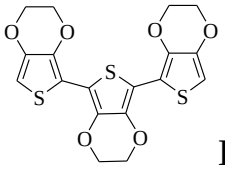
Bücher. CCD: R*f* = 0,51 AcOEt/hexano 20% ; RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm): 4.27 (s, 4H).

7.3.2. Preparação do 3,4-etilenodioxitiofeno-5- trimetilestanana (3)



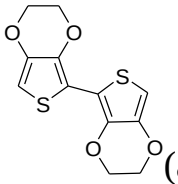
Em um balão contendo 0,2 mL (0,2 mmol) de EDOT em 1 mL de THF seco a –78°C (banho de etanol e gelo-seco) em atmosfera de Ar, adicionou-se o 1,5 mL (2,4 mmol) de BuLi (solução 1,6 mol/L em hexano), gota a gota, a reação permaneceu a esta temperatura sob fluxo de Ar e agitação por 2 horas. Então, adicionou-se 0,42 g (2,1 mmol) de $SnMe_3Cl$ em 0,5 mL de THF seco através de uma cânula. A reação foi mantida nesta temperatura por 30 minutos e levada, lentamente, à temperatura ambiente, permanecendo por toda noite. Depois adicionou-se 1 mL de água destilada e foi extraída a fase orgânica com CH_2Cl_2. O material obtido foi utilizado sem purificação na próxima reação. CCD: R*f* = 0,41 AcOEt/hexano 10%; RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ (ppm): 0.33 (s, 9H), 4.17 (s, 4H), 6.26 (s, 1H).

7.3.3. Procedimento para preparação do 2,2':5'2"-*ter*(3,4-etilenodioxi)tiofeno (15) – Acoplamento de Stille.



Em um balão seco, sob atmosfera de argônio, contendo uma solução do di-brometo **17**, preparado imediatamente antes, em 3 mL de DMF seco adicionou, via cânula, a estanana **6**, preparado imediatamente antes, em 3 mL de DMF seco, mantendo a reação sob agitação, atmosfera inerte na temperatura de 60 ^{o}C por 3 dias. Após esse período a reação foi resfriada à 0 ^{o}C e adicionou-se água, extraindo a fase orgânica com CH_2Cl_2. O material foi purificado por cromatografia em coluna, obtendo-se como produto principal o reagente de partida EDOT.

7.3.4. Preparação do 2,2'-*bis*(etilenodioxitiofeno) (*bis*-EDOT) (4)



(a) Em um balão contendo 0,8 mmol de EDOT e o 1,6mmol de TMDA em 2 mL de THF seco sob agitação e atmosfera inerte a –78 ^{o}C, adicionou-se, gota a gota, 0,75 mL (1,2 mmol) de BuLi (solução 1,6M em hexano), a reação foi mantida nestas mesmas condições por 2 horas. Após este período, a reação foi canulada para um balão contendo 0,8 mmol de $Fe(accac)_3$ em 1 mL de THF seco. A reação foi mantida na temperatura ambiente por uma noite. Depois, foi diluída com 2 mL de THF e passada em uma pequena coluna de sílica. O solvente foi evaporado e a purificação se deu através de cromatografia de coluna, obtendo-se o EDOT (material de partida) como produto principal e um sólido preto que poderia ser o PEDOT.

(b) Em um balão contendo 0,8 mmol de EDOT em 2 mL de THF seco sob agitação e atmosfera inerte a –78 °C, adicionou-se, gota a gota, 0,75 mL (1,2 mmol) de BuLi (solução 1,6M em hexano), a reação foi mantida nestas mesmas condições por 2 horas. Adicionou-se o $CuCl_2$ seco nesta mesma temperatura, aquecendo, lentamente, até a temperatura ambiente. Mantendo-se sob agitação por uma noite. Após esse período, adicionou-se água, extraindo a fase orgânica com $CHCl_3$. A purificação se deu através de cromatografia em coluna, o que ocasionou a perda de produto.

