

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Instituto de Química**

**Universidade Federal de Uberlândia**

**Laboratório de Filmes Poliméricos e Nanotecnologia**



Laboratório de Filmes Poliméricos e Nanotecnologia

**ANA CONSUELO FELIPE**

**Orientador:** Prof. Dr. João Marcos Madurro

**Co-Orientadores:** Profa. Dra. Ana Graci Brito Madurro

Dr. Diego Leoni Franco

**2011**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Instituto de Química**

**Universidade Federal de Uberlândia**

**Laboratório de Filmes Poliméricos e Nanotecnologia**



Laboratório de Filmes Poliméricos e Nanotecnologia

***Eletrossíntese e caracterização de novos materiais  
derivados de 4-anisidina***

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Química, do  
Instituto de Química da Universidade  
Federal de Uberlândia, como  
requisito à obtenção do título de  
mestre em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. João Marcos Madurro

**Co-Orientadores:** Profa. Dra. Ana Graci Brito Madurro

Dr. Diego Leoni Franco

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

---

F315e Felipe, Ana Consuelo, 1987-

Eletrossíntese e caracterização de novos materiais derivados de 4-anisidina / Ana Consuelo Felipe. - 2011.

82 f. : il.

Orientador: João Marcos Madurro.

Co-orientadores: Ana Graci Brito Madurro e Diego Leoni Franco.

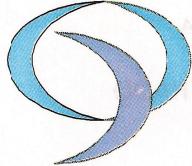
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Polímeros - Teses. I. Madurro, João Marcos. II. Brito-Madurro, Ana Graci. III. Franco, Diego Leoni, 1983-. IV. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. V. Título.

---

CDU: 54



---

**ALUNO(A): ANA CONSUELO FELIPE**

**NÚMERO DE MATRÍCULA: 10922QMI001**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:**

***"Eletrossíntese e caracterização de novos materiais derivados de 4-anisidina"***

**ORIENTADOR(A):**

**PROF. DR. JOÃO MARCOS MADURRO**

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na Sala 108 do Bloco 1B, no Campus Santa Mônica, no dia 27 de julho de 2011, às 9h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

**NOME:**

**ASSINATURA:**

Prof. Dr. João Marcos Madurro  
(IQUFU)

Prof Dr. Fábio Augusto do Amaral  
(IQUFU)

Prof. Dr. Odonírio Abrahão Júnior  
(UFTM)

---

Uberlândia, 27 de julho de 2011.

# *Agradecimentos*

- Agradeço primeiramente a Deus, pois ELE é o responsável pela nossa existência e é quem nos dá força para superarmos os obstáculos e alcancemos nossos objetivos, sem ELE não conseguiria superar mais esta etapa e concretizar este trabalho.
- A minha mãe Amanda e meu padrasto Lindomar, que fazem o que está ao seu alcance para me ajudar;
- A todos meus familiares que me ajudaram a alcançar essa vitória. Em especial a Nauriá, o Aroldo e a Edina que me acolheram aqui em Uberlândia e não pouparam esforços para me ajudar e me ensinaram a lutar pelos meus ideais; a Tia Eliana por todo apoio e carinho; a Fabiana e o Ivan que mesmo estando longe sempre me apoiaram e confiaram em mim; aos meus primos Nayara, Marcelo, Maryelly, Talyta, Mylena, Flávia,... pela paciência, compreensão e bons momentos que desfrutamos juntos.
- Agradeço a Ana Paula e Kamila grandes amigas e primas, que estão sempre ao meu lado apoiando, discutindo e nos divertindo, sei que a convivência não é fácil, mas estamos unidas.
- Agradeço a todos os amigos conquistados durante o curso; em especial ao Rafael que sempre esteve ao meu lado, pelas discussões, alegrias e todos os momentos que passamos juntos. A Pâmela que apesar de sermos da mesma sala, passamos a ser verdadeiramente amigas no mestrado, e desde então percebi a pessoa especial que é, parceira e amiga para todas as horas; ao Miquéias que é também um grande amigo que sempre me escutou, me ajudou e deu conselhos.
- Aos meus colegas de grupo: Lara, Deusmaque, Lucas Ferreira, Ana Cristina, Erick, Héden, Luciano, Renata, Letícia, Vinícius e José Manuel; por todos os momentos que passamos juntos, pela convivência diária, por toda experiência,

dificuldades e aprendizados que conquistamos. Ao colega Lucas Franco que não está mais no grupo, mas que me ajudou muito durante esses anos.

- Agradeço imensamente ao Diego que desde a Iniciação Científica me ajudou, ensinou e fez com que eu me esforçasse e conquistasse essa vitória, pelas brincadeiras e momentos de distração. Agradeço por não ser apenas meu co-orientador, mas um Amigo.
- Ao meu orientador Prof. João Marcos Madurro, pela oportunidade que me foi dada para fazer parte do grupo Lafip/Nanotec. Agradeço por não ser apenas mais um orientador, mas um exemplo a ser seguido como profissional e como ser humano.
- A minha co-orientadora Profa. Ana Graci Britto-Madurro pelas discussões, ensinamentos e por estar sempre presente.
- A Coordenação de Pós-Graduação em Química, em especial a Mayta, que não mediou esforços para me ajudar durante esses 2 anos de curso.
- Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.
- A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.
- Aos membros da banca que aceitaram cordialmente participar e contribuir para o aprimoramento deste trabalho.

*Agradeço a todos que participaram dessa minha conquista.*

*Muito Obrigada a todos!!!!!!*

*"Agradeço todas as dificuldades que enfrentei;  
não fosse por elas, eu não teria saído do lugar.*

*As facilidades nos impedem de caminhar.*

*Mesmo as críticas, nos auxiliam muito"*

*Chico Xavier*

# Resumo

Neste trabalho relatamos a eletropolimerização de 4-anisidina por voltametria cíclica em meios ácido e básico sobre eletrodo de grafite, eletrodo de ouro, eletrodo de ouro sobre quarzo e eletrodo de barra de grafite. A caracterização e determinação de propriedades dos materiais produzidos foram realizadas por técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica, microbalança eletroquímica de cristal de quartzo e espectroscopia de impedância eletroquímica), espectroscópicas (infra-vermelho por transformada de Fourier, UV-Visível e fluorescência), análises térmicas (análise termogravimética e análise termogravimética diferencial), microscópicas (microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica) e difração de raio-X. Foi possível a eletropolimerização tanto em meio ácido quanto básico sobre os diferentes eletrodos utilizados. As voltametrias cíclicas realizadas após a eletropolimerização em solução contendo o eletrólito suporte e as sondas anódica ou catódica confirmaram a modificação dos eletrodos, pois foram observadas variações nos perfis voltamétricos obtidos em relação ao perfil antes da modificação do eletrodo, tanto em relação aos valores de corrente como no deslocamento dos picos de oxidação e redução, demonstrando também a diferença dos materiais obtidos. Por esses resultados, o polímero obtido em meio ácido poli(4-ANA) apresentou características condutoras e o polímero obtido em meio básico poli(4-ANB) apresentou características isolantes, os quais são confirmados pela espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados obtidos por microbalança eletroquímica de cristal de quartzo indicam que o poli(ANB) é eletropolimerizado em maior quantidade e de forma mais uniforme que o poli(4-ANA), o que é confirmado pelas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e microscopia óptica dos eletrodos modificados. As espectroscopias de UV-Visível e fluorescência indicam que o poli(4-ANA) apresenta maior extenção de conjugação que o poli(4-ANB). Os resultados de análise térmica indicam que os materiais poliméricos obtidos são mais estáveis que a 4-anisidina. Pelos difratogramas de raio-X, observou-se que a 4-anisidina e os materiais poliméricos obtidos possuem estrutura com caráter cristalino. As análises de FT-IR indicam que em ambos os casos a polimerização ocorre pelo átomo de nitrogênio.

# *Abstract*

In this paper we report the electropolymerization of 4-anisidine in acidic and basic medium over graphite electrodes, gold electrode, gold electrode on quartz and graphite electrode bar obtained by cyclic voltammetry. The properties and characterization of the materials were performed by electrochemical methods (cyclic voltammetry, electrochemical quartz crystal microbalance and electrochemical impedance spectroscopy) and spectroscopy (infrared by Fourier transform, uv-visible and fluorescence), thermal analysis (thermogravimetric analysis and differential thermogravimetric analysis), microscopic (scanning electron microscopy and atomic force microscopy) and X-ray diffraction. It is possible to form polymers in acidic and basic medium on the different electrodes used. The cyclic voltammetry carried out after the electropolymerization solution containing the support electrolyte, and anode or cathode probes confirm the modification of electrodes. Therefore its observed variations of voltammetric profile obtained compared of profile before modification of the electrode, both for the current values and the displacement of oxidation and reduction peaks, proving the difference of the materials obtained. The polymer obtained in acid medium poly(4-ANA) has characteristics of a conductive polymer and polymer obtained in alkaline medium poly(4-ANB) has insulating characteristics, these results are confirmed by electrochemical impedance spectroscopy. The results obtained by electrochemical quartz crystal microbalance indicate that the poly (ANB) is electropolymerized in greater quantity and more evenly than poly(4-ANA), this is confirmed by the micrographs obtained by scanning electron microscopy, atomic force microscopy and optical microscopy of the modified electrodes. The UV-visible spectroscopy and fluorescence indicate that poly(4-ANA) presents greater degree of conjugation than poly(4-ANB). The results of thermal analysis indicate that the polymeric materials obtained are more stable than the 4-anisidine. By X-ray diffraction patterns, it was observed that 4-anisidine and polymeric materials have obtained structure with crystalline character. The infrared spectra show that in both cases, the polymer is formed by the nitrogen atom.

# *Lista de Figuras*

<b>Figura 1:</b> Em (A) estrutura do asfalteno e em (B) estrutura da celulose.....	1
<b>Figura 2:</b> Escala de condutividade.....	4
<b>Figura 3:</b> Estruturas dos polímeros PICs mais estudadas.....	4
<b>Figura 4:</b> Conversão entre os diferentes estágios da polianilina.....	6
<b>Figura 5:</b> Mecanismo de polimerização para a anilina.....	7
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática da poli(2-anisidina) nos estados base esmeraldina e sal de esmeraldina.....	9
<b>Figura 7:</b> Fórmula estrutural e tridimensional da 4-anisidina.....	10
<b>Figura 8:</b> Reação de oxidação da 4-anisidina e formação do dímero 4-metóxidifenilamina.....	11
<b>Figura 9:</b> Circuito equivalente de Randles para um sistema eletroquímico simples.....	13
<b>Figura 10:</b> Esquema geral do sistema da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo.....	14
<b>Figura 11:</b> Diagrama de Jablonski.....	15
<b>Figura 12 :</b> Eletrodos de trabalho utilizados: (A) eletrodo de barra de grafite, (B) eletrodo de grafite, (C) eletrodo de ouro e em (D) eletrodo de ouro sobre quartzo.....	20
<b>Figura 13:</b> Célula eletroquímica de três compartimentos.....	20
<b>Figura 14:</b> Célula de Teflon utilizada para os experimentos de MECQ em: A) desmontada, B) montada e C) montada com os eletrodos conectados.....	21
<b>Figura 15:</b> Célula eletroquímica de um compartimento de vidro.....	21
<b>Figura 16:</b> Eletrodo auxiliares utilizados.....	22
<b>Figura 17:</b> Eletrodos de referência utilizados: eletrodo superior utilizado na MECQ e inferior nos demais experimentos.....	22
<b>Figura 18:</b> Estruturas da 4-anisidina.....	28

<b>Figura 19:</b> Espectro UV-visível para 4-anisidina em meio aquoso ácido, pH 0,56 (—) e meio aquoso básico, pH 12,05 (—)	28
<b>Figura 20:</b> Voltamograma cíclico do eletrodo de grafite antes da modificação em solução de $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 5,00 mmol.L <sup>-1</sup> contendo 0,10 mol.L <sup>-1</sup> de KCl na faixa de potencial de -0,05 a +0,50 V, v = 100 mV s <sup>-1</sup>	30
<b>Figura 21:</b> Voltamogramas cíclicos durante a eletropolimerização dos eletrodo de grafites em solução contendo 4-anisidina (25 mmol L <sup>-1</sup> ) em: (a) pH 0,56 e (b) pH 12,05, 100 ciclos, v = 50 mV s <sup>-1</sup>	31
<b>Figura 22:</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de grafite antes da modificação (-) e após a modificação (-) em solução do eletrólito suporte $H_2SO_4$ 0,20 mol L <sup>-1</sup> , em (a) eletrodo de grafite com poli(4-ANA) e (b) eletrodo de grafite com poli(4-ANB), v = 50 mV s <sup>-1</sup>	32
<b>Figura 23:</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de grafite obtidos: a) em solução de 5,00 mmol L <sup>-1</sup> $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ e 0,10 mol L <sup>-1</sup> KCl, b) em solução de 5,00 mmol L <sup>-1</sup> $Ru(NH_3)_6Cl_2$ e 0,10 mol L <sup>-1</sup> KCl; (-) antes da modificação, (-) modificado com poli(4-ANA) e (-) modificado com poli(4-ANB), v = 100 mV s <sup>-1</sup>	34
<b>Figura 24:</b> Diagrama de Nyquist (O) e Bode (□) obtidos pelos espectros EIE em solução de 5,00 mmol L <sup>-1</sup> $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ contendo 0,10 mol L <sup>-1</sup> de KCl para: (a) eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) e (b) eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB). Epa = +0.24 V; Amplitude 10 mV; Intervalo de frequência: $10^6$ a $10^{-2}$ Hz. As linhas sólidas representam o ajuste dos dados experimentais ao circuito equivalente	36
<b>Figura 25:</b> Circuitos equivalentes propostos para os eletrodos modificados em: A) com poli(4-ANA) e em B) com poli(4-ANB)	37
<b>Figura 26:</b> Micrografias obtidas por MEV em A) interface eletrodo antes da modificação (mais claro) / eletrodo modificado em meio ácido B) eletrodo modificado com poli(4-ANA) ampliação de 1000 vezes, C) interface eletrodo antes da modificação(mais claro) / eletrodo modificado em meio básico e em D) eletrodo modificado com poli (4-ANB) ampliação de 1000 vezes	39
<b>Figura 27:</b> Micrografias tridimensionais obtidas por AFM, em A) eletrodo de carbono grafite antes da modificação, B) eletrodo modificado com poli(4-ANA) e em C) eletrodo modificado com poli(4-ANB)	40
<b>Figura 28:</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ouro obtidos da eletropolimerização da 4-anisidina (25 mmol.L <sup>-1</sup> ) em (A) pH 0,56 e (B) pH 12,05, 100 ciclos, v=50 mV.s <sup>-1</sup>	42
<b>Figura 29:</b> Primeiros dois voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ouro em solução contendo 4-anisidina (25 mmol.L <sup>-1</sup> ) em (A) pH 0.56 e (B) pH 12.05, (—) voltamograma	

cíclico <i>versus</i> variação de massa depositada $dm/E$ (----) sobre o eletrodo, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	43
<b>Figura 30:</b> Número de ciclos <i>versus</i> perfil $dm$ após eletropolimerização em eletrodo de ouro sobre quartzo em solução contendo 4-anisidina ( $25 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), em (A) pH 0.56 e (B) pH 12.05, 20 ciclos, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	44
<b>Figura 31:</b> Microscopias ópticas dos eletrodos de ouro sobre quartzo, em (A) antes da modificação, (B) eletrodo após modificação com derivado de 4-anisidina em meio ácido e (B) eletrodo após modificação com derivado de 4-anisidina em meio básico, ampliação de 1000x. ....	45
<b>Figura 32:</b> Espectro de absorção molecular em acetonitrila, de 4-anisidina (—), poli(4-AB) preparado em pH 0,56 (—) e poli(4-ANA) preparada em pH 12,05 (—), a $25^\circ\text{C}$ ....	46
<b>Figura 33:</b> Espectro de excitação (—) e emissão de fluorescência do monômero (4-anisidina) em acetonitrila, em 360 nm (—) e em 361nm (—).....	48
<b>Figura 34:</b> Espectro de excitação (—) e de emissão de fluorescência (—) ao excitar-se em 226 nm e (—) ao excitar-se em 338 nm para o poli(4-ANA) em meio de acetonitrila. ....	48
<b>Figura 35:</b> Espectros de infra-vermelho obtidos para a 4-anisidina (-) e para seus derivados poli(4-ANA) em (-) e poli(4-ANB) em (-).....	49
<b>Figura 36:</b> Termogramas obtidos para a 4-anisidina em (A), poli(4-ANA) em (B) e poli(4-ANB) em (C), onde a curva em azul representa a perda de massa do material e a curva preta representa a variação de energia envolvida no processo.....	51
<b>Figura 37:</b> Difratogramas de raio-X do monômero 4-anisidina em (A), da poli(4-ANB) em (B) e da poli(4-ANA) em (C).....	52

# *Lista de Tabelas*

<b>Tabela 1:</b> Exemplos de Polímeros orgânicos e inorgânicos, naturais e sintéticos.....	2
<b>Tabela 2:</b> Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina.....	7
<b>Tabela 3:</b> Tempos característicos dos processos.....	16
<b>Tabela 4:</b> Valores de corrente (I) e potencial (E) obtidos para o eletrodo de carbono grafite em solução contendo o par redox ferro/ferricianeto de potássio.....	30
<b>Tabela 5:</b> Comparação entre os valores de corrente (I) e potencial (E), encontrados para a sonda aniônica e catiônica.....	34
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros obtidos para a simulação dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) e eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB).....	37
<b>Tabela 7:</b> Principais deformações presentes nos espectros de FT-IR para a 4-anisidina, poli(4-ANA) e poli(4-ANB).....	50

# *Lista de Abreviaturas e Símbolos*

**AFM** = microscopia de força atômica

**C<sub>d</sub>** = capacidade da dupla camada elétrica

**DRX** = difração de raio-X

**DTA** = análise térmica diferencial

**EFC** = elementos de fase constante

**EIE** = espectroscopia de impedância eletroquímica

**E<sub>pa</sub>** = Potencial de pico anódico

**E<sub>pc</sub>** = Potencial de pico catódico

**FT-IR** = infravermelho por transformada de fourier

**I<sub>pa</sub>** = Corrente de pico anódico

**I<sub>pc</sub>** = Corrente de pico catódico

**mA** = miliamperes

**MECQ** = microbalança eletroquímica de cristal de quartzo

**MEV** = microscopia eletrônica de varredura

**mF** = mili Faraday

**mL** = mililitros

**MΩ** = Mega ohms

**mV** = milivolts

**nm** = nanômetros

**PICs** = polímeros intrinsecamente condutores

**poli(4-ANA)** = poli(4-anisidina) preparado em meio ácido

**poli(4-ANB)** = poli(4-anisidina) preparado em meio básico

**4-anisidina** = 4-anisidina

**R<sub>e</sub>** = resistência do eletrólito

**R<sub>tc</sub>** = resistência à transferência de carga

**T** = elementos de difusão

**TGA** = análise termogravimétrica

**UV-Vis** = uv-visível

**W** = impedância de Warburg

# *Sumário*

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Polímeros .....	1
1.2 Polímeros condutores.....	3
1.2.1 Dopagem de polímeros condutores.....	5
1.2.2 Eletropolimerização .....	6
1.3 Anilina e seus derivados .....	8
1.4 Técnicas Eletroquímicas .....	11
1.4.1 Voltametria Cíclica .....	11
1.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	12
1.4.3 Microbalança Eletroquímica de Cristal de quartzo.....	14
1.5 Técnicas Espectroscópicas.....	15
1.5.1 Espectroscopia de uv-visível .....	15
1.5.2 Espectroscopia de infravermelho.....	16
1.6 Estabilidade Térmica .....	17
1.6.1 Análise Termogravimétrica e Análise Termogravimétrica Diferencial.....	17
1.7 Análise Estrutural .....	18
1.7.1 Difração de Raio-X .....	18
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>18</b>
2.1 Objetivo geral .....	18
2.2 Objetivos específicos .....	18
<b>3. Materiais e Metodologia.....</b>	<b>19</b>
3.1 Materiais Utilizados .....	19
3.2 Caracterização Eletroquímicas.....	23
3.2.1 Eletropolimerização de 4-anisidina sobre eletrodo de grafite.....	23
3.2.2 Estudo das propriedades de troca iônica.....	23
3.2.3 Medidas de resistividade dos materiais poliméricos por espectroscopia de impedância eletroquímica .....	24
3.2.4 Eletropolimerização sobre eletrodo de ouro e eletrodo de ouro sobre quartzo..	24

3.2.5 Eletropolimerização de materiais derivados de 4-anisidina em eletrodo de grafite em barra: extração e caracterização do polímero sintetizado .....	25
3.3 Caracterização morfológica .....	25
3.3.1 Caracterização morfológica por microscopia óptica do eletrodo de ouro sobre quartzo modificado .....	25
3.3.2 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura .....	26
3.3.3 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de força atômica.....	26
3.4 Caracterização espectrocópica .....	26
3.4.1 Espectroscopia no Uv-visível .....	26
3.4.2 Espectroscopia de Fluorescência .....	26
3.4.3 Espectroscopia de infravermelho .....	27
3.5 Caractrização Témica.....	27
3.5.1 Análise Termogravimétrica e Análise Termogravimétrica Diferencial.....	27
3.6 Caracterização Estrutural .....	27
3.6.1 Difração de Raios X.....	27
<b>4. Resultados e Discussões .....</b>	<b>27</b>
4.1 Características e espectroscopia de Uv-visível da 4-anisidina. ....	27
4.2 Eletropolimerização sobre eletrodo de grafite .....	29
4.2.1 Comportamento eletroquímico em solução contendo o eletrólito suporte .....	32
4.2.2 Estudo das propriedades de troca iônica.....	33
4.2.3 Medidas de resistividade dos materiais poliméricos por espectroscopia de impedância eletroquímica .....	35
4.3 Caracterização morfológica dos materiais poliméricos obtidos em eletrodo de grafite .....	39
4.3.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura.....	39
4.3.2 Caracterização por microscopia eletrônica de força atômica.....	40
4.4 Eletropolimerização sobre eletrodo de ouro e eletrodo de ouro sobre quartzo....	41
4.4.1 Eletropolimerização sobre eletrodo de ouro .....	41
4.4.2 Eletropolimerização sobre eletrodo de ouro sobre quartzo utilizando-se a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo.....	43
4.4.2.1 Caracterização morfológica dos eletrodo de ouro sobre quartzo após modificação.....	45
4.5 Formação de materiais derivados de 4-anisidina sobre eletrodo de barra de grafite: extração e caracterização do material .....	46

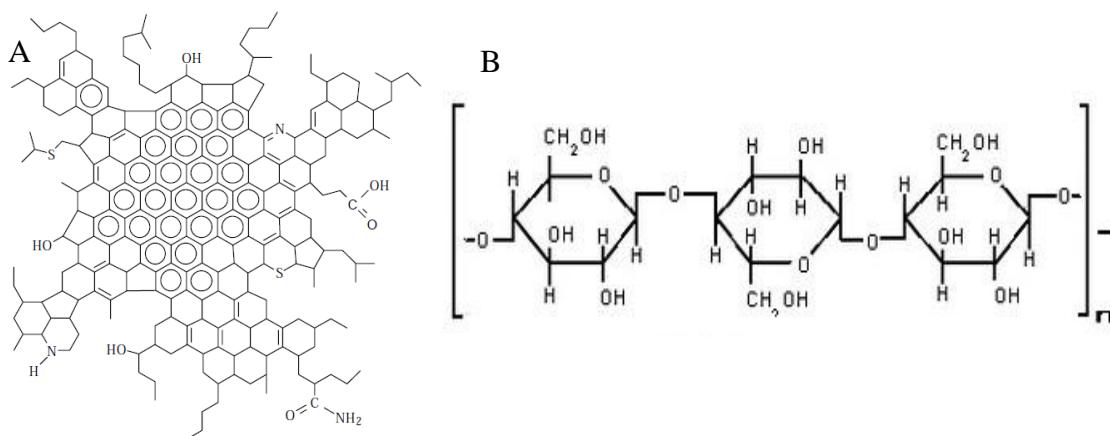
4.5.1 Caracterização espectrocópica .....	46
4.5.1.1 Espectroscopia no uv-visível.....	46
4.5.1.2 Espectroscopia de fluorescência.....	47
4.5.1.3 Espectroscopia no infravermelho .....	49
4.6 Estabilidade Témica.....	51
4.6.1 Medidas Termogravimétricas .....	51
4.7 Caracterização Estrutural .....	52
4.7.1 Difração de raio-X .....	52
<b>5. Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>53</b>
<b>6. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>55</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 POLÍMEROS

A palavra **polímero** tem origem no vocábulo grego *polumeres*, onde *polu* significa muitas e *meres* significa partes. Polímeros são, portanto, substâncias químicas formadas pela repetição de pequenas unidades. As substâncias que dão origem aos polímeros por reação química são chamadas de *monômeros*. As unidades que se repetem ao longo da cadeia polimérica e que caracterizam a composição química do polímero são chamadas de *unidades repetitivas* ou *meros*<sup>1</sup>.

Muitas vezes, há uma confusão entre os termos *macromolécula* e *polímero*. Existe uma diferença entre esses termos, sendo que *macromolécula* é uma molécula grande, uma molécula de alto peso molecular. *Polímero* também é uma molécula grande, porém seu alto peso molecular origina-se da repetição de segmentos ao longo da cadeia. Assim, a *macromolécula* é o termo mais geral que enquadra todas as moléculas de tamanho elevado e *polímero* é o termo específico utilizado para moléculas grandes formadas por repetição de estruturas pequenas<sup>2</sup>. Na Figura 1, estão exemplificados as formas estruturais de macromolécula que não é um polímero (asfalteno) e um polímero (celulose).



**Figura 1:** Forma estrutural: (A) asfalteno e (B) celulose.

A alta massa molar dos polímeros e a diversidade de estruturas que podem ser formadas pelo encadeamento dos monômeros conferem a estes materiais propriedades químicas e físicas especiais, como por exemplo, alta viscosidade, elasticidade ou dureza, resistência ao calor, à umidade e à abrasão etc<sup>3</sup>.

Os polímeros podem ser classificados em orgânicos e inorgânicos, e quanto à sua ocorrência em *naturais* ou *sintéticos*, alguns exemplos estão citados na Tabela 1. Os polímeros podem ainda ser classificados pela sua estrutura como lineares, ramificados ou assumir uma estrutura em rede tridimensional<sup>2</sup>.

**Tabela 1:** Exemplos de Polímeros orgânicos e inorgânicos, naturais e sintéticos.

ORGÂNICOS	NATURAIS	POLISSACARÍDEOS (CELULOSE, AMIDO) PROTEINAS (BIOPOLÍMEROS, LÃ) LÁTEX (POLISOPRENO)
	SINTÉTICOS	BORRACHAS PLÁSTICOS FIBRAS ADESIVOS, RECOBRIMENTOS
		ARGILAS AREIA
INORGÂNICOS	NATURAIS	FIBRAS (FIBRAS ÓTICAS)
	SINTÉTICO	BORRACHAS (SILICONES)

Os polímeros sintéticos podem ser obtidos por síntese química<sup>4</sup>, eletroquímica<sup>5</sup>, fotoquímica<sup>6</sup>, plasmática<sup>7</sup>, por emulsão<sup>8</sup> e inclusão<sup>9</sup>. Dentre estas técnicas as mais relatadas são a síntese química e eletroquímica.

Na **síntese química** um agente oxidante apropriado é adicionado ao sistema reacional, promovendo o processo de polimerização que pode ser aniónico, catiônico ou radicalar. A princípio, o requisito básico para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero<sup>10</sup>. O produto da reação de oxidação deve ser separado, lavado, purificado e seco. Por esta rota de síntese se obtém facilmente grandes quantidades de polímero, o que representa uma vantagem do método<sup>11</sup>.

O **método eletroquímico** é o método mais relatado na literatura, por ser um método simples<sup>12</sup>. Neste método a polimerização ocorre em uma célula eletroquímica, sobre a superfície de um eletrodo (ânodo) o qual está imerso em um meio adequado contendo o monômero dissolvido, pela aplicação de uma diferença de potencial ou corrente, com intensidade suficiente para promover a oxidação do monômero<sup>11</sup>.

Apesar de possuir a desvantagem de se produzir uma quantidade pequena de polímero em relação ao método químico, o método eletroquímico apresenta algumas vantagens quando comparada com primeiro. Pois neste o polímero não necessita passar pela etapa de purificação, normalmente onerosa e de difícil execução e a espessura dos

filmes obtidos sobre os eletrodos poderá ser facilmente controlado, pois será função da densidade de corrente e/ou do tempo de síntese utilizados. Quando o objetivo é a obtenção de eletrodos modificados com polímeros intrinsecamente condutores (PICs), a obtenção eletroquímica oferece a vantagem de o PIC já ser obtido como filme aderido à superfície<sup>11</sup>.

Os métodos eletroquímicos mais utilizados são:

- ❖ **Potencioscópico:** o potencial do eletrodo de trabalho é mantido constante;
- ❖ **Galvanostático:** a corrente é mantida constante;
- ❖ **Potenciodinâmico:** o potencial do eletrodo de trabalho é variado em um intervalo pré-definido.

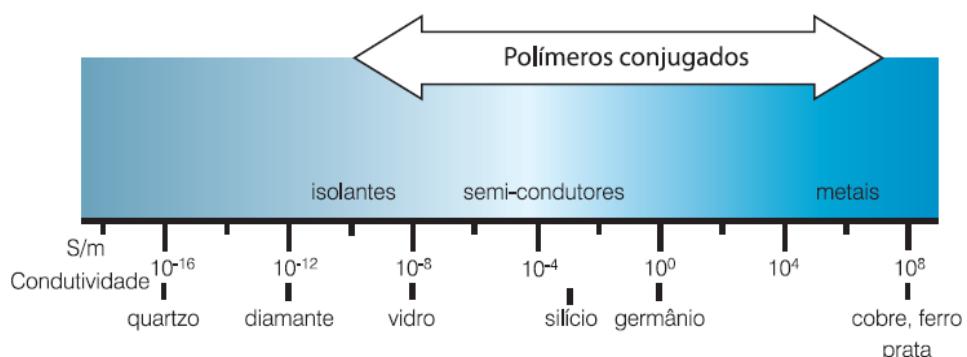
Todos esses métodos possibilitam a obtenção de finas camadas de polímero, normalmente referidos como filmes poliméricos que podem apresentar espessura específica com o controle dos parâmetros experimentais. Sendo que as condições de síntese utilizadas influenciam também nas características estruturais, morfológicas e nas propriedades do filme.

Dentre estes métodos, a síntese química é a mais utilizada industrialmente e é a mais vantajosa por possibilitar a produção de grandes quantidades de material. O método eletroquímico tem sido bastante estudado<sup>13-15</sup>, por apresentar algumas vantagens, uma vez que o polímero torna-se mais aderente à superfície do eletrodo, é possível um maior controle do processo de polimerização, pois o potencial e a carga do polímero resultante podem ser controlados, produzindo filmes poliméricos eletroativos e condutores<sup>16</sup>.

## 1.2 POLÍMEROS CONDUTORES

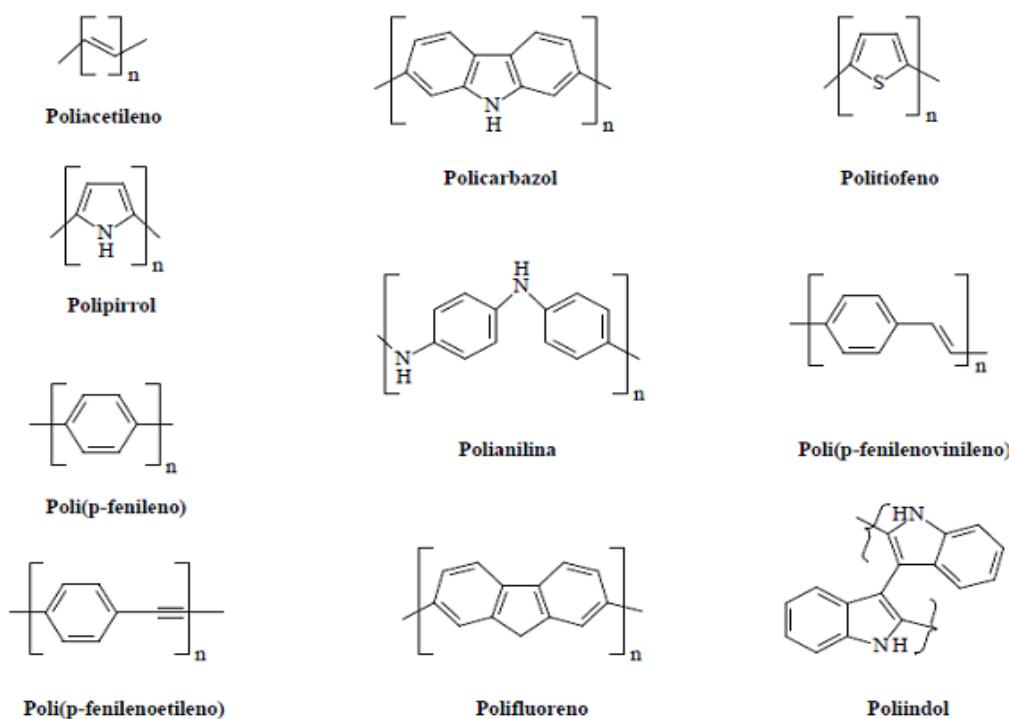
A descoberta dos polímeros condutores teve início na década de 70 por Shirakawa e colaboradores<sup>17</sup>, quando estes demonstraram a possibilidade de preparar filmes auto-suportados de poliacetileno ( $\text{CH}_x$ ) pela polimerização direta do acetileno, estes filmes apresentavam significativa capacidade de conduzir eletricidade. Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores. Estes materiais possuem uma característica em comum: longos sistemas  $\pi$  conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons, que são facilmente removidos ou adicionados na cadeia polimérica para formar um íon, neste caso polimérico<sup>18</sup>.

Alguns polímeros passam de isolantes a condutores pela adição de agentes de transferência de carga, chamados "dopantes". Os dopantes são substâncias químicas, com características redutoras, oxidantes ou protonantes, que desempenham o papel de retirar ou introduzir um elétron na banda  $\pi$  ( $\pi^*$ ) da cadeia polimérica, proporcionando uma modificação na estrutura da mesma<sup>18</sup>. Controlando-se o tipo e a quantidade do dopante é possível obter polímeros que passam de isolantes a condutores, como pode ser observado na Figura 2.



**Figura 2:** Escala de condutividade<sup>19</sup>.

Na Figura 3, estão mostradas as classes de PICs mais estudadas, onde podemos destacar o poliacetileno, polipirrol, politiofeno e polianilina.



**Figura 3:** Estruturas dos polímeros PICs mais estudadas<sup>20</sup>.

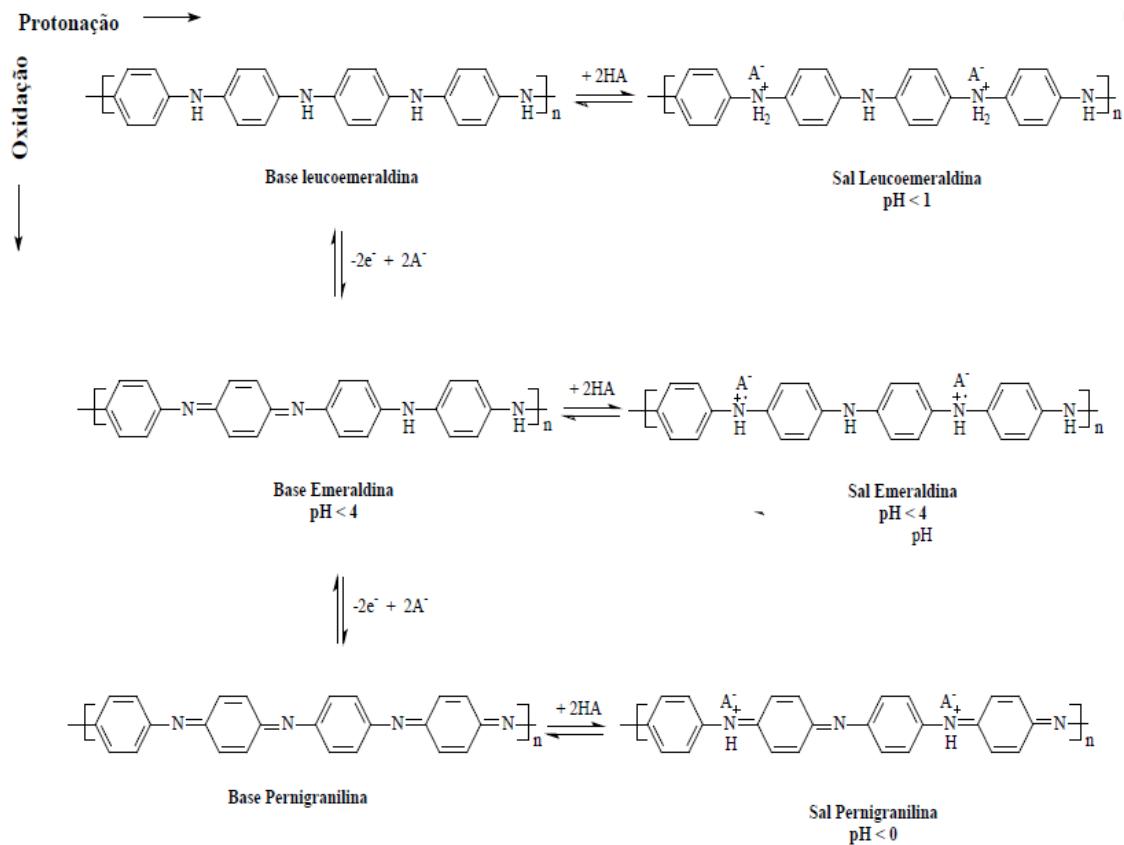
### **1.2.1 Dopagem de polímeros condutores**

No caso dos polímeros, como dito anteriormente o processo de dopagem envolve a remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica. O termo dopagem é utilizado em analogia com os semicondutores inorgânicos cristalinos, sugerindo semelhanças com os polímeros intrinsecamente condutores. Porém os PICs apresentam “impurezas” que atuam como dopantes, de até 50 % da massa total do composto, enquanto nos semicondutores esses valores são na ordem de ppm<sup>21,22</sup>.

Os processos de dopagem e desdopagem, envolvem contra-íons, os quais estabilizam o estado dopado, e podem ser realizados quimicamente ou eletroquimicamente<sup>23</sup>.

Os polímeros condutores apresentam quase nenhuma condutividade no estado neutro (não-carregado). A condutividade intrínseca é produzida a partir da formação de cargas transportadoras mediante oxidantes (dopagem tipo p) ou redutores (dopagem tipo n) através da estrutura conjugada ao longo da cadeia polimérica. A oxidação do polímero neutro provoca a geração de estados eletrônicos localizados e os chamados pôlarons são formados. Se agora um elétron adicional é removido, a espécie energeticamente mais favorável de se formar é um bipôlaron, tanto quanto de dois pôlarons. No entanto, é importante notar que antes da formação do bipôlaron, a cadeia inteira dos polímeros condutores deve tornar-se primeiramente saturada com pôlarons<sup>24</sup>.

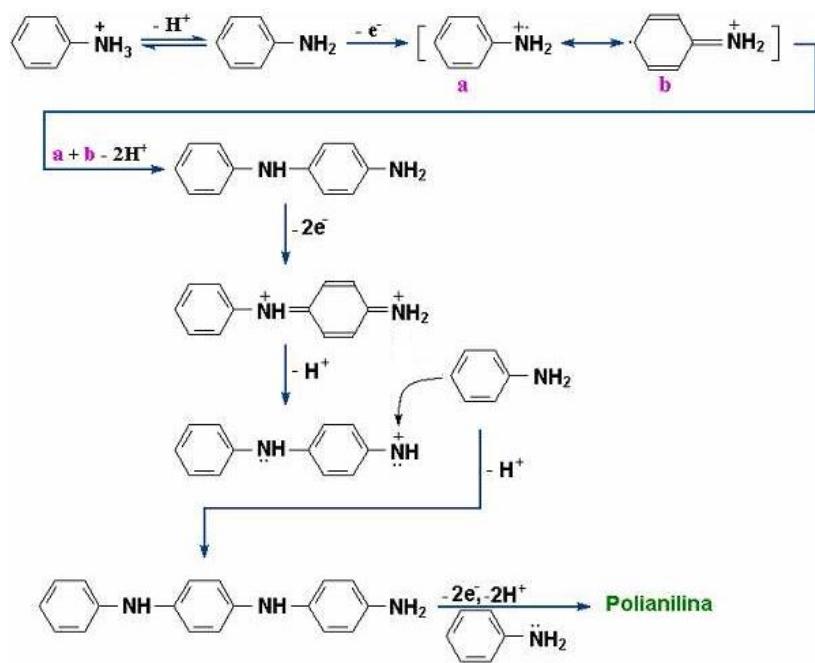
Na maioria dos polímeros condutores, como polipirrol e politiofeno, o processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia. Elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e há inserção de contra-íons (dopantes) para balancear a carga. A polianilina (PANI) e seus derivados formam uma outra classe de polímeros condutores em relação ao processo de dopagem. Ela pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica. A reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imínicos da polianilina (-N=)<sup>18</sup>. Na Figura 4, estão mostradas as reações das diferentes formas da PANI.