7.3.5. Preparação dos oligômeros de EDOT através de oxidação química em condições brandas

Em um balão, adicionou-se 12 mL de CH_2Cl_2, 6 mL de MeOH, 300 μL de EDOT, 1,25 g de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$. A reação foi mantida por cerca de 20 horas na temperatura ambiente, após esse período, foi centrifugada por 10 minutos a 7000

rpm. O sobrenadante foi tratado com NH_4OH para eliminar o Fe. A fase orgânica foi extraída com CH_2Cl_2. O produto obtido após a purificação por coluna cromatográfica foi o EDOT. O precipitado recolhido, não foi solúvel a nenhum solvente.

7.3.6. Preparação do 5-(8-bromoctanil)-3,4-etilenodioxitiofeno (17)

A uma solução de 0,2 mL (2mmol) EDOT em 2 mL de THF seco com agitação, a −78 °C e atmosfera de Ar, adicionou-se, gota a gota, 1,3 mL de BuLi (1,2 mmol) de BuLi (solução 1,6M em hexano). Após 1h de reação nas mesmas condições, adicionou-se 1,8-dibromoctano, gota a gota. A reação foi aquecida a temperatura ambiente e mantida sob agitação em atmosfera inerte por toda noite. A reação foi tratada com solução saturada de NH_4Cl e extraída com éter. O material obtido foi purificado por coluna de cromatografia. Não obtendo-se o produto desejado, recuperando-se material de partida.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Brasileira, 31 anos, natural de Santo André/SP.

e-mail: tatianaaugusto@yahoo.com.br

Rua Nerino Silva, 6, Camilópolis- Santo André- SP

EDUCAÇÃO

02/1996 a 12/ 1998 - Técnico em Patologia Clínica

Colégio Dr. Clóvis Bevilacquá- Santo André/SP

03/2001 a 01/2005 - Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Campinas- Campinas/SP

03/2001 a 01/2007 - Licenciatura em Química

Universidade Estadual de Campinas- Campinas/SP

08/2005 a 08/2008- Mestrado em Química na área de Química Orgânica

Universidade Estadual de Campinas- Campinas/SP

08/2008 a 12/2012 - Doutorado em Química na área de Físico-Química

Universidade de São Paulo – São Paulo/SP

OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, CNPq, 09/2008 a 10/2012

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. Dias, L. C., Augusto, T., Perez, C. C., Steil, L. J. Addition of chiral and achiral allyltrichlorostannanes to chiral α-alkoxy aldehydes. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.20, p.802 - 812, 2009.

2. Dias, L. C., de Castro, I. B.D., Steil, L. J., Augusto, T. A short approach to trisubstituted γ-butyrolactones. Tetrahedron Letters, v.47, p.213 - 216, 2006.

PUBLICAÇÃO EM EVENTOS

1. Apresentação de pôster na 35° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012. "Síntese de um Polímero Condutor Biodegradável e Biocompatível"

2. Apresentação de pôster na 34° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011. "Caracterização de eletrodos eletrocrômicos baseados em nanocompósito Au/PEDOT:PSS"

3. Apresentação Oral no 18° Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011. "Síntese *one-pot* de uma solução coloidal estável contendo nanopartículas de ouro e PEDOT:PSS e a sua utilização para produção de eletrodos com respostas ultra rápidas e de bons contrastes eletrocrômicos"

4. Apresentação de pôster no(a) 220th Electrochemistry Society Meeting, 2011. “Synthesis and Spectroelectrochemical Characterization of PEDOT:PSS and Gold Nanoparticles Composite Films Prepared by Electrophoretic Deposition”.

5. Apresentação de pôster na 33° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010. “Síntese química de PEDOT:PSS e caracterização através de filmes automontados por *Layer-by-Layer*”

6. Apresentação de pôster na 30° Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007. “Adição de Aliltricloroestananas a aldeídos alfa-alcóxi substituídos”

7. Pôster no 11th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, 2005. “Synthetic studies on Migrastatin”.

8. Apresentação de pôster na XIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, 2005. “Estudos visando a síntese total da Migrastatina”.

9. Apresentação de pôster na XII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, 2004. “Estudos visando a síntese total da Migrastatina”.

PRÊMIOS RECEBIDOS

Melhor painel apresentado na Seção de QUÍMICA DOS MATERIAIS na 35° REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA em 2012. Com o título: “Síntese de um polímero condutor biodegradável e biocompatível”.