**Figura 4:** Conversão entre os diferentes estágios da polianilina<sup>20</sup>.

### 1.2.2 Eletropolimerização de polímeros condutores

O mecanismo de eletropolimerização propõe a eletroxidação do monômero, gerando um cátion-radical, sendo que a estabilidade dos cátions-radicais formados eletroquimicamente é um fator determinante para obtenção de um polímero com elevado grau de conjugação. As condições experimentais utilizadas podem promover outros tipos de reações, possibilitando a obtenção de polímeros com características distintas. Na eletropolimerização, a dimerização é o primeiro passo para o processo de crescimento da cadeia e, consequentemente, a formação do polímero. Ela procede via reação do dímero resultante com uma outra molécula neutra e assim sucessivamente<sup>25,26</sup>. Na Figura 5 está representado um mecanismo de polimerização para a anilina, onde a oxidação anódica da anilina gera um cátion-radical, que leva a formação de dímeros e a produtos poliméricos.



**Figura 5:** Mecanismo de polimerização para a anilina<sup>27</sup>.

A polianilina pode ocorrer em três diferentes estados de oxidação que estão mostrados na Tabela 2. Dos quais a forma esmeraldina, 50% oxidada, é a mais estável. Além da elevada condutividade elétrica, que chega à ordem de  $10^2$  S.cm<sup>-1</sup>, outra propriedade interessante da polianilina é exibir diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou o potencial elétrico<sup>17</sup>.

**Tabela 2:** Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina<sup>17</sup>.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Característica
Leucoesmeraldina		amarela	isolante completamente reduzida
Sal esmeraldina		verde	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura	isolante completamente oxidada

As propriedades elétricas e físico-químicas dos materiais poliméricos dependem fortemente das condições de síntese, tais como: concentração do monômero, natureza do meio eletrolítico, temperatura do meio reacional, etc<sup>28,29,30</sup>. Esses tipos de polímeros têm sido extensivamente estudados nos últimos anos em virtude da sua potencial aplicação<sup>22,31</sup>. Algumas das possíveis aplicações dos polímeros condutores são em biossensores<sup>31-37</sup>, sensores<sup>38,39</sup>, baterias<sup>40</sup> e capacitores<sup>41,42</sup>, músculos artificiais<sup>43,44</sup>, dispositivos eletrocrônicos<sup>45,46,47</sup>, células solares<sup>48,49,50</sup>, membranas íon seletivas<sup>51</sup>, sistema de transporte de drogas<sup>52</sup>, diodos emissores de luz (LEDs)<sup>53</sup> e anticorrosivos<sup>54,55</sup>.

### 1.3 ANILINA E SEUS DERIVADOS

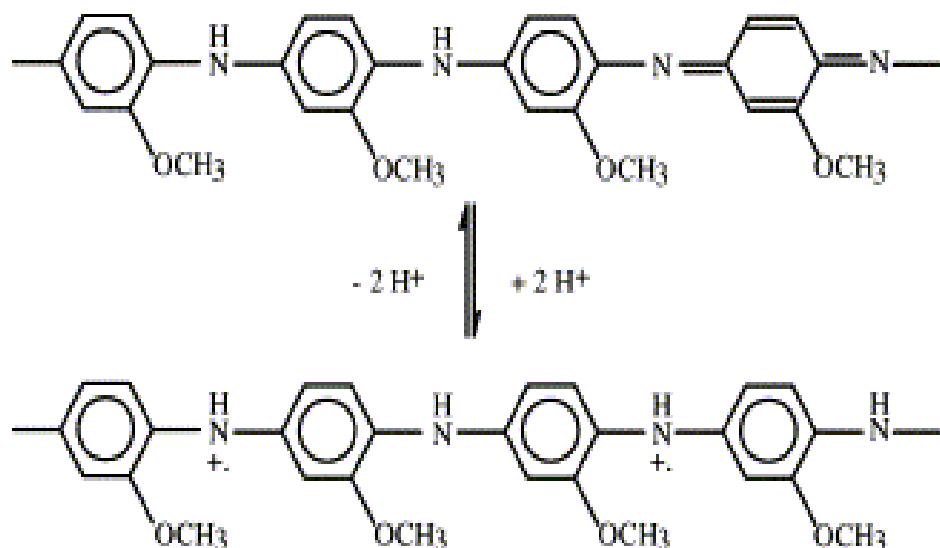
De toda a gama de monômeros orgânicos, a anilina é provavelmente uma das mais estudadas<sup>56-59</sup>, devido a sua estabilidade, alta condutividade e facilidade de síntese. Esse monômero vem sendo estudado em diferentes aplicações como nanofibras para detecção de vapores de compostos aromáticos derivados do benzeno<sup>38</sup> e para o controle de umidade, devido ao efeito dos prótons na condutividade do polímero<sup>39</sup>, para a proteção contra a corrosão em compósitos com molibdato para a proteção de aço em comparação a proteção que é obtida pelo revestimento apenas com polianilina<sup>54</sup>, utilizando-se TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> para formação de compósitos que são adicionadas a tinta acrílica como pigmentos e aplicadas sobre a superfície de painéis de aço<sup>55</sup>, em compósitos de polianilina com nanopartículas de ouro no desenvolvimento de biossensores impedimétricos para dengue<sup>60</sup> e na aplicação em supercapacitores onde um filme de álcool polivinílico atua como ligante entre o substrato e a polianilina melhorando a capacidade específica e estabilidade do capacitor<sup>61</sup>.

Seus derivados monossubstituídos contendo grupos -OH,-OCH<sub>3</sub>,-NH<sub>2</sub>,-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> têm recebido grande atenção devido à semelhança com as características da polianilina<sup>62,63</sup>. Além disso, os anéis aromáticos dissustituídos que possuem diferentes grupos funcionais nas posições (orto, meta e para), caracterizam uma série de monômeros com diferentes propriedades e mecanismos de polimerização que podem ser estudadas para fins teóricos e práticos.

As anisidinas, também conhecidas como metóxi-anilinas são uma classe de monômeros derivados de anilina, contendo um grupo metóxi (-OCH<sub>3</sub>) e um grupo amino (-NH<sub>2</sub>) ligados ao anel aromático. A presença de um átomo de oxigênio ligado diretamente ao anel aromático torna mais fácil o processo de polimerização, além do

material apresentar resistência mecânica, aumentando a estabilidade do filme formado<sup>64,65</sup>. Entre as anisidinas, a 2-anisidina ou *ortho*-anisidina é a mais estudada. Sua formação e caracterização vem sendo estudadas há mais de duas décadas<sup>66,67</sup>, por processos eletroquímicos, espectroscópicos e morfológicos<sup>66,68</sup>. Além disso, devido às propriedades do polímero derivado de 2-anisidina, este foi estudado como material anti-corrosivo<sup>69</sup>, como matriz para construção de um biossensor de glicose<sup>70</sup>, sensor para vapores químicos<sup>71,72</sup> e copolimerizada com polianilina em membrana íon seletiva<sup>49</sup>.

As anisidinas, sendo derivadas da anilina, também são susceptíveis a variações de condutividade em função do pH do meio reacional, devido a dopagem via protonação que altera suas propriedades físico-químicas. Este processo é reversível e observa-se a presença de grupos iminas localizados ao longo do esqueleto do polímero condutor, como pode ser observado na Figura 6<sup>71</sup>.



**Figura 6:** Representação esquemática da poli(2-anisidina) nos estados base esmeraldina e sal de esmeraldina.

A 3-anisidina (*meta*-anisidina) foi muito menos estudada, e mesmo a formação de polímeros derivados aparece quase que exclusivamente em conjunto com a 2-anisidina<sup>73,74</sup>. A presença de grupos metóxi no esqueleto do polímero, aumenta a basicidade dos grupos amino, permitindo que o polímero seja utilizado como antioxidante contra o envelhecimento termo-oxidativo da borracha de butadieno-estireno (SBR) vulcanizados<sup>75</sup>. Para polímeros derivados da 3-anisidina, Oyama e Kirihara<sup>73</sup> sugerem a formação de filmes finos com recobrimento parcial do eletrodo, o mesmo perfil obtido com poli-(3-aminofenol)<sup>76</sup>, o que significa que ele pode ser usado para fins práticos, por exemplo na construção de sensores<sup>77</sup>.

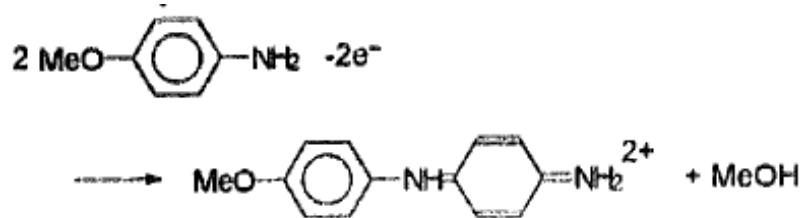
Muitos trabalhos têm relatado a eletrooxidação de derivados da *para*-anilina, incluindo 4-anisidina ou *para*-anisidina<sup>74,78,79</sup>. Na Figura 7, está representada a estrutura da 4-anisidina.



**Figura 7:** Fórmula estrutural e tridimensional da 4-anisidina.

A 4-anisidina, juntamente com a 3-anisidina, aparece em alguns trabalhos cujo foco principal é o estudo da 2-anisidina, como no trabalho de Koval'Chuk, que realizou a polimerização química e eletroquímica desses monômeros, concluindo que as diferenças nos potenciais de oxidação estão relacionados a redistribuição eletrônica sobre o grupo eletroativo e orientação da camada absorptiva sobre o eletrodo. Outros resultados demonstram que a composição e estrutura das polianisidinas sintetizadas coincidem com os sais de esmeraldina com o contra-íon  $\text{HSO}_4^-$ . Para a 4-anisidina sintetizada química, os resultados de infra-vermelho demonstram a formação de dímeros "cabeça-cabeça"<sup>78</sup>.

A dimerização eletroquímica da 4-anisidina foi relatada primeiramente por Kalia e Sharma<sup>79</sup>, sendo realizada sobre eletrodos de grafite tubular em meio ácido, com uma dupla transferência eletrônica da oxidação do monômero, resultado que vai ao encontro de um trabalho de Bacon e Adams<sup>80</sup>. Simon e colaboradores<sup>81</sup> confirmaram que quando a 4-anisidina é oxidada, o produto da reação é a forma oxidada de dois elétrons do 4-amino, 4'-metóxidifenilamina, que está demonstrada na Figura 8. Shan e colaboradores<sup>82</sup> demonstraram a polimerização deste monômero por meio de uma reação enzimática utilizando peroxidase de raiz forte e dioxano como solvente.



**Figura 8:** Reação de oxidação da 4-anisidina e formação do dímero 4-metóxidifenilamina.

Para o planejamento dos experimentos, os artigos publicados referentes a 2-anisidina mostraram-se muito úteis. Patil e colaboradores<sup>83,84</sup> estudaram o efeito do eletrólito suporte e pH do meio reacional sobre a estrutura, morfologia e condutividade dos polímeros sintetizados. No primeiro, utilizaram como eletrólito suporte os ácidos HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e HClO<sub>4</sub> e descobriram que a eletropolimerização em meio de ácido sulfúrico permite obter um polímero com elevada condutividade elétrica e uma cobertura uniforme do eletrodo. Neste último foi mostrado que em diferentes valores de pH de eletropolimerização, são formados materiais diferentes, que passam de um material polimérico condutor a um material polimérico isolante com o aumento do pH. Além disso, estudos realizados por Mazur e colaboradores<sup>85</sup> mostraram que os padrões experimentais, como o uso de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> e Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> poderiam ser utilizados para analisar as diferenças entre um eletrodo não modificado e um modificado.

Como apenas alguns relatos sobre a polimerização da 4-anisidina foram apresentados e, por via eletroquímica apenas a formação de dímeros foi relatada. Isto faz deste monômero um objeto de estudo de interessante, visando a eletropolimerização e não apenas o processo de eletrooxidação e dimerização relatados. Bem como o estudo deste monômero servirá de suporte para a melhor compreensão de processos observados para outros monômeros derivados da anilina e fenol estudados pelo grupo<sup>86-92,35</sup>. Foi realizada a eletropolimerização deste monômero e a caracterização dos materiais poliméricos obtidos, visando sua posterior aplicação na construção de um genossensor.

## 1.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

### 1.4.1 Voltametria Cíclica

Dentre as técnicas eletroquímicas destaca-se a voltametria cíclica (VC), uma ferramenta fundamental nos estudos dos processos eletroquímicos em condições variáveis. É uma técnica muito importante para o estudo de mecanismos e velocidades

de processos redox, podendo evidenciar a presença de intermediários nestas reações. Em geral é a primeira técnica a ser utilizada na investigação de um sistema eletroquímico, fornecendo informações a respeito de parâmetros relacionados à eletroatividade do material: corrente e potencial dos picos anódicos e catódicos; a quantidade de carga  $Q$  trocada reversivelmente nos processos de oxidação e redução e a dependência das correntes de pico (faradáicas) e capacitivas com a velocidade de varredura<sup>93</sup>.

Na voltametria cíclica aplica-se uma varredura linear de potencial num intervalo de potenciais a uma velocidade constante, portanto há uma variação constante do potencial com o tempo e observa-se a variação de corrente em função do potencial aplicado. A voltametria é denominada cíclica, pois esta varredura linear é repetida várias vezes, partindo do potencial inicial, indo para o potencial final e retornando ao potencial inicial e assim sucessivamente. É um sistema composto por três eletrodos: o eletrodo de trabalho onde a reação de interesse ocorre; o eletrodo de referência, a referência em relação ao qual o potencial do eletrodo de trabalho pode ser medido e o eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo onde ocorre o fechamento do circuito elétrico. Uma corrente flui entre os eletrodos auxiliar e de trabalho, onde a reação redox ocorre, enquanto uma corrente desprezível flui até o eletrodo de referência, seu potencial portanto, permanece constante, pois não é afetado pelo potencial de queda ôhmica, pela polarização de concentração e pela sobrevoltagem<sup>26</sup>.

#### 1.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Bull e colaboradores<sup>94</sup> realizaram o primeiro estudo de caracterização de eletrodos modificados com polímeros por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A técnica fornece informações sobre o processo eletroquímico que ocorre em interfaces de eletrodos.

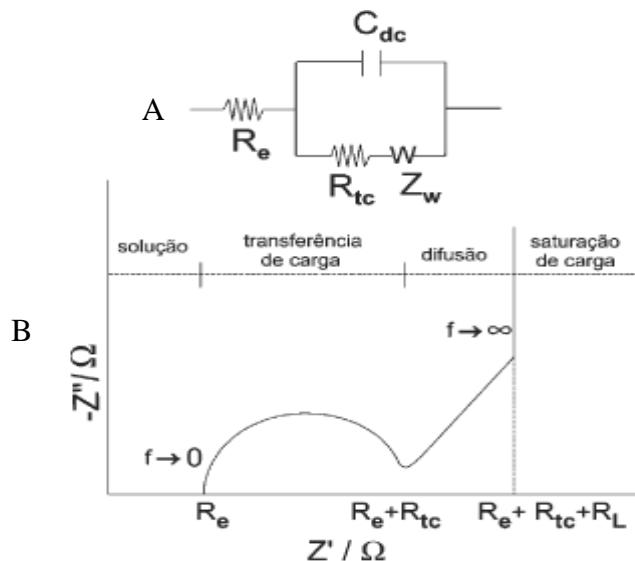
O princípio da técnica consiste em introduzir ao sistema uma perturbação senoidal de tensão, de pequena amplitude e de freqüência  $\omega$  de modo a estudar a reação do sistema no estado estacionário. Da aplicação de uma pequena perturbação num ponto de equilíbrio, teoricamente, é possível explorar a resposta por meio de equações linearizadas. A impedância do sistema é representada por um vetor caracterizado por uma parte real [ $R'(\omega)$ ] e por uma parte imaginária [ $R''\text{Im}(\omega)$ ]. Essa grandeza vetorial representa o desfasamento entre o sinal senoidal do potencial imposto ao sistema ( $E$ ) e o

signal senoidal da corrente medida ( $I$ ). O módulo da impedância é representado pela razão  $|\Delta E/\Delta I (\omega)|$ . Desta forma, a impedância complexa é representada pela equação 1<sup>95,96</sup>.

**Equação 1:**

$$Z(\omega) = R'(\omega) + R''\text{Im}(\omega)$$

Esses dados são representados pelo gráfico de Nyquist demonstrado na Figura 9.



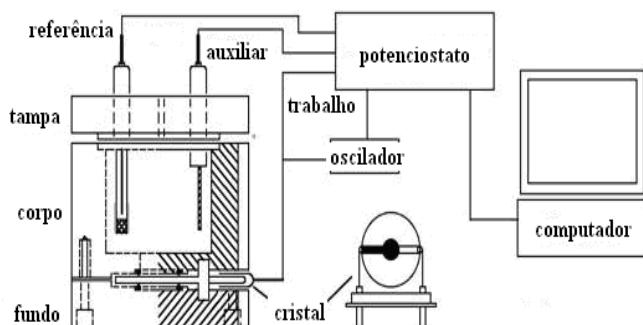
**Figura 9:** Circuito equivalente de Randles para um sistema eletroquímico simples (B) Gráfico de Nyquist proveniente do circuito Randles mostrado em A<sup>95</sup>.

Valores da parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) estão em função dos valores da parte real ( $Z'$ ). Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas freqüências e uma variação linear em médias e baixas freqüências. Na região de altas freqüências, o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de semicírculo, do qual pode-se obter valores de  $R_e$  (resistência do eletrólito),  $R_{tc}$  (resistência à transferência de carga),  $R_L$  (resistência limite determinada pela intersecção com o eixo real) e  $C_{dc}$  (capacitância da dupla camada elétrica). Aos dados obtidos por EIE é atribuído um modelo de circuito equivalente que simula a resposta do sistema eletroquímico. Os componentes do circuito são resistores que simulam o comportamento resistivo do eletrodo, o eletrólito e materiais depositados na superfície do eletrodo, por exemplo polímeros; capacitores que simulam o comportamento capacitivo do eletrodo / polímero e interface polímero / eletrólito; linhas de transmissão que simulam a impedância de difusão iônica também conhecida como impedância de Warburg ( $Z_w$ ), elementos de fase constante (EFC) e elementos de difusão ( $T$ )<sup>97</sup>.

### 1.4.3 Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo

A microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) é usada em estudos eletroquímicos para medir as variações de freqüência de oscilação do cristal de quartzo, sendo capaz de detectar mudanças nos valores de massa na superfície do eletrodo em escala de nanogramas.

O princípio de funcionamento da MECQ está relacionado com o efeito piezoelétrico. Esse efeito se deve à propriedade de certos materiais gerarem um campo elétrico, quando são submetidos a deformações ou pressões externas. Quando a polaridade da perturbação mecânica varia, ocorre alteração da polaridade do campo elétrico gerado. Este fenômeno é conhecido como efeito piezoelétrico direto e os cristais que exibem este efeito são chamados de cristais piezoelétricos<sup>98</sup>. É utilizado um disco de cristal de quartzo piezoelectricamente ativo, parcialmente recoberto em ambas as faces com um filme metálico fino (ouro ou platina são os mais comuns). As faces desse cristal são conectadas a um circuito elétrico que aplica um sinal de corrente alternada, gerando assim um campo elétrico que causa vibração do cristal em uma determinada freqüência de ressonância. Esse é o efeito piezoelétrico reverso que é a base para o funcionamento da MECQ<sup>98</sup>. Essas variações são medidas utilizando um frequencímetro comercial. O sistema é conectado a um computador, permitindo a obtenção de dados e controle do experimento. O sistema montado pode ser visto na Figura 10:



**Figura 10:** Esquema geral do sistema da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo.

Uma mudança na espessura do eletrodo, por meio de formação de depósito sobre a película de ouro, que está sobre o cristal de quartzo, promove uma alteração na freqüência de forma inversamente proporcional. Em 1959, Sauerbrey<sup>99</sup> desenvolveu uma equação (Equação 2) que relaciona as alterações na freqüência com as mudanças de massa.

**Equação 2:**

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu\rho}}$$

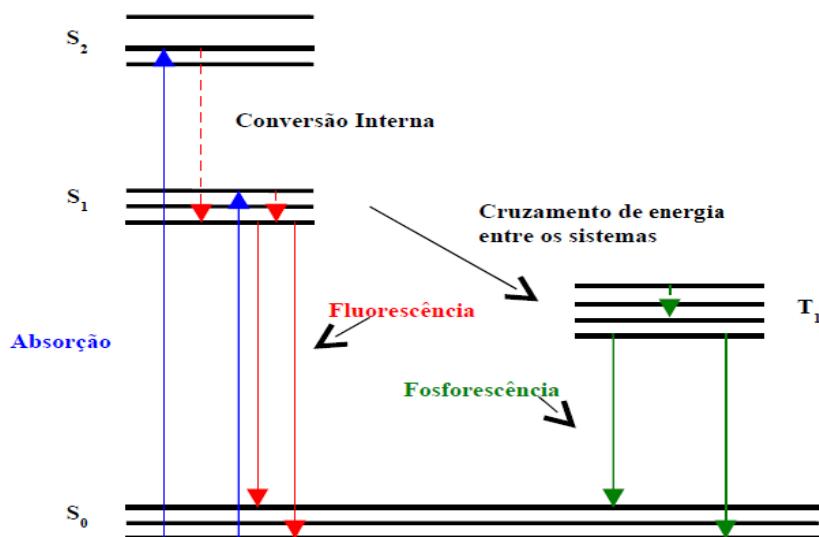
Onde  $\Delta f$  é a variação na freqüência,  $f_0$  é a frequência fundamental do modo de ressonância do cristal,  $\Delta m$  é a variação de massa,  $A$  é a área eletroativa do cristal de quartzo,  $\rho$  é a densidade do cristal e  $\mu$  é o modo de cisalhamento do cristal.

## 1.5 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

### 1.5.1 Espectroscopia de Uv-Visível

É uma técnica fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético<sup>100</sup>.

Quando a amostra interage com a radiação eletromagnética UV-Visível (uv-vis), a absorção de radiação eletromagnética induz uma transição eletrônica na molécula do estado fundamental,  $S_0$ , até algum nível vibracional dos estados eletrônicos excitados,  $S_1$  ou  $S_2$ . Após passar para o estado excitado, a molécula pode sofrer vários processos à partir do estado instável formado. O diagrama de Jablonski (Figura 11) é uma forma bastante útil de visualizar esses processos.



**Figura 11:** Diagrama de Jablonski<sup>101</sup>.

Transições eletrônicas  $S_1-S_0$  são permitidas pela regra de conservação do spin. Estas transições podem ser radiativas e não radiativas. As radiativas estão relacionadas

com a absorção da energia, elevando o sistema para estados excitados de alta energia e o retorno para o estado fundamental, ocorrendo a emissão de fótons. As transições não radiativas podem ocorrer por diferentes mecanismos, por relaxação da rede que consiste na dissipação da energia entre sítios vizinhos<sup>101</sup>.

Na maioria dos sistemas só o estado excitado  $S_1$  é emissivo. Desta forma, a partir do estado  $S_2$ , o caminho mais provável para a desexcitação de uma molécula é por conversão interna para o estado  $S_1$ . A partir do estado  $S_1$ , as moléculas podem sofrer desexcitação por conversão interna, fluorescer ou passar para o estado triplete ( $T_1$ ) por meio de um cruzamento de energia entre os sistemas. O processo de fluorescência sempre ocorre do estado  $S_1$ , isto significa que o rendimento quântico de fluorescência é independente do comprimento de onda de excitação. A fosforescência é a emissão radioativa originária do estado  $T_1$ , esta transição é proibida, ocasionando uma velocidade lenta de decaimento como visto na Tabela 2. Caso a molécula esteja em meio fluido, a baixa velocidade de desativação favorece a colisão com moléculas do solvente, transferindo energia a estas e desativando a molécula por conversão interna para o estado  $S_0$ . Em matriz sólida ou baixas temperaturas, a fosforescência pode ser observada sempre a comprimentos de onda maiores que a fluorescência.

Na Tabela 3 estão demonstrados os tempos característicos dos principais processos que podem ocorrer.

**Tabela 3:** Tempos característicos dos processos.

Processo	Tempo (s)
<b>Absorção</b>	$10^{-15}$
<b>Relaxação Vibracional</b>	$10^{-12} - 10^{-10}$
<b>Fluorescência</b>	$10^{-10} - 10^{-7}$
<b>Cruzamento entre os sistemas</b>	$10^{-10} - 10^{-8}$
<b>Conversão Interna</b>	$10^{-11} - 10^{-9}$
<b>Fosforescência</b>	$10^{-6} - 10^0$

### 1.5.2 Espectroscopia de Infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), consiste na radiação infravermelha na faixa de 10000 a 100  $\text{cm}^{-1}$  sobre a amostra, sendo que a faixa de radiação de importância no espectro de infravermelho são as bandas de vibração-rotação que ocorrem entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Essa radiação é absorvida pela molécula e converte-se em energia de vibração molecular. O movimento

dos átomos que constituem as moléculas resulta em rotações e vibrações moleculares num número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) característico de cada ligação. Desta forma, é possível caracterizar a amostra em questão, obtendo a estrutura de uma substância desconhecida, através da comparação com espectros da literatura e análise de freqüências características tabeladas.

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (stretching) e deformação angular (bending). As deformações axiais, ou estiramento, são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças nos ângulos entre as ligações ou, como o modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência<sup>102</sup>.

## 1.6 TÉCNICAS DE ESTABILIDADE TÉRMICA

### 1.6.1 Análise Termogravimétrica e Análise Termogravimétrica Diferencial

A análise termogravimétrica (TGA) consiste em caracterizar as propriedades térmicas dos mais diversos materiais. Onde dados como variações de massa, temperaturas de fusão, cristalização ou decomposição podem ser obtidas pelo aquecimento controlado da amostra sob atmosferas reguladas. Sendo detectadas variações de massa da ordem de 0,001 mg.

Pelas endotermas obtidas pela análise termogravimétrica diferencial (DTA), é possível detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Esse tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, faz esse método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase.

Especificamente, entre as aplicações da TGA para polímeros, estão incluídas a avaliação da estabilidade térmica, o efeito de aditivos sobre a estabilidade térmica, a determinação dos conteúdos de umidade e de aditivos, os estudos de cinética de degradação, a análise de sistemas de copolímeros e a estabilidade à oxidação<sup>103</sup>.

## 1.7 TÉCNICAS DE ANÁLISE ESTRUTURAL

### 1.7.1 Difração de Raio-X

A difração de raio-X (DRX) é uma das técnicas mais utilizadas na determinação de fases cristalinas em diferentes tipos de materiais, sendo aplicada em diversos campos do conhecimento, mas particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharia metalúrgica, química e de minas entre outros<sup>104</sup>.

Macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos, minerais, etc. Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando a sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina<sup>103</sup>.

A cristalinidade de um polímero é um importante parâmetro que define suas propriedades físicas e químicas, juntamente com peso molecular (massa molar) e sua distribuição. A determinação da fração cristalina (ou grau de cristalinidade) em um material polimérico pode ser realizada por diversos métodos, tais como medidas de densidade, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X<sup>103</sup>.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho visou a eletropolimerização da 4-anisidina em meios ácido e básico, bem como a caracterização dos materiais poliméricos obtidos.

### 2.2 Objetivos específicos

- Eletropolimerizar a 4-anisidina em eletrodo de grafite nos pHs ácido e básico;
- Estudar a troca iônica dos polímeros eletrossintetizados utilizando-se sondas aniônica ou cátionica;
- Efetuar medidas de resistividade dos polímeros eletrossintetizados por espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Caracterizar a morfologia dos materiais poliméricos obtidos em meio ácido [poli(4-ANA)] e em meio básico [poli(4-ANB)] por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e microscopia óptica;

- Eletropolimerizar a 4-anisidina em eletrodo de ouro nos pHs ácido e básico;
- Eletropolimerizar a 4-anisidina em eletrodo de ouro sobre cristal de quartzo nos pHs ácido e básico;
- Eletropolimerizar a 4-anisidina em eletrodo de barra de grafite nos pHs ácido e básico, para extração do materiais e posterior caracterização;
- Caracterizar os polímeros eletrossintetizados em meio ácido e meio básico por espectroscopia de UV-visível, espectroscopia de infra-vermelho e fluorescência;
- Estudar a estabilidade térmica da 4-anisidina, poli(4-ANA) e poli(4-ANB) por análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial;
- Caracterizar os materiais poliméricos obtidos poli(4-ANA) e poli(4-ANB) por difração de raio-X.

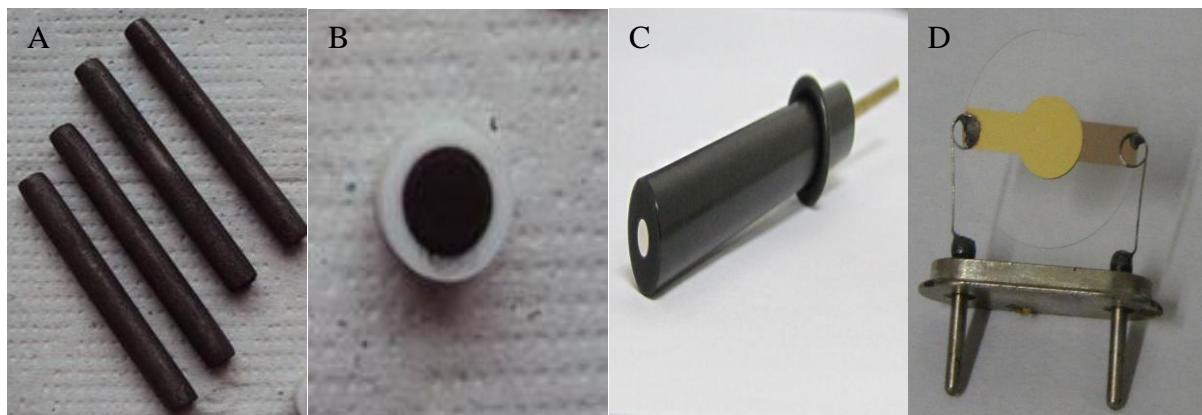
### **3. MATERIAIS E METODOLOGIA**

#### **3.1 Materiais utilizados**

Todos os reagentes utilizados apresentam grau analítico e foram utilizados sem purificação adicional. O monômero 4-anisidina (99%) foi adquirido da Aldrich, ácido sulfúrico (95-97%) da Merck, ferricianeto de potássio da Reagen, ferrocianeto de potássio da Vetec, hidróxido de sódio da Vetec, cloreto de potássio (99%) da Merck, ácido nítrico (65%) da Merck. Acetonitrila (99,8%) utilizada para extração e análises espectroscópicas foi obtida da Vetec, éter de petróleo da Synth, acetona (99,5%) da ACS e o gás nitrogênio ultra-puro (99,99 %) foi obtido da IBG.

Toda a vidraria utilizada nos experimentos foi colocada previamente em ácido nítrico concentrado, permanecendo nesse banho por 24 horas. Posteriormente foram lavadas com água deionizada em abundância e secas com gás nitrogênio ultra puro.

Os estudos de eletropolimerização por voltametria cíclica e microbalança eletroquímica de cristal de quartzo foram realizados em um potenciómetro da CH Instrument, modelo 420 A. Como eletrodos de trabalho foram utilizados eletrodo de grafite com 6,15 mm de diâmetro, eletrodo de ouro e eletrodo de ouro sobre quartzo de corte AT 8 MHz, com 13,7 mm de diâmetro recoberto em ambas as faces uma película de ouro com 5,11 mm de diâmetro, os quais são mostrados na Figura 12. No procedimento de eletropolimerização para extração do material e posterior caracterização foram utilizados eletrodo de grafite em barra com área aparente de aproximadamente  $6,21 \text{ cm}^2$  (Figura 12).

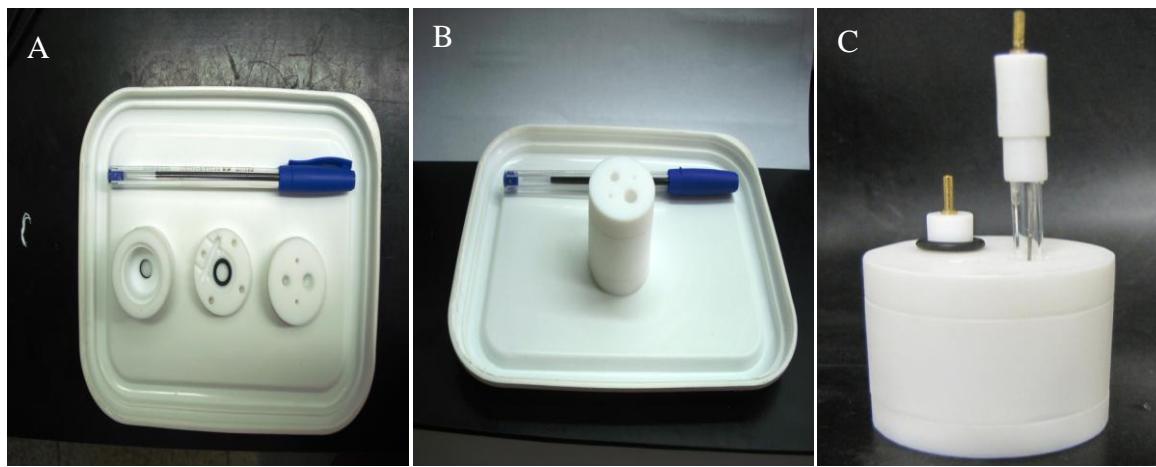


**Figura 12 :** Eletrodos de trabalho utilizados: (A) eletrodo de barra de grafite, (B) eletrodo de grafite, (C) eletrodo de ouro e em (D) eletrodo de ouro sobre quartzo.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de três compartimentos de vidro (para os eletrodo de grafite e eletrodo de ouro) (Figura 13) ou Teflon® (para MECQ). O aparato da MECQ consistiu de uma célula de Teflon® dividida em três partes: tampa com orifícios específicos para o eletrodo auxiliar e eletrodo de referência, corpo central para as soluções e fundo para conexão do eletrodo de trabalho (Figura 14). A parte do fundo se conecta com o corpo central por meio de quatro parafusos. Um espaço adequado para encaixar o cristal de quartzo está presente em ambas as partes separadas por dois anéis de borracha em formato cilíndrico (o-rings). Para os experimentos de extração de material foi utilizada célula de um único compartimento de vidro, com uma tampa de Teflon® com dois orifícios por onde é feita a desaeração da solução e onde é introduzido o eletrodo de referência, os eletrodo de barra de grafite foram conectados a um suporte metálico, como pode ser visto na Figura 15.



**Figura 13:** Célula eletroquímica de três compartimentos.

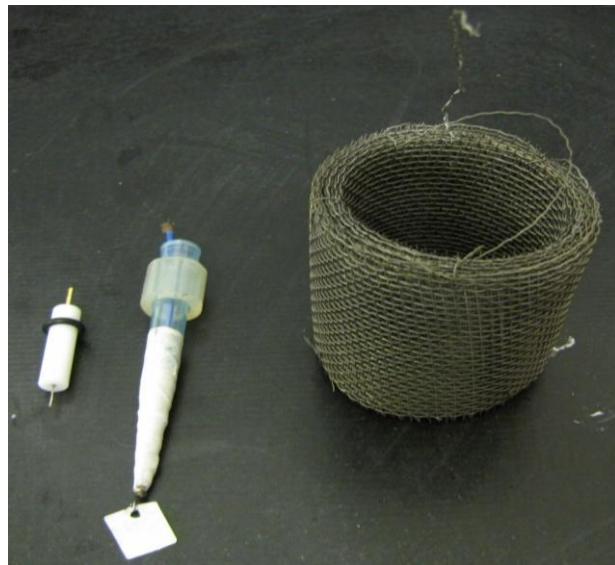


**Figura 14:** Célula de Teflon® utilizada para os experimentos de MECQ em: A) desmontada, B) montada e C) montada com os eletrodos conectados.

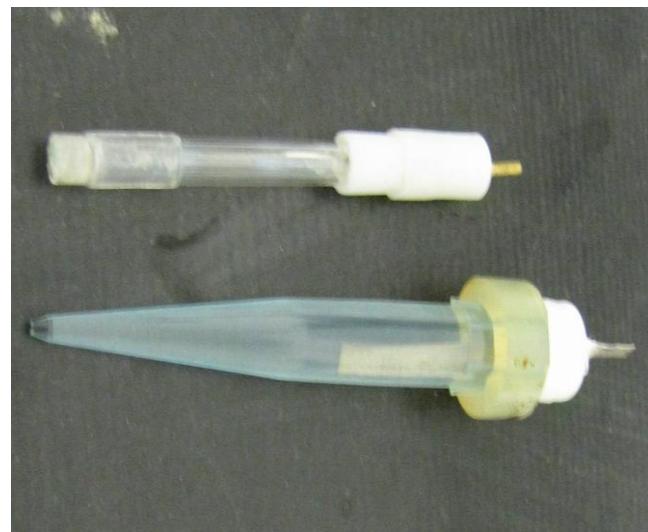


**Figura 15:** Célula eletroquímica de 1 compartimento de vidro utilizada para eletropolimerização e posterior extração, tampa de Teflon® com os eletrodos de grafite em barra conectados e eletrodo de referência Ag/AgCl.

Uma placa de platina (área  $2\text{ cm}^2$ ) foi utilizada como eletrodo auxiliar nos experimentos de eletropolimerização em eletrodo de grafite e eletrodo de ouro, para os experimentos de MECQ foi utilizado um fio de platina como eletrodo auxiliar e para os experimentos de eletropolimerização para extração, foi utilizada uma tela de aço inoxidável (Figura 16). Um eletrodo de Ag/AgCl em KCl  $3\text{ mol.L}^{-1}$  (Figura 17) foi utilizado como referência em todos os experimentos.



**Figura 16:** Eletrodo auxiliares utilizados (da esquerda para a direita): eletrodo de fio de platina, eletrodo de placa de platina e tela de aço inoxidável.



**Figura 17:** Eletrodos de referência Ag/AgCl utilizados: eletrodo superior utilizado na MECQ e inferior nos demais experimentos.

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada, obtida de um deionizador Mili-Q Master System, 18,18 MΩ após passar por um filtro de osmose reversa, ambos equipamentos da Gehaka. O pH das soluções foi ajustado com um pHmetro Digital PG1800 da Gehaka. O banho de ultrassom foi feito em um Ultrasonic Cleaner modelo 1450USC.

## **3.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA**

### **3.2.1 Eletropolimerização de 4-anisidina sobre eletrodo de grafite**

Os estudos do comportamento eletroquímico e de eletropolimerização da 4-anisidina foram realizados primeiramente em eletrodo de grafite. Os eletrodos foram polidos com lixa d'água e com suspensão aquosa de alumina 0,3 µm sobre feltro, mantidos por 10 minutos em banho de ultrassom, enxaguados com água deionizada em abundância e secos com N<sub>2</sub> ultra puro, sendo o mesmo procedimento utilizado para o condicionamento dos eletrodos de barra de grafite.

As soluções do monômero foram preparadas a 25 mmol L<sup>-1</sup> de 4-anisidina e 0,20 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estas soluções foram preparadas em pH 0,56 e em pH 12,05 sendo esse valor de pH ajustado com uma solução aquosa diluída de NaOH. Todas as soluções foram deaeradas com nitrogênio antes de cada experimento. A eletropolimerização foi realizada em meio ácido (pH 0,56) varrendo o potencial entre +0,20 à +0,90 V num total de 100 ciclos e em meio básico (pH 12,05) varrendo o potencial de entre -0,40 à +0,80 V totalizando 100 ciclos, a uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Após a eletropolimerização, os eletrodos de grafite modificados com polímero preparado em meio ácido poli(4-ANA) e eletrodo de grafite modificado com polímero preparado em meio básico poli(4-ANB) foram lavados com água deionizada e secos cuidadosamente com N<sub>2</sub>.

### **3.2.2 Estudo das propriedades de troca iônica**

Medidas de voltametria cíclica dos eletrodo de grafite modificados com poli(4-ANA) e poli(4-ANB) foram realizadas em soluções de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 5,00 mmol L<sup>-1</sup> contendo 0,10 mol L<sup>-1</sup> de KCl na faixa de potencial de -0,05 a +0,50 V e de Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 5,00 mmol L<sup>-1</sup> contendo 0,10 mol L<sup>-1</sup> de KCl na faixa de potencial de -0,40 a +0,10 V. Esse experimento foi realizado para que fossem investigadas as propriedades de troca iônica, pela reação de transferência eletrônica nas superfícies modificadas com os pares redox utilizados K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] - ferro/ferricianeto de potássio (sonda redox negativa) - e Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> - cloreto de hexaaminrutênio (II) (sonda redox positiva). Foram realizados também estudos em solução contendo apenas o eletrólito suporte (solução aquosa de KCl), na mesma região de potencial utilizada na

investigação dos pares redox, visando verificar a contribuição da eletroatividade dos filmes poliméricos no processo de transferência eletrônica dos pares redox utilizados.

### **3.2.3 Medidas de resistividade dos materiais poliméricos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

Visando verificar a resistividade dos materiais poliméricos obtidos, foram realizados experimentos de EIE em um potenciómetro da Ecochimie modelo 302N, com módulo FRA2. As medidas do eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) e poli(4-ANB) foram realizados em solução de  $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$  5,00 mmol L<sup>-1</sup> e KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, após a estabilização. A faixa de freqüência estudada foi de 100 kHz a 10 mHz. A amplitude de excitação senoidal foi de 10 mV sendo o potencial aplicado de +0,24 V. O ajuste dos resultados experimentais, a um circuito equivalente apropriado foi realizado por meio do software fornecido com o equipamento, versão 4.9.007.

### **3.2.4 Eletropolimerização sobre eletrodo de ouro e eletrodo de ouro sobre quartzo**

Os estudos do comportamento eletroquímico e de eletropolimerização da 4-anisidina sobre eletrodo de ouro, foram realizados para análise da formação de um material na superfície do eletrodo e para ajuste dos parâmetros para os estudos com a MECQ.

O eletrodo de ouro foi polido manualmente com suspensão de alumina sobre flanela, lavado com água deionizada e seco com N<sub>2</sub> ultra-puro. Posteriormente, este foi polido eletroquimicamente, por VC, em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,2 mol.L<sup>-1</sup>) utilizando-se uma faixa de varredura entre -0,25 V a +1,25 V, variando-se a velocidade de varredura entre 500 e 100 mV.s<sup>-1</sup>, até o perfil desejado. Posteriormente foi feita a eletropolimerização seguindo as mesmas concentrações e pHs utilizados na eletropolimerização em eletrodo de grafite, sendo necessário apenas o ajuste na faixa de potencial utilizada em meio básico (- 0,4 a + 0,7 V), e em meio ácido de (+ 0,2 a + 0,9 V). O eletrodo de ouro sobre quartzo foi lavado com éter de petróleo, acetona e água deionizada, respectivamente, e seco com N<sub>2</sub>.

Para a MECQ, as medidas de freqüência *versus* potencial foram realizadas concomitantes à VC, para avaliar a linearidade entre a freqüência e a quantidade de carga. Foram realizados 20 ciclos para cada ensaio a 50 mV.s<sup>-1</sup>, variando-se apenas o

potencial aplicado em meio ácido (+ 0.2 a + 0.9V) e em meio básico (- 0.4 a + 0,48 V). Como foi obtido um perfil linear entre as variáveis analisadas, confirmando a deposição de um material sobre a superfície do eletrodo de ouro sobre quartzo, a equação de Sauerbrey (Equação 2) pode ser utilizada para calcular as variações de massa no eletrodo de ouro sobre quartzo, por meio de medida da variação da freqüência de ressonância do eletrodo de ouro sobre quartzo, onde  $A = 0,205 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 2,648 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$ ,  $f_0$  deve estar entre 7.995.000 e 7.950.000 Hz. Os valores de  $f_0$  para os experimentos foram 7.987.239 Hz (meio ácido) e 7.979.855 Hz (meio básico).

### **3.2.5 Eletropolimerização de materiais derivados de 4-anisidina em eletrodo de barra de grafite: extração e caracterização dos polímeros eletrossintetizados**

Após o procedimento de limpeza descrito no item 3.2.1, os eletrodo de barra de grafite foram colocados em uma célula contendo o monômero a ser polimerizado, seguindo as mesmas concentrações, meio reacional e parâmetros utilizados para a eletropolimerização em eletrodo de grafite.

Os eletrodos de barra grafite modificados com filmes poliméricos foram colocados em balões contendo acetonitrila, recoberto por papel alumínio, e levados ao ultrassom por 60 minutos. Posteriormente, o solvente foi evaporado em um roto-evaporador e o material obtido foi utilizado para as análises espectroscópicas de UV-visível, fluorescência e infravermelho, análise termogravimétrica e difração de raios X.

## **3.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA**

### **3.3.1 Caracterização morfológica por microscopia óptica do eletrodo de ouro sobre quartzo modificado**

As micrografias dos eletrodos foram feitas em um microscópico óptico com ampliação de 1000x. Primeiramente foi feita a micrografia do eletrodo de trabalho antes da modificação para efeito de comparação com os eletrodos modificados.

Após a modificação do eletrodo nos meios ácido e básico, estes foram lavados e secos cuidadosamente e feitas as micrografias dos mesmos focalizando o recobrimento.

### **3.3.2 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura**

Para a execução das medidas de MEV, as amostras foram primeiramente metalizadas com ouro por uma metalizador EMITECH K575X durante 38 s com uma corrente de 10 mA sob um vácuo de  $7 \times 10^{-5}$  mBar, posteriormente essas amostras foram levadas ao microscópio de emissão de campo, e forma realizadas micrografias dos eletrodos modificados.

### **3.3.3 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica**

As medidas de AFM foram realizadas utilizando-se um microscópio de força atômica da SHIMADZU modelo SPM-9600. As análises foram conduzidas pelo modo de não contato, "*tapping-mode*", a temperatura ambiente. Foi utilizado um cantilever comercial de antimônio (n) dopado com silício, com resistividade de 0.01-0.02 Ωcm e frequência de ressonância de 204-497 kHz. As imagens foram analisadas usando-se o software SPMLabAnalysis V 7.00.

## **3.4 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA**

### **3.4.1 Espectroscopia no UV-visível**

As medidas de espectroscopia de UV-visível foram realizadas em um espectrofotômetro da Recording modelo 2501PC. As medidas foram primeiramente realizadas para o monômero nas mesmas condições utilizadas para a polimerização em solução aquosa. Para os materiais poliméricos obtidos do poli(4-ANA), poli(4-ANB) e para a 4-anisidina, as medidas foram realizadas solubilizando uma pequena quantidade do material a ser analisado em acetonitrila, transferindo a solução para cubetas de quartzo, e efetuando análises entre 190 nm a 800 nm.

### **3.4.2 Espectroscopia de Fluorescência**

As medidas de excitação de fluorescência foram realizadas em um espectrofotômetro modelo F-4500 da HITACHI, a partir dos dados obtidos por UV-visível, analisando a faixa espectral correspondente aos máximos observados.

O espectro de emissão de fluorescência foi obtido excitando-se no comprimento de onda de maior intensidade das bandas observadas, a 4-anisidina foi excitada em

241nm e 306 nm e a poli (4-ANA) foi excitada em 226 e 338 nm. Os espectros de excitação foram obtidos pela fixação do comprimento de onda de excitação no máximo dessas bandas.

### **3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho**

As medidas de infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro FT-IR modelo Prestige 21 da Shimadzu. As pastilhas foram feitas misturando-se uma pequena quantidade do monômero e dos materiais poliméricos obtidos com KBr. Posteriormente as pastilhas foram colocadas no espectrofotômetro e realizados 20 ciclos com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

## **3.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA**

### **3.5.1 Análise Termogravimétrica e Análise Termogravimétrica Diferencial**

A estabilidade térmica dos materiais poliméricos obtidos e do monômero foram analisadas por meio de TGA e DTA em um equipamento SDT da TA Instruments. As medidas foram conduzidas sobre atmosfera de nitrogênio com vazão de  $30\text{ mL min}^{-1}$ , utilizando panelas de alumínio e alumina como referência. A amostra foi aquecida de  $25^\circ$  a  $300^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C/min}$ .

## **3.6 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL**

### **3.6.1 Difração de Raio-X**

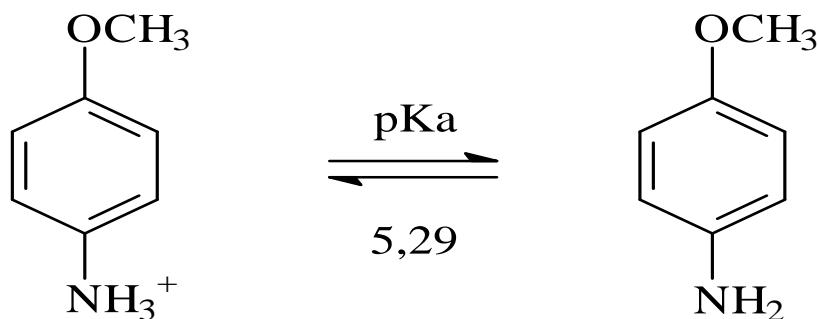
As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro de raio-X modelo XRD-6000 da Shimadzu, sendo a radiação de  $\text{K}\alpha$  do Cu, ângulo de espalhamento foi de  $5$  a  $80\ 2\theta$  e velocidade de varredura de  $4^\circ\text{ min}^{-1}$ .

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Características e espectroscopia de UV-vísivel da 4-anisidina**

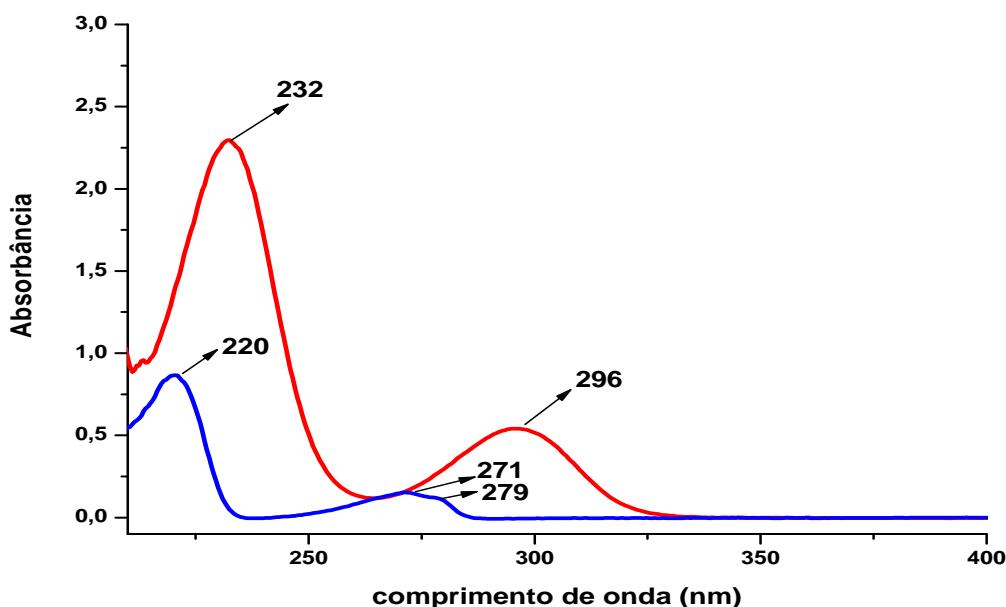
A 4-anisidina é um monômero orgânico derivado da anilina, contendo um substituinte metóxi e um amino em posição 4 ou em posição *para*, no anel aromático. Possui um valor de  $\text{pKa}$  igual a  $5,29^{105}$ , valor maior que o da anilina ( $\text{pKa}=4,58^{106}$ ) devido à presença de um grupo contendo oxigênio ligado diretamente ao anel que

possui efeito doador de elétrons, por ressonância. O monômero preparado em solução ácida, com um valor de pH menor do que seu valor de pKa, apresenta a estrutura protonada representada na Figura 18. O átomo de nitrogênio é protonado, formando um grupo amônio. Em solução com pH no valor do pKa, encontramos um equilíbrio entre a forma protonada e desprotonada do átomo de nitrogênio, dos grupos amônio/amino. Acima desse valor de pKa, o átomo de nitrogênio fica desprotonado, prevalecendo o grupo amino e a estrutura neutra (Figura 18).



**Figura 18:** Equilíbrio ácido-base da 4-anisidina.

Para observarmos o comportamento da 4-anisidina nos diferentes valores de pH a serem estudados, pH 0,56 e pH 12,05, primeiramente foram realizadas medidas espectroscópicas de UV-visível para esse monômero, visando observar a influência do pH nos grupos funcionais presentes na molécula. O espectro da 4-anisidina nos valores de pH estudados, pode ser visto na Figura 19.



**Figura 19:** Espectro UV-visível para 4-anisidina em meio aquoso ácido, pH 0,56 (—) e meio aquoso básico, pH 12,05 (—).

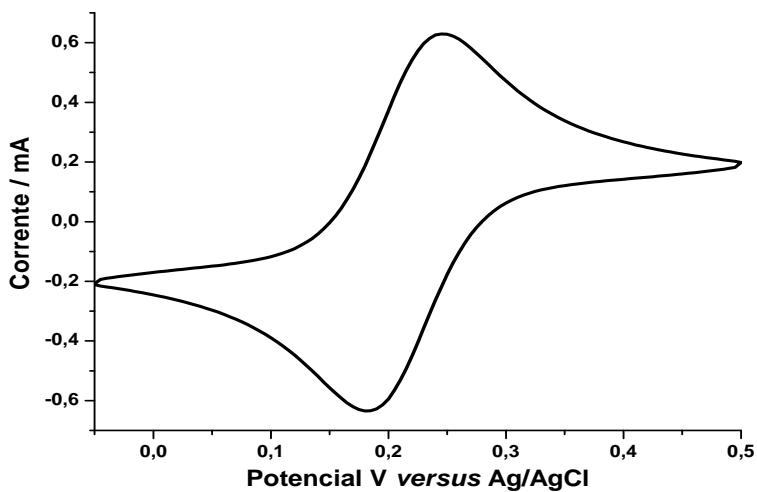
De acordo com a literatura, as bandas B (benzenóides) são características dos espectros de moléculas aromáticas e heteroaromáticas. O benzeno apresenta uma banda larga de absorção contendo picos múltiplos na região do ultravioleta: 184 nm ( $E_{\text{máx.}}$  60.000), 204 nm ( $E_{\text{máx.}}$  7.900) e 256 ( $E_{\text{máx.}}$  200). Estas bandas originam-se de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que ocorrem nas ligações duplas alternadas do anel. A banda intensa a 184 nm provém de uma transição permitida. Já as bandas mais fracas a 204 e 256 nm resultam de transições proibidas na molécula do benzeno, que apresenta intensa simetria<sup>102</sup>.

A substituição no anel benzênico com grupos auxocrônicos (OH, NH<sub>2</sub>, etc.) desloca as bandas do benzeno para comprimentos de onda maiores. A presença do grupo auxocrônico -NH<sub>2</sub>, como é o caso da anilina, resulta em um espectro com duas bandas de absorção localizadas em 230 nm ( $E_{\text{máx.}}$  8.000) e 281 nm ( $E_{\text{máx.}}$  1.500)<sup>102</sup>. Como observado na Figura 19, a protonação do átomo de nitrogênio da 4-anisidina impede a interação de seu par de elétrons livres com o anel aromático e a estrutura absorve em comprimentos de onda menores 220 nm e em 271 nm com uma banda sobreposta em 279 nm, enquanto a estrutura desprotonada absorve em 232 nm e 296 nm. A presença de grupos auxocrônicos ocasiona deslocamento nos comprimentos de onda, sendo que ao aumentar-se o pH da solução, há a passagem do grupo amônio para o amino, provocando um deslocamento batocrômico.

Diante das diferentes estruturas deste monômero nos diferentes valores de pH, foram realizadas estudos de voltametria cíclica visando à modificação dos eletrodos em solução contendo 4-anisidina em cada um dos valores de pH analisados.

## 4.2 Eletropolimerização sobre eletrodo de grafite

Com a possibilidade de formação de diferentes materiais derivados da 4-anisidina foram realizadas 100 ciclos em solução contendo 4-anisidina para eletropolimerização, na faixa de potenciais específicos de cada estudo. Os eletrodos foram submetidos a VC em solução contendo o par redox ferrocianeto/ferricianeto de potássio, onde apresentou o perfil descrito na Figura 20, sendo o  $\Delta E < 0,1$  V, e a razão entre as correntes de pico anódica ( $i_{\text{pa}}$ ) e catódica ( $i_{\text{pc}}$ ) devem estar próximas ao valor unitário.



**Figura 20:** Voltamograma cíclico do eletrodo de grafite antes da modificação em solução de  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  5,00 mmol.L<sup>-1</sup> contendo 0,10 mol.L<sup>-1</sup> de KCl na faixa de potencial de -0,05 a +0,50 V, v = 100 mV.s<sup>-1</sup>.

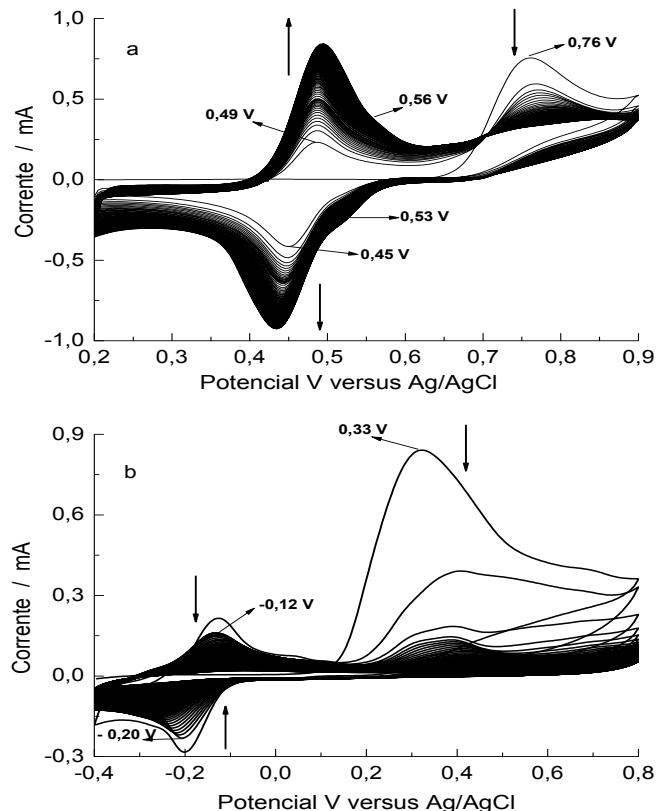
Os valores de corrente de pico e potencial obtidos para os eletrodos utilizados estão mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Valores de corrente (I) e potencial (E) obtidos para o eletrodo de grafite em solução contendo o par redox ferro/ferricianeto de potássio.

E <sub>pa</sub> / V	0,24	I <sub>pa</sub> / mA	0,63
E <sub>pc</sub> / V	0,17	I <sub>pc</sub> / mA	-0,63
$\Delta E$ (E <sub>pa</sub> -E <sub>pc</sub> ) / V	0,07	I <sub>pa</sub> / I <sub>pc</sub>	1.0

A Figura 20 mostra o comportamento eletroquímico típico do par redox ferro/ferricianeto de potássio sobre os eletrodos de grafite. Observa-se um  $\Delta E$  de 0,07 V e uma relação entre I<sub>pa</sub> e I<sub>pc</sub> de 1,03. Estes resultados satisfazem as condições estabelecidas, ou seja um processo reversível com  $\Delta E < 0,1$  V e relação I<sub>pa</sub> e I<sub>pc</sub> próximo de 1.

Após esses estudos os eletrodos estão prontos para serem utilizados para a eletropolimerização, onde os voltamogramas obtidos após a eletropolimerização são mostrados na Figura 21.



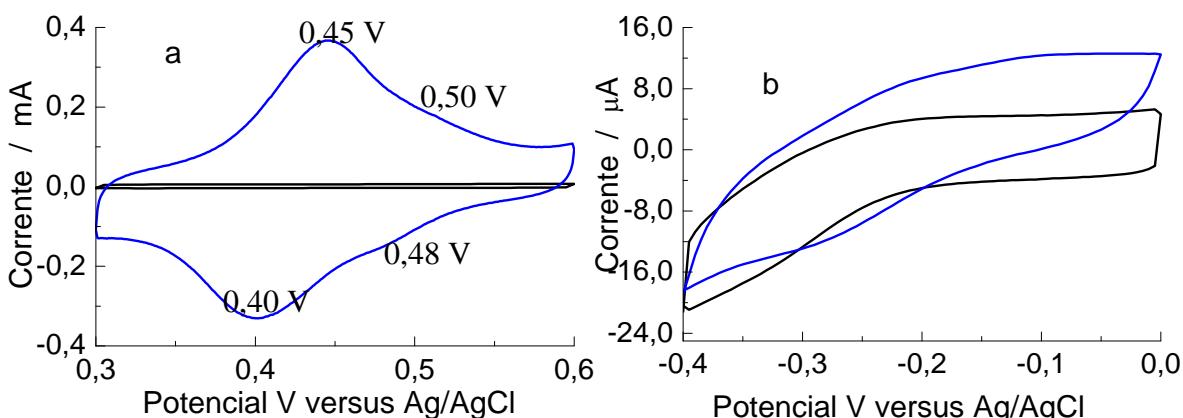
**Figura 21:** Voltamogramas cíclicos obtidos durante a eletropolimerização dos eletrodo de grafites em solução contendo 4-anisidina ( $25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em: (a) pH 0,56 e (b) pH 12,05, 100 ciclos,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Como pode ser visto pela Figura 19 (a) a eletropolimerização em meio ácido apresenta um pico de oxidação em torno de +0,76 V, relacionados com a oxidação do monômero seguida por um pico de redução em +0,45 V, que no ciclo subsequente é complementada por um pico de oxidação em +0,49 V, formando assim um par redox reversível ( $\Delta E = 40 \text{ mV}$ ). Como os picos de oxidação e redução referente ao material que está sendo formado sobre a superfície do eletrodo, estão em potenciais muito próximos, isso indica que o material está sendo adsorvido na superfície. Os valores de corrente do pico de oxidação em potencial mais anódico diminui com o número de ciclos, devido ao consumo do material eletroativo (monômero) sobre a superfície do eletrodo, enquanto que para o par redox em potenciais mais baixos, percebe-se o aumento nos valores de corrente como mostrado pelas setas, indicando a formação de um material mais condutor na superfície do eletrodo de grafite. Observa-se também picos em 0,53 e 0,56 V de oxidação e redução respectivamente, indicando que está ocorrendo um segundo processo redox sobre a superfície do eletrodo.

Na Figura 21 (b), observa-se que a eletropolimerização em meio básico ocorre com um deslocamento do pico de oxidação do monômero para um potencial menos anódico, quando comparado àquele observado na eletropolimerização em meio ácido. Esse deslocamento se deve ao aumento da conjugação na estrutura desprotonada, o que aumenta a ressonância no anel aromático, como o par de elétrons do nitrogênio está mais disponível a oxidação do monômero é facilitada, observa-se então a diminuição do potencial de oxidação do monômero de +0,76 V para +0,33 V. No primeiro ciclo observa-se um valor alto de corrente de oxidação. A partir do segundo ciclo, há uma queda acentuada nesse valor e o surgimento de um par redox (-0,12 V e -0,20 V,  $\Delta E = 80$  mV). Apesar da semelhança com o estudo conduzido em meio ácido, este par redox apresenta uma diminuição com o aumento do número de ciclos, sugerindo formação de um polímero menos condutor. Após a eletropolimerização, esses eletrodos foram lavados e secos com N<sub>2</sub> ultra-puro. A caracterização eletroquímica dos polímeros eletrossintetizados foi realizada em solução contendo apenas o eletrólito de suporte e em soluções das sondas catiônica e aniónica.

#### 4.2. 1 Comportamento eletroquímico em solução contendo o eletrólito suporte

Para confirmar a modificação dos eletrodos, bem como observar as características eletroquímicas dos materiais poliméricos obtidos, voltametrias cíclicas dos eletrodos modificados em meio ácido e em meio básico foram realizados em solução contendo apenas o eletrólito suporte. Os voltamogramas obtidos após estabilização são mostrados na Figura 22.

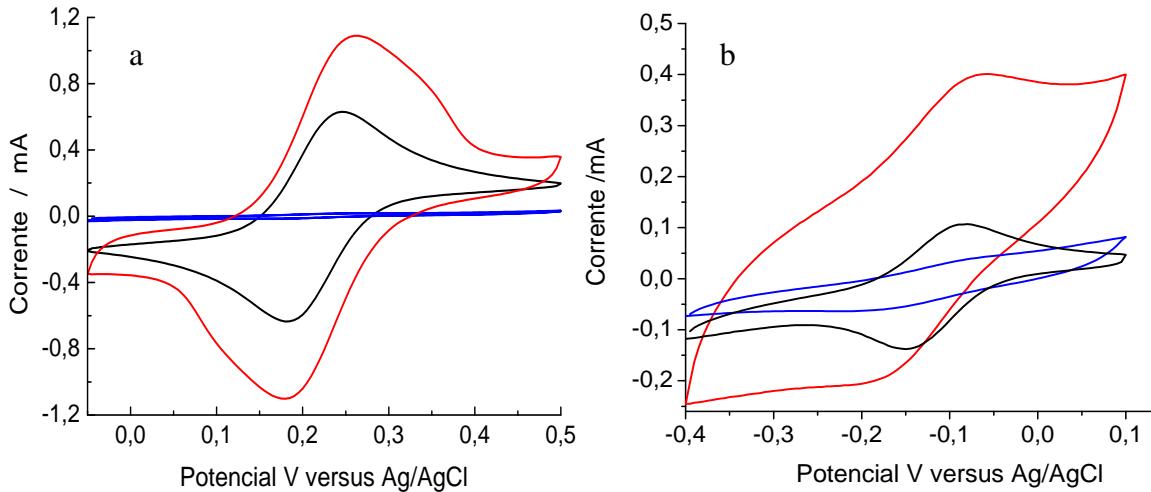


**Figura 22:** Voltamogramas cíclicos dos eletrodo de grafite antes da modificação (-) e após a modificação (-) em solução do eletrólito suporte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,20 mol L<sup>-1</sup>, em (a) eletrodo de grafite com poli(4-ANA) e (b) eletrodo de grafite com poli(4-ANB),  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>.

Pela Figura 22 é possível observar que os eletrodos foram modificados em ambos os meios estudados com materiais diferentes. Enquanto há um aumento na corrente de pico anódica e catódica do par redox na região do polímero para eletrodo de grafite com poli(4-ANA), apenas uma pequena alteração nesses valores de corrente é obtida para o eletrodo de grafite com poli(4-ANB). A diminuição nos valores de corrente do par redox referente ao polímero, durante a eletropolimerização de poli(4-ANB) pode ser explicado pelo fato de que o eletrodo nos primeiros ciclos está sendo coberto por um material menos condutor comprovado pela queda abrupta no pico de oxidação do monômero do primeiro para o segundo ciclo, característica de filme polimérico com crescimento auto-limitado<sup>89</sup>. Assim, um material pode estar cobrindo a superfície do eletrodo dificultando a transferência eletrônica entre o monômero (espécie eletroativa) e a superfície do eletrodo, devido à presença deste tipo de material. Outra possibilidade é a formação de uma grande quantidade deste material nos primeiros ciclos, dificultando também a transferência eletrônica entre o monômero e a superfície do eletrodo de grafite. Os demais experimentos realizados servirão de suporte para auxiliar na compreensão dos processos que estão ocorrendo durante a eletropolimerização.

#### **4.2.2 Estudo das propriedades de troca iônica**

Os experimentos eletroquímicos com as sondas redox catiônica e aniônica serviram de apoio aos voltamogramas cíclicos obtidos em solução contendo apenas o eletrólito suporte, e para observarmos as características de troca iônica para o poli (4-ANA) e o poli (4-ANB). Os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 23.



**Figura 23:** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de grafite obtidos: a) em solução de 5,00 mmol L<sup>-1</sup> K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> e 0,10 mol L<sup>-1</sup> KCl, b) em solução de 5,00 mmol L<sup>-1</sup> Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> e 0,10 mol L<sup>-1</sup> KCl; (-) antes da modificação, (-) modificado com poli(4-ANNA) e (-) modificado com poli(4-ANB), v = 100 mV s<sup>-1</sup>.

**Tabela 5:** Comparação entre os valores de corrente (I) e potencial (E), encontrados para a sonda aniônica e catiônica.

	SONDA ANIÔNICA Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>				SONDA CATIÔNICA Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>		
	ELETRODO DE GRAFITE	ELETRODO DE GRAFITE COM POLI(4-ANNA)	ELETRODO DE GRAFITE COM POLI(4-ANB)	ELETRODO DE GRAFITE	ELETRODO DE GRAFITE COM POLI(4-ANNA)	ELETRODO DE GRAFITE COM POLI(4-ANB)	
E <sub>pa</sub> / V	0,24	0,26	-	-0,08	-0,06	-	-
E <sub>pc</sub> / V	0,17	0,17	-	-0,15	0,20	-	-
ΔE / V	0,07	0,09	-	0,07	0,26	-	-
I <sub>pa</sub> / mA	0,63	1,1	-	0,10	0,40	-	-
I <sub>pc</sub> / mA	-0,63	-1,1	-	-0,13	-0,20	-	-
I <sub>pc</sub> /I <sub>pa</sub>	1,0	1,0	-	0,77	2,0	-	-

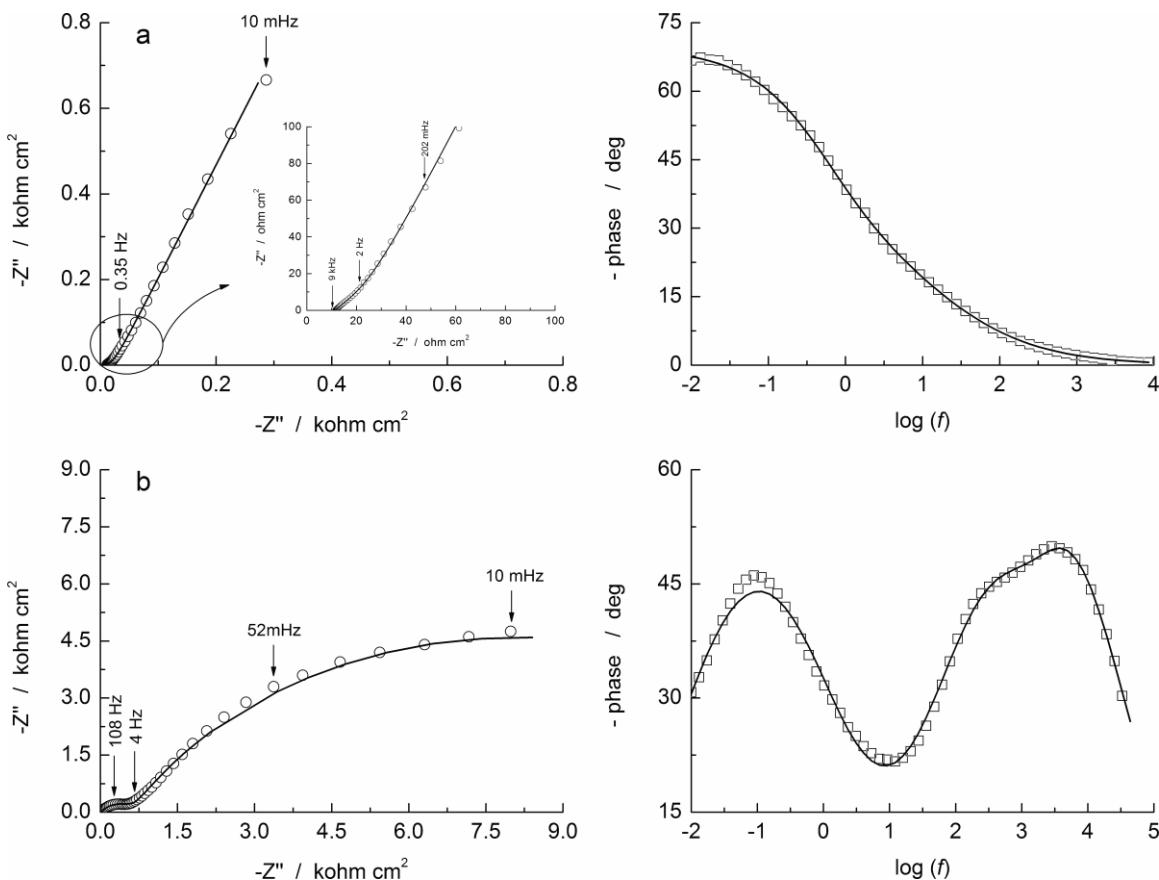
Ao observarmos a Figura 23 e a Tabela 5, percebemos que em ambos casos, para o eletrodo de grafite com poli(4-ANB) há uma diminuição nos valores de corrente de oxidação e redução das sondas utilizadas, indicando que o eletrodo de grafite foi modificado com um material que dificulta o processo de transferência eletrônica, que pode ser devido a quantidade de material formado, e/ou a compactação desse material.

que resulta em um material com características isolantes, o que confirma o comportamento do eletrodo de grafite com poli(4-ANB) em solução contendo apenas o eletrólito suporte (Figura 22 b). Já para o eletrodo de grafite com poli(4-ANA), observa-se um aumento significativo nos valores de corrente de oxidação e redução das sondas analisadas, bem como um deslocamento nos picos de oxidação e redução, o que confirma a modificação da superfície do eletrodo de grafite com um material que facilita o processo de transferência eletrônica das sondas, apontando uma modificação do eletrodo com um tipo de material que apresenta propriedades condutoras . Na sonda aniónica o eletrodo de grafite com poli(4-ANA) mostra um processo reversível com  $\Delta E = 90$  mV, o que indica que o material produzido apresenta característica catiônicas.

Visando avaliar algumas propriedades elétricas das interfaces dos materiais formados sobre eletrodo de grafite, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

#### **4.2.3 Análise materiais poliméricos por espectroscopia de impedância eletroquímica**

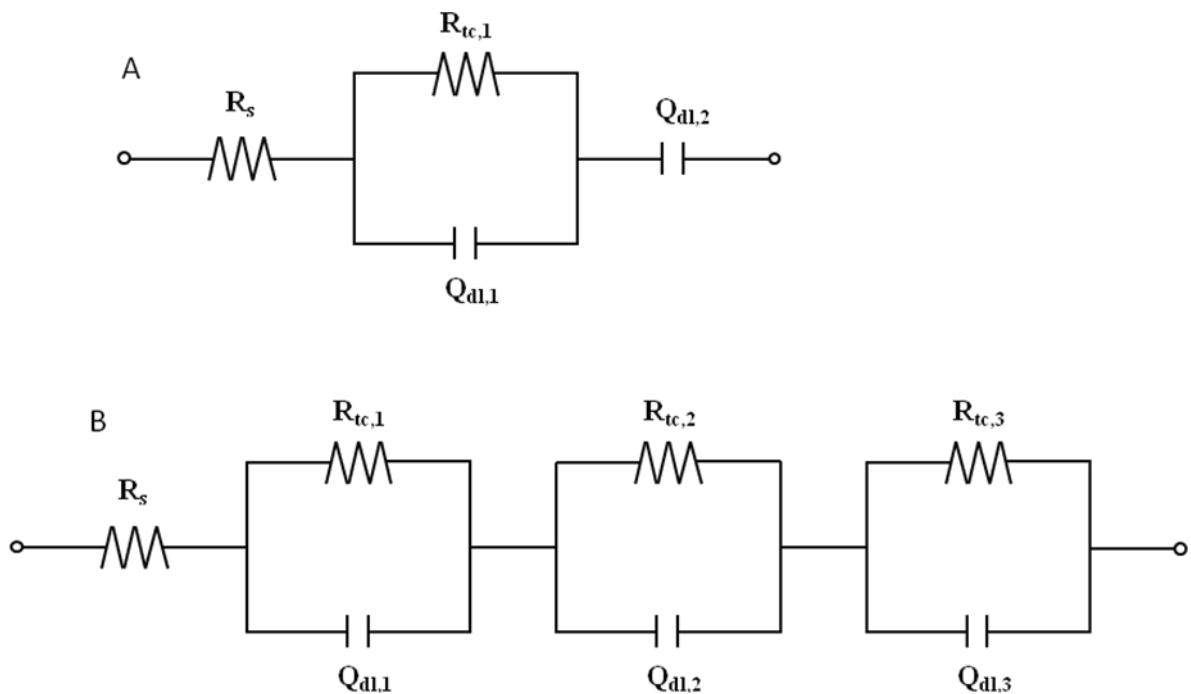
As propriedades elétricas do eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) e com poli(4-ANB) foram obtidas por meio de experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica. Na Figura 24, observamos os diagramas de Nyquist e Bode obtidos a partir dos espectros EIE para os sistemas investigados.



**Figura 24:** Diagrama de Nyquist (O) e Bode (□) obtidos pelos espectros EIE em solução de 5,00 mmol L<sup>-1</sup> K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> contendo 0,10 mol L<sup>-1</sup> de KCl para: (a) eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) e (b) eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB). Epap = +0,24 V; Amplitude 10 mV; Intervalo de frequência: 10<sup>6</sup> a 10<sup>-2</sup> Hz. As linhas sólidas representam o ajuste dos dados experimentais ao circuito equivalente.

Como pode ser observado na Figura 24, as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica mostram a evolução de processo diferentes para os materiais poliméricos obtidos. Para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) observa-se apenas um arco capacitivo na faixa de alta freqüência (Figura 24a), enquanto que para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB) há um aumento deste arco capacitivo (alta freqüência) bem como, o surgimento de outro arco capacitivo em faixa de baixa freqüências (Figura 24b). Isso descreve duas regiões bem definidas, onde as faixas de freqüência para cada processo ocorrem em ambos os eletrodos, o que sugere um comportamento mais resistivo para o poli (4-ANB), quando comparado com o poli (4-ANA).

O circuito proposto utilizado para simulação dos dados experimentais que melhor se enquadra ao espetro de EIE obtidos, são mostrados na Figura 25. Estes circuitos apresentaram valores de qui-quadrado ( $\chi^2$ ) da ordem de 10<sup>-3</sup>.



**Figura 25:** Circuitos equivalentes propostos para os eletrodos modificados em: A) com poli(4-ANA) e em B) com poli(4-ANB).

Os valores dos parâmetros obtidos para a simulação de cada elemento do circuito são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Parâmetros obtidos para a simulação dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) e eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB).

	poli(4-ANA)	poli(4-ANB)
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	11,46	9,26
$Q_1 / \text{mF cm}^{-2}$	17,00	0,0064
N	0,55	0,93
$R_{tc,1} / \Omega \text{ cm}^2$	12,58	20,43
$Q_2 / \text{mF cm}^{-2}$	12,00	0,025
N	0,77	0,71
$R_{tc,2} / \Omega \text{ cm}^2$	---	555
$Q_3 / \text{mF cm}^{-2}$	---	0,44
N	---	0,67
$R_{tc,3} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	---	16,77
$\chi^2$	$3,36 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^{-3}$

A correlação entre os componentes do circuito elétrico equivalente, juntamente aos dados experimentais, descrevem as propriedades elétricas das interfaces. Assim,  $R_s$  representa uma queda ôhmica descompensada no sistema que inclui a resistência

eletrônica da solução. Os valores de  $R_s$  obtidos para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) de  $11,46 \Omega$  e para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB) de  $9,26 \Omega$ , são valores muito próximos, indicando que em ambos a contribuição da solução para o sistema é similar.

Os valores de  $R_{tc}$  representam a resistência a transferência de carga (elétron e contra-íon) através da interface eletrodo / solução. Numericamente,  $Q$  representa a impedância relacionada ao elemento de fase constante (EFC), onde o capacitor é substituído por um elemento de fase que considera a rugosidade da superfície do eletrodo. Neste caso, EFC representa um capacitor ideal quando  $n = 1,0$  e um resistor quando  $n=0$ . O valor de  $n$  associado à impedância EFC está relacionado com  $\alpha$ , ângulo este que aponta o grau de depressão do arco capacitivo, medindo os deslocamentos ideais para o eletrodo.

A capacidade corresponde a uma soma de capacidades em série a partir da dupla camada formada pela interface eletrodo/polímero, bem como a própria capacidade do polímero. Os valores obtidos pelo ajuste dos dados experimentais foram 17 mF para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) e 0,0064 mF (-99,9%) para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB) para  $Q_1$ , 12 mF para para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) e 0,025 mF (-99,8% ) para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB) no  $Q_2$ , e 0,44 mF para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB) para  $Q_3$ . A diminuição no valor de  $Q$  e uma menor distância nos pontos entre as espécies eletroativas e a superfície do eletrodo, pode estar relacionado a uma diminuição na capacidade do filme devido à quantidade de material depositado.

Os valores de resistência a transferência de carga  $R_{tc}$ , são obtidos a partir da intersecção do arco com o eixo real do diagrama de Nyquist ( $Z'$ ). Observa-se pela simulação um aumento nesses valores com o aumento do valor de pH. No entanto, há apenas um valor de  $R_{tc}$  para o para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) ( $12,52 \Omega$ ), enquanto que quando a eletropolimerização é realizada em meio básico, são observados para o sistema eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB) o surgimento da  $R_{tc1}$  ( $20,43 \Omega$ ),  $R_{tc2}$  ( $555 \Omega$ ), e  $R_{tc3}$  ( $16,770 \text{ k } \Omega$ ), estes valores que definem o comportamento de alta resistência do material.

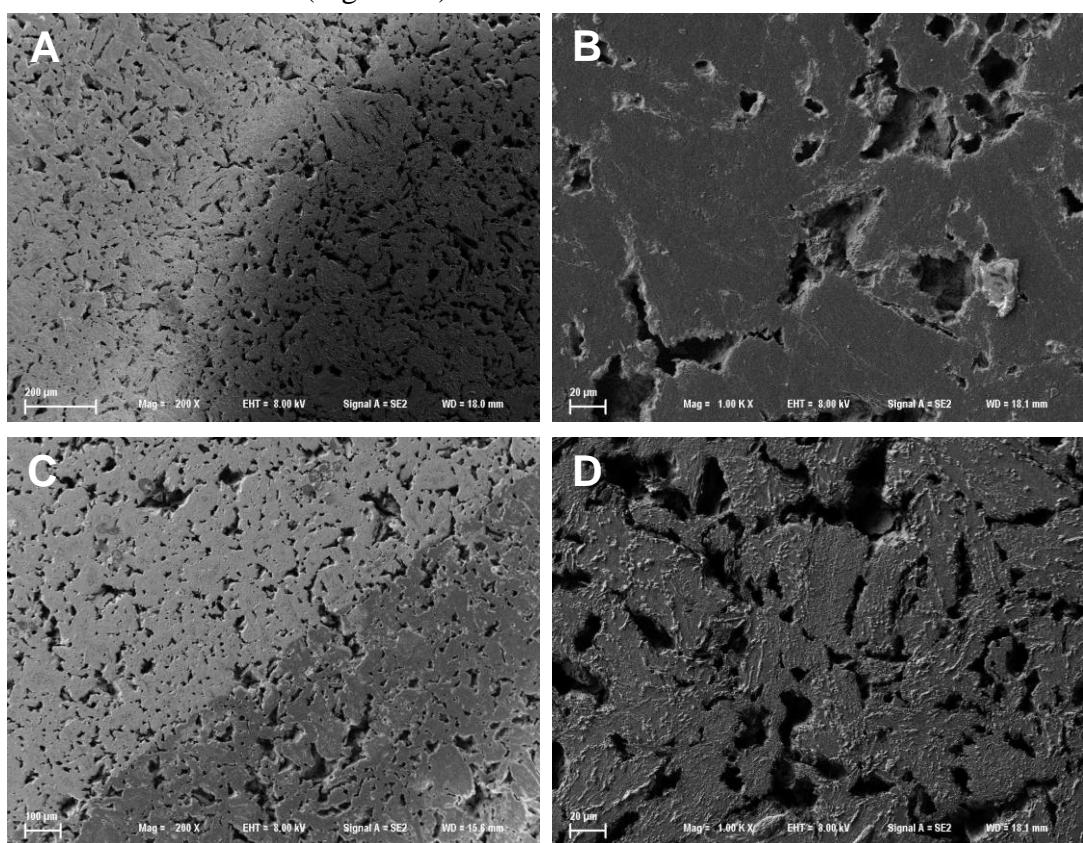
Os valores de  $R_s$  ,  $R_{tc}$  e capacidade para eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA), são suportados pelo comportamento do par redox obtidos nos

experiimentos de voltametria cíclica em solução contendo o par redox ferro/ferricianeto de potássio. O valor  $R_{tc}$  reflete uma cinética rápida nos processos de transferência eletrônica do par redox avaliadas, apontando a possibilidade de adsorção de um material com menor resistência elétrica, enquanto que para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB) claramente é comprovado o comportamento altamente resistivo sobre a superfície dos eletrodos.

#### 4. 3 Caracterização morfológica dos materiais poliméricos obtidos em eletrodo de grafite

##### 4.3.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

Após a eletropolimerização nos meios reacionais ácido e básico, os eletrodos modificados foram lavados, secos em  $N_2$  ultra-puro e foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura (Figura 26).

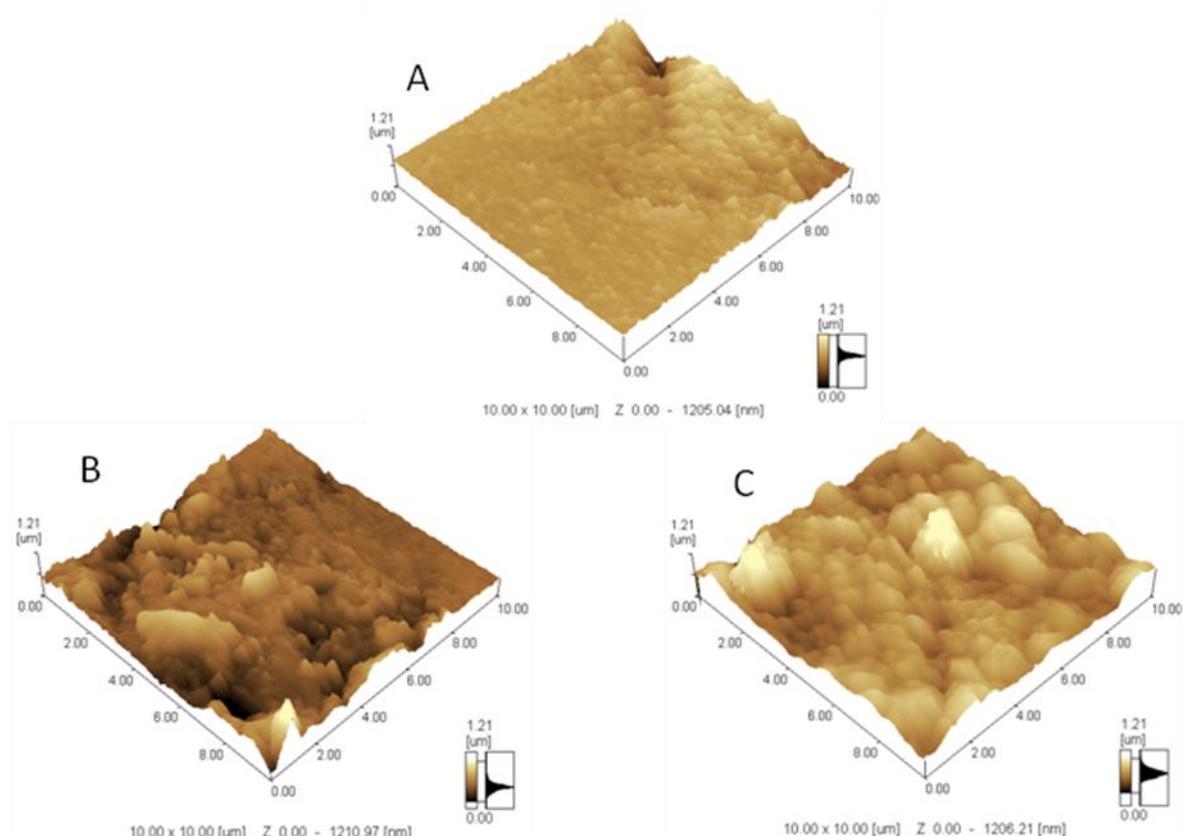


**Figura 26:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura em A) interface eletrodo antes da modificação (mais claro) / eletrodo modificado em meio ácido, B) eletrodo modificado com poli(4-ANA) ampliação de 1.000 vezes; C) interface eletrodo antes da modificação (mais claro) / eletrodo modificado em meio básico e em D) eletrodo modificado com poli(4-ANB) ampliação de 1.000 vezes.

Como pode ser observado pelas micrografias (Figura 26), em ambos os meios reacionais houve a modificação do eletrodo. Em meio básico observa-se uma maior cobertura da superfície do eletrodo e de maneira mais uniforme, filme mais espesso. Enquanto que o material depositado em meio ácido apresenta cobertura de forma mais aleatória, com morfologias diferentes e em menor quantidade (filme fino) quando comparado ao material obtido em meio básico. Isso permite confirmar os resultados obtidos eletroquimicamente no qual indicava a formação de maior quantidade de poli(4-ANB) sobre a superfície do eletrodo pela queda acentuada nos valores de corrente nas primeiras varreduras, como também a queda de corrente nos voltamogramas utilizando as sondas aniônicas e catiônicas e aumento de resistência por espectroscopia de impedância eletroquímica.

#### 4.3.2 Caracterização por microscopia de força atômica

Na Figura 27, são mostradas as micrografias obtidas por microscopia de força atômica para o eletrodo antes e após a modificação.



**Figura 27:** Micrografias tridimensionais obtidas por AFM, em A) eletrodo de carbono grafite antes da modificação, B) eletrodo modificado com poli(4-ANA) e em C) eletrodo modificado com poli(4-ANB).

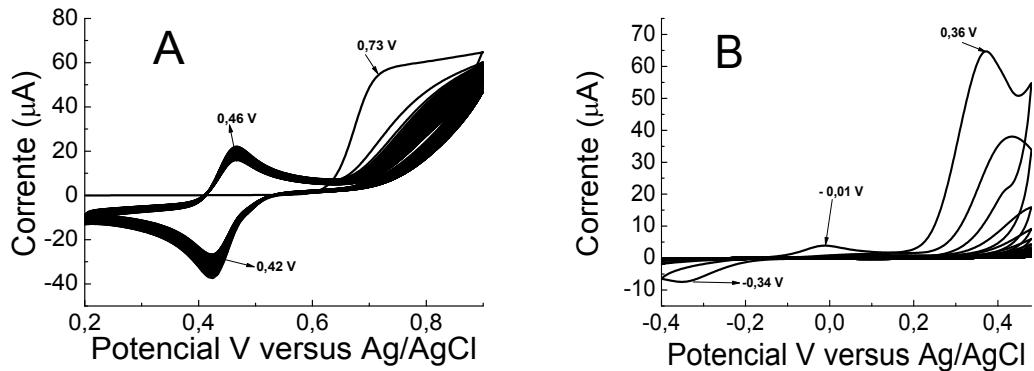
As micrografias obtidas evidenciam a modificação da superfície em ambos os meios estudados, como pode-se observar na Figura 27. Observa-se um maior recobrimento da superfície do eletrodo, quando este foi modificado com o poli(4-ANB), o que corrobora com os resultados obtidos por MEV. Para uma melhor compreensão dessas micrografias, foram realizadas análises topográficas por meio de um corte seccional transversal nas micrografias obtidas. As análise topográficas, permitem calcular os valores do coeficiente de rugosidade média (Ra) nos dando informações a respeito da rugosidade da superfície analisada. Desta forma os valores obtidos para o grafite evidenciam sua rugosidade, sendo o valor de Ra 47,63 nm. Para verificar a rugosidade dos eletrodos modificados foram calculados os valores de Ra. Sendo que para cada eletrodo modificado foram feitos 4 secções transversais e foi feita uma média dos valores de Ra obtidos.

As análises topográficas dos eletrodos modificados, mostram que o material eletropolimerizado em meio ácido possui picos com altura maior que os do material obtido em meio básico. O valor de Ra obtido para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA) foi de 104,54 nm e para o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB) o valor de Ra foi de 122,61 nm. Assim, o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANB) apresenta maior rugosidade que o eletrodo de grafite modificado com poli(4-ANA), devido a maior quantidade de picos e vales.

#### **4.4 Eletropolimerização em eletrodo de ouro e eletrodo de ouro sobre quartzo**

##### **4.4.1 Eletropolimerização sobre eletrodo de ouro**

A eletropolimerização de 4-anisidina foi realizada em eletrodo de ouro, nas mesmas concentrações e pHs utilizadas para a eletropolimerização em eletrodo de grafite, ajustando-se apenas os parâmetros utilizados. Essas modificações foram necessárias para melhor compreender o comportamento eletroquímico em eletrodo de ouro, antes de modificar os eletrodo de ouro sobre quartzo para medidas de MECQ. Foram realizados 100 voltamogramas cíclicos nas faixas de potencial específicas para cada estudo (Figura 28).



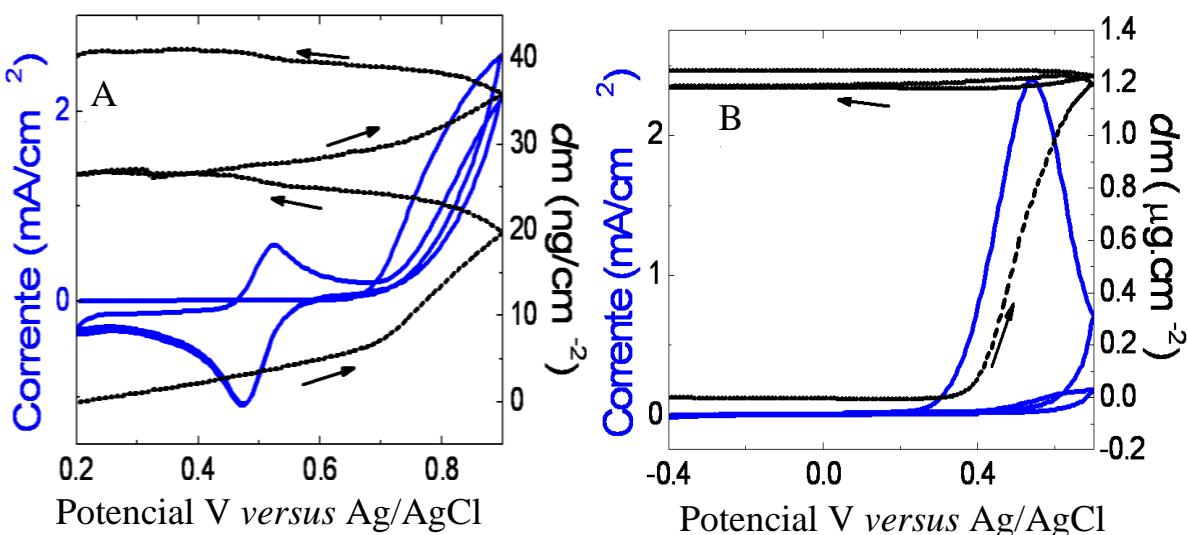
**Figura 28:** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ouro obtidos da eletropolymerização da 4-anisidina ( $25 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) (A) pH 0,56 e (B) pH 12,05, 100 ciclos,  $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Como pode ser observado nas figuras acima, a eletropolymerização em meio ácido ocorre com formação de um pico de oxidação à aproximadamente +0,73 V, devida à oxidação do monômero, seguida de uma onda de redução à +0,42 V. Com um ciclo subsequente ocorre a formação de um segundo pico de oxidação complementar à de redução, à +0,46 V, formando assim, um par redox. A onda de oxidação original à potencial mais anódico diminui com o decorrer do experimento, devido ao consumo do material eletroativo na superfície do eletrodo. Ao contrário do que acontece em grafite, os valores de corrente para o par redox não aumentam continuamente, sendo observada uma oscilação nesses valores. Isto sugere que parte do material estaria se difundindo da superfície para a solução. Em meio básico, observa-se uma diminuição no potencial de oxidação do monômero, pois há uma facilidade de se retirar um elétron de uma estrutura desprotonada devido ao aumento da ressonância no anel aromático, diminuindo de +0,73 V para +0,36 V. Embora surja nas primeiras varreduras um par redox à -0,34 V e -0,01V, a partir do quinto ciclo há uma queda acentuada nos valores de corrente de oxidação do monômero, comportamento característico de uma superfície sendo modificada com um material com baixa eletroatividade.

Os estudos realizados em eletrodo de ouro, permitem dizer que há um material eletroativo sendo formado na superfície do eletrodo com diferenças em potencial e corrente para os meios estudados. Para auxiliar a compreensão desse estudo, a MECQ foi utilizada, sendo uma ferramenta importante devido à análise de valores de massa depositados. Os mesmos parâmetros foram utilizados assim como as concentrações de monômero e eletrólito suporte.

#### 4.4.2 Eletropolimerização em eletrodo de ouro sobre quartzo utilizando-se a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo

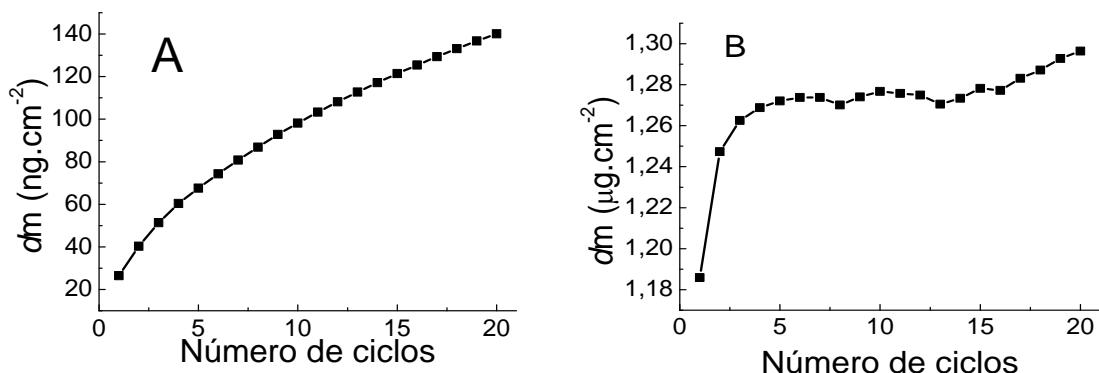
Experimentos foram realizados por voltametria cíclica concomitante a variações de freqüência *versus* potencial. Como foi obtido um perfil linear para os resultados de carga por freqüência, confirmando a deposição de um material sobre a superfície do eletrodo de ouro sobre quartzo. Assim a equação de Sauerbrey (Equação 2) pode ser utilizada para calcular as variações de massa no eletrodo de ouro sobre quartzo, por meio de medida da variação da freqüência de ressonância do eletrodo de ouro sobre quartzo, onde  $A = 0,205 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 2,648 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$ ,  $f_0$  deve estar entre 7.995.000 e 7.950.000 Hz. Os valores de  $f_0$  para os experimentos foram 7.987.239 Hz (meio ácido) e 7.979.855 Hz (meio básico). Os gráficos em meio ácido e básico são mostrados na Figura 29.



**Figura 29:** Primeiros dois voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ouro em solução contendo 4-anisidina ( $25 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) em (A) pH 0.56 e (B) pH 12.05, (—) voltamograma cíclico *versus* variação de massa depositada  $dm/E$  (----) sobre o eletrodo,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Como pode ser observado na Figura 29, em meio ácido, os valores dos potenciais acompanham o experimento realizado em eletrodo de ouro, com um deslocamento para potenciais mais anódicos. Há a formação de um par redox entre +0,47 e +0,52 V, próximo do obtido com os eletrodo de ouro (+0,42 e +0,46 V), com um  $\Delta E = 50 \text{ mV}$  para redução e  $\Delta E = 60 \text{ mV}$  para oxidação. Os valores de massa apresentados confirmam a pequena modificação do eletrodo, chegando ao fim do primeiro ciclo a  $26 \text{ ng.cm}^{-2}$ . O potencial de oxidação do monômero varia de +0,54 à

+0,36 V, um  $\Delta E = 180$  mV, uma diferença considerável entre os dois eletrodos porém, com características semelhantes. Nesse caso, mais extremo, a partir da segunda varredura a onda de oxidação diminui drasticamente e não é observada presença de um par redox. O valor de massa calculado no fim de cada um dos 20 ciclos pode ser visualizado na Figura 30.



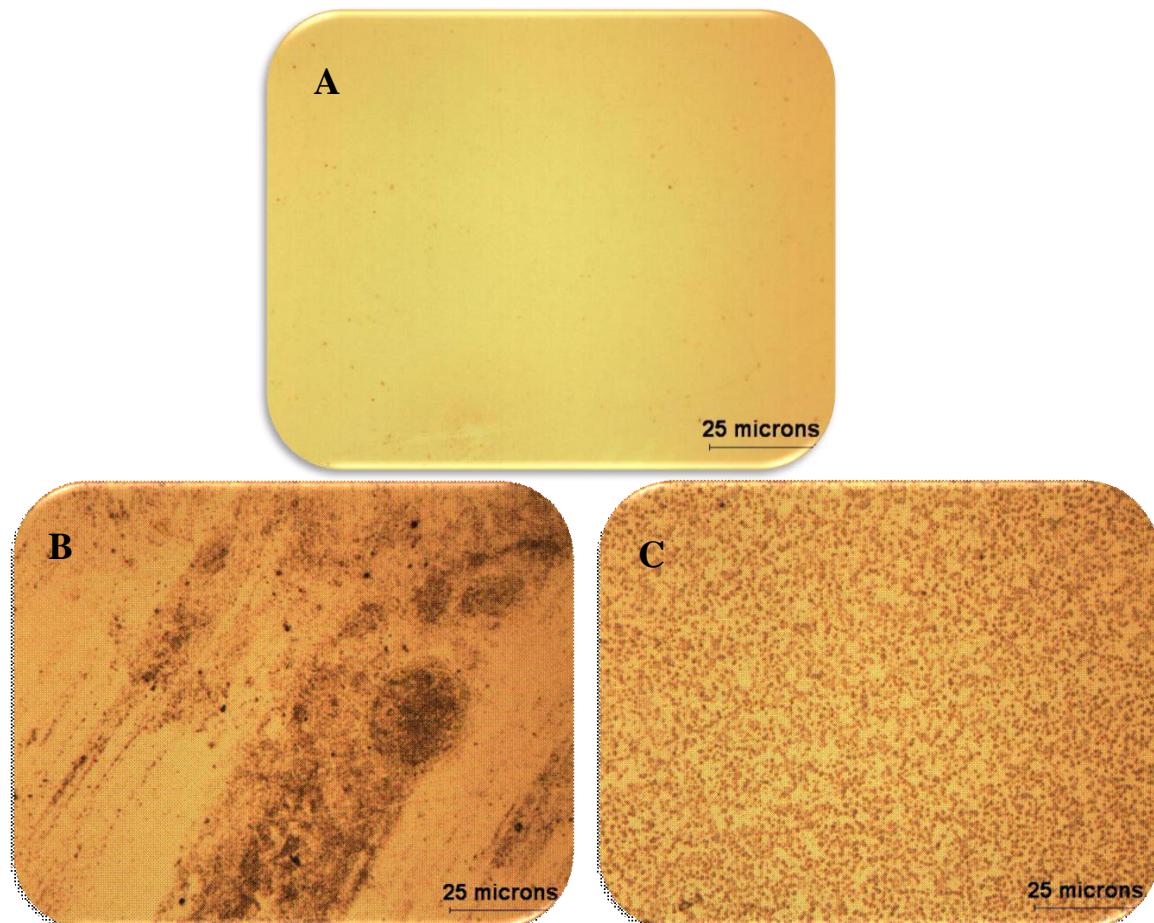
**Figura 30:** Número de ciclos *versus* perfil  $dm$  após eletropolimerização em eletrodo de ouro sobre quartzo em solução contendo 4-anisidina ( $25 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), em (A) pH 0.56 e (B) pH 12.05, 20 ciclos,  $v = 50\text{mV.s}^{-1}$ .

Para o experimento realizado em meio ácido, observa-se uma uniformidade desde o primeiro ciclo, ocorrendo uma tendência linear de aumento, alcançando, ao fim do experimento, um valor de  $140,09 \text{ ng.cm}^{-2}$ . Em meio básico obteve-se um perfil diferente, visto que do primeiro ao segundo ciclo há uma queda acentuada no valor de corrente de oxidação, há também um aumento considerável nos valores de massa. A partir desse momento não são observadas grandes diferenças entre os voltamogramas subsequentes, também não havendo grandes diferenças nos valores de massa. É observado que as variações de freqüência acompanham o comportamento voltamétrico obtido. Mesmo mantendo pouca diferença na massa do terceiro ao último ciclo, ao final do experimento há um depósito de  $1,29 \mu\text{g.cm}^{-2}$ , 9,2 vezes maior do que o experimento em meio ácido, o que definitivamente comprova que o meio básico forma mais material e que a primeira varredura é a responsável pela maior deposição na superfície para este caso.

Para verificar a morfologia e dos eletrodo de ouro sobre quartzo após a eletropolimerização e comparar com os eletrodo de grafite, estes foram analisados em um microscópio óptico.

#### 4.4.2.1 Caracterização morfológica dos eletrodo de ouro sobre quartzo após modificação

As microscopias ópticas obtidas com ampliação de 1000x, podem ser vistas na Figura 31.



**Figura 31:** Microscopias ópticas dos eletrodos de ouro sobre quartzo, em (A) antes da modificação, (B) eletrodo após modificação com poli(4-ANA) e (B) eletrodo após modificação com poli(4-ANB), ampliação de 1000x.

Como se pode ver na Figura 31, há a formação de materiais com morfologias diferentes na superfície do eletrodo de ouro sobre quartzo em ambos os experimentos, indicando formação de materiais diferentes. O eletrodo preparado em meio ácido apresenta um material formado não uniformemente sobre a superfície. Por outro lado, o eletrodo modificado em meio básico mostrou-se bastante homogêneo e recobre uniformemente grande parte da superfície, o que está de acordo com o maior valor de massa obtido experimentalmente. Essas imagens são comparáveis às obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos eletrodo de grafite, mostrando que os materiais formados em ambas as superfícies apresentam características diferentes.

## **4.5 Formação de materiais derivados de 4-anisidina sobre eletrodo de barra de grafite: extração e caracterização do material**

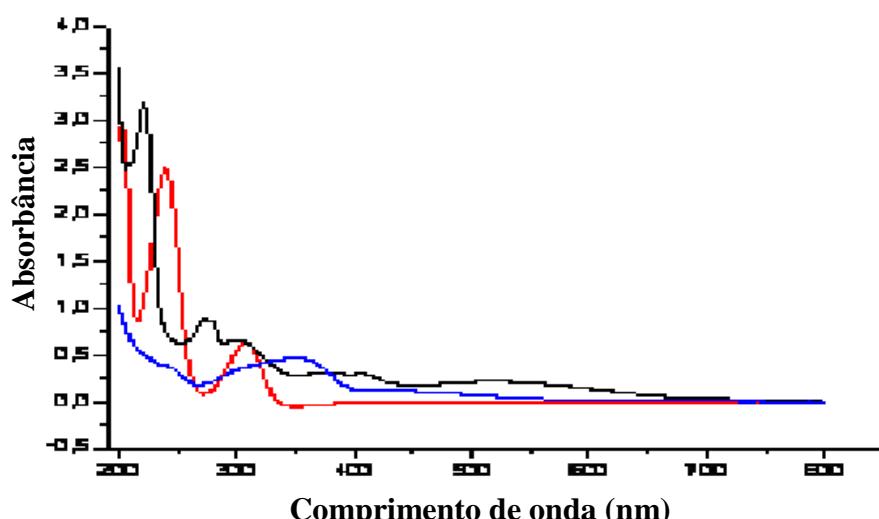
Visando caracterizar os materiais estudados, a eletropolimerização foi realizada em eletrodo de barra de grafite por voltametria cíclica, seguindo os mesmos parâmetros para a eletropolimerização em eletrodo de grafite, com sucessivas varreduras de potencial (totalizando 200 varreduras), variando-se o valor de pH do meio e a faixa de potencial utilizada, pH 0,56 (-0,2 a +0,9 V) e pH 12,05 (-0,4 a +0,8 V). Após a eletropolimerização, os materiais derivados da 4-anisidina obtidos foram extraídos em acetonitrila com auxílio do ultrassom e utilizados para as análises espectroscópicas de UV-visível, fluorescência, infravermelho, análise termogravimétrica e difração de raios X.

### **4.5.1 Caracterização espectroscópica**

#### **4.5.1.1 Caracterização por espectroscopia no UV-visível**

As análises espectroscópicas de UV-visível foram realizadas para as soluções mãe residuais e para os filmes poliméricos.

Os espectros de UV-visível obtidos para as soluções mãe residuais nos pHs estudados apresentaram as mesmas características do monômero nos mesmos valores de pH. Para a execução das análises, os materiais poliméricos obtidos foram solubilizados em acetonitrila. O espectro obtido é mostrado na Figura 32.



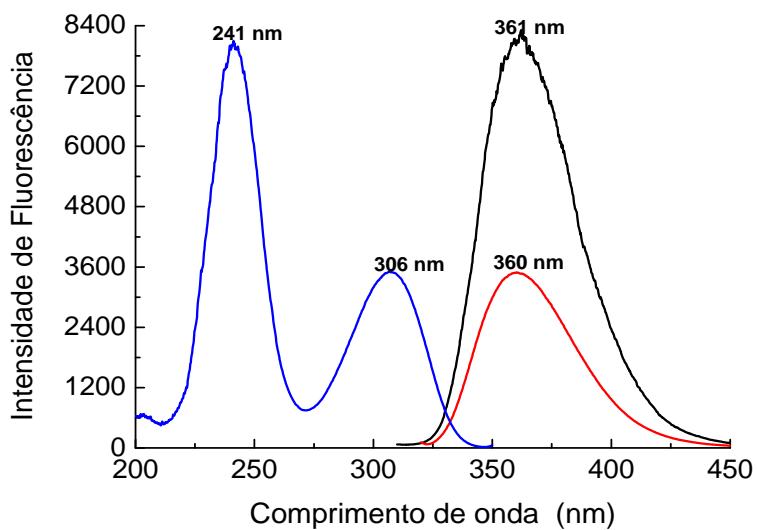
**Figura 32:** Espectro de absorção molecular em acetonitrila, de 4-anisidina (—), poli(4-ANA) (—) e poli(4-ANB) (—), 25 °C.

Como pode ser observado na Figura 32, o espectro de absorção da 4-anisidina em acetonitrila é caracterizado por três bandas, sendo uma de maior intensidade em 202 nm, e outras duas bandas bem definidas e menos intensas em 240 nm e 307 nm. Essas bandas características estão relacionadas às transições  $\pi-\pi^*$  provenientes de anel aromático (cromóforo principal) que é influenciada pelos dois grupos auxocrônicos ( $\text{OCH}_3$  e  $\text{NH}_2$ ) ligados ao anel, substituintes estes que são doadores de carga eletrônica<sup>102</sup>.

Os materiais poliméricos preparados em meios ácido e básico apresentaram um deslocamento batocrômico das bandas de absorção do monômero, devido a maior conjugação desses materiais. Para o polímero eeltrossintetizado em meio ácido foram observadas 6 bandas de absorção, sendo uma banda mais intensa em 221 nm, duas bandas sobrepostas em 272 nm e 280 nm, uma banda de menor intensidade em 303 nm, outra mais larga por volta de 400 nm e outra que se estende de 450 nm a 680 nm. Esta última é resultado de uma importante deslocalização eletrônica  $\pi$ , indicando a presença de segmentos conjugados do poli(4-ANA). Para o polímero eletrossintetizado em meio básico foi observada apenas uma banda de absorção de baixa intensidade que se estende de 366 nm a 402 nm. Assim, pelas análises espectroscópicas de UV-visível, podemos afirmar que o material preparado em meio ácido poli(4-ANA) apresenta maior conjugação e consequentemente maior condutividade o que está de acordo com os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas utilizadas.

#### **4.5.1.2 Espectroscopia de Fluorescência**

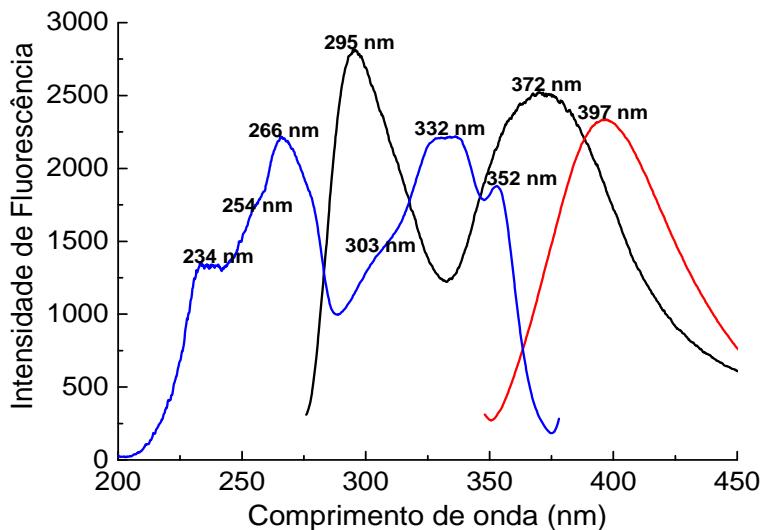
A técnica de fluorescência é muito importante para a identificação dos materiais poliméricos, pois avalia suas possíveis características ópticas. Primeiramente foi feita a excitação do monômero e o espectro obtido é apresentado na Figura 33.



**Figura 33:** Espectro de excitação (—) e emissão de fluorescência do monômero (4-anisidina) em acetonitrila, em 360 nm (—) e em 361nm (—).

Como pode ser observado na Figura 33, a 4-anisidina apresenta duas bandas de excitação, uma em 241 nm e outra em 306 nm. Ao se realizar a excitação nesses comprimentos de onda, obteve-se um espectro de emissão de fluorescência com uma banda em 361 nm e em 360 nm relativa a cada um destes comprimentos de onda (241 e 306 nm) respectivamente, indicando que as espécies populam um mesmo estado excitado emissivo.

Na Figura 34 são mostrados os espectros de excitação e emissão de fluorescência da poli(4-ANA).



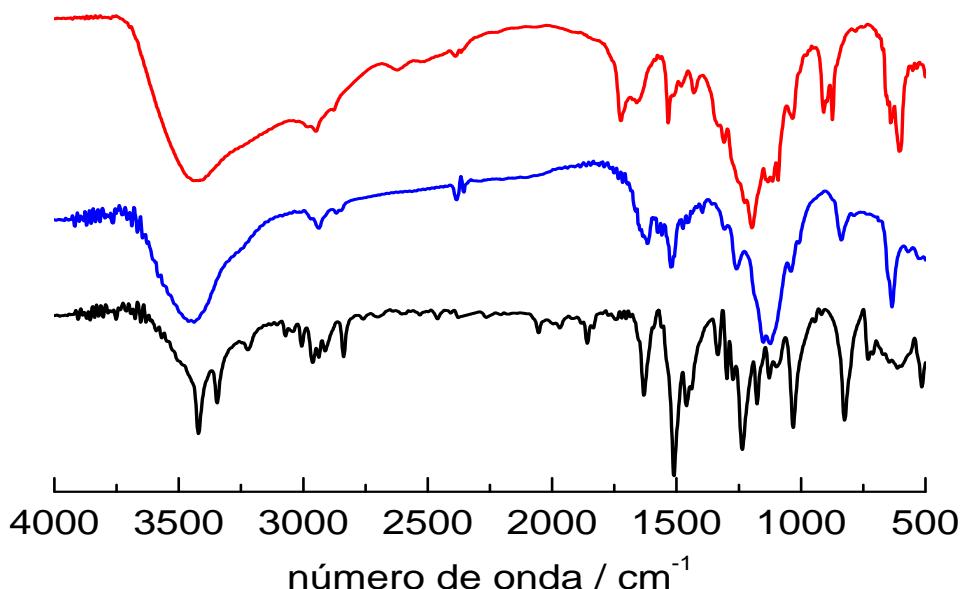
**Figura 34:** Espectro de excitação (—) e de emissão de fluorescência (—) ao excitar-se em 226 nm e (—) ao excitar-se em 338 nm para o poli(4-ANA) em meio de acetonitrila.

Como pode ser observado na Figura 34, o poli(4-ANA) apresentou sobreposição de bandas, centralizadas em 266 nm e 332 nm. Ao excitar-se em 226 nm, foi observada a presença de duas bandas de emissão bem definidas em 295 nm e 372 nm, devido a influência dos grupos cromóforos na estrutura do composto, e ao excitar-se em 338 nm observou-se apenas uma banda de emissão em 397 nm, indicando que a poli(4-ANA) apresenta mais de uma estrutura que emite fluorescência.

Os mesmos estudos foram realizados para poli(4-ANB), mas este material não apresentou emissão de fluorescência, o que indica baixa conjugação da poli(4-ANB).

#### 4.5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

Estudos de Infravermelho foram realizados com objetivo de identificar os grupos funcionais predominantes na 4-anisidina e em seus derivados obtidos por eletropolimerização, e principalmente, analisar as principais modificações ocorridas no espectro dos materiais poliméricos quando comparados ao monômero. Os espectros de infravermelho obtidos são mostrados na Figura 35.



**Figura 35:** Espectros de infra-vermelho obtidos para a 4-anisidina (-) e para seus derivados poli(4-ANA) em (-) e poli(4-ANB) em (-).

A Figura 35 mostra que o monômero, 4-anisidina, apresenta bandas a 3421 e 3346  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas aos modos de vibração assimétrico e simétrico de N-H acompanhadas por um “ombro”, um harmônico da vibração N-H a 3224  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos de vibração a 3072, 3051 e 3007  $\text{cm}^{-1}$ , são características vibrações C-H de anel

aromático, as bandas a 2962 e 2838 cm<sup>-1</sup> referem-se às vibrações da metila CH<sub>3</sub>, do grupo metóxi. Modos de vibração C=C são observados a 1510 cm<sup>-1</sup>. As vibrações de deformação angular no plano (*scissoring*) de NH<sub>2</sub> apresentam-se na banda a 1628 cm<sup>-1</sup>. As vibrações N-H em compostos aromáticos normalmente sobrepõem às absorções C=C aromáticas as quais aparecem nesta região<sup>84</sup>. As vibrações fundamentais tipo deformação angular fora do plano (*wagging*) de N-H são relacionadas à banda em 731 cm<sup>-1</sup>. As bandas em 1235 e 1273 cm<sup>-1</sup> são relacionadas às vibrações C-O-C e C-N, respectivamente.

Nos espectros de FT-IR dos polímeros produzidos em meios ácido e básico, as bandas relacionadas a aminas primárias desaparecem e uma banda localizada a cerca de 3420 cm<sup>-1</sup> poli(4-ANA) e 3436 cm<sup>-1</sup> poli(4-ANB) relacionadas a aminas aromáticas secundárias são observadas. A harmônica da vibração N-H permanecem nos derivados da 4-anisidina, estando localizados a cerca 3214 cm<sup>-1</sup> para a poli(4-ANA) e 3228 cm<sup>-1</sup> para a poli(4-ANB). As bandas em cerca de 1640 (ácido) e 1654 cm<sup>-1</sup> (básico) são atribuídas a vibrações C-N de iminas. A presença dessas bandas bem como a ausência das vibrações tipo deformação angular fora do plano de NH<sub>2</sub>, N-H assimétrica e simétrica de aminas primárias e a forte intensidade das bandas de C-O-C que permanecem mesmo com o sutil deslocamento no número de onda, sugerem que a polimerização da 4-anisidina está ocorrendo pelo ataque do átomo de nitrogênio no anel aromático, formando unidades de iminas similares às da polimerização da anilina<sup>107</sup>. As bandas são descritas na Tabela 7, descrito na literatura<sup>102,108</sup>.

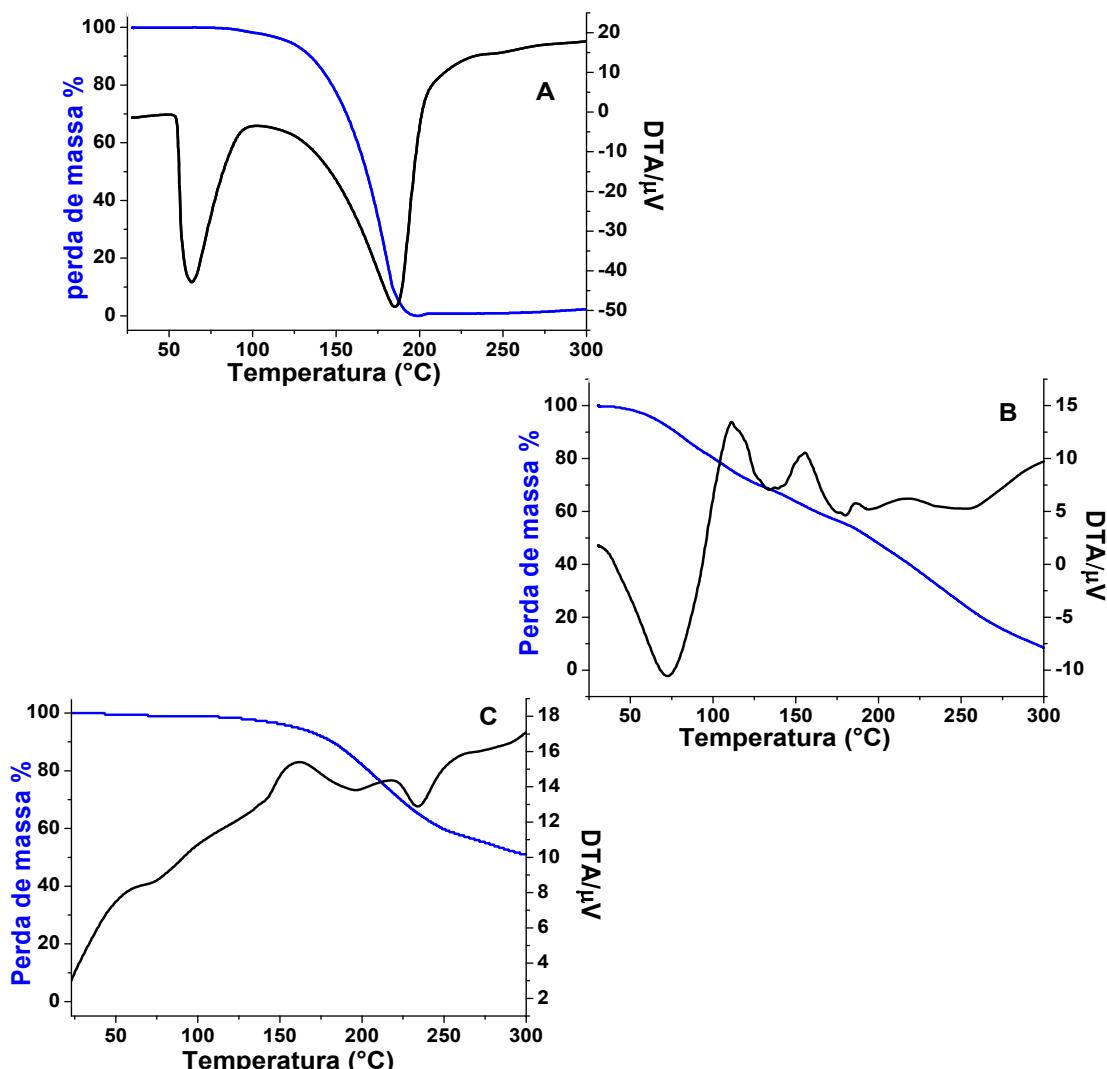
**Tabela 7:** Principais deformações presentes nos espectros de FT-IR para a 4-anisidina, poli(4-ANA) e poli(4-ANB).

Tipo de deformação	4-anisidina	Poli(4-ANA)	Poli(4-ANB)
Vibração axial de aminas secundárias N-H	-	3418	3436
Vibração N-H assimétrica	3421	-	-
Vibração N-H simétrica	3346	-	-
Harmônica da vibração N-H	3224	3228	3228
Vibrações de C-H aromático	3072, 3051, 3007	3000 e 2800	-
Vibrações de metila CH <sub>3</sub>	2962, 2838	2924 e 2531	2924, 2852
Vibrações tipo <i>scissoring</i> de NH <sub>2</sub>	1628	-	-
Vibração de C=N de iminas	-	1640	1654
Vibração de C=C do anel	1510	1511	1507
Vibração C-O-C assimétrica	1235	1205	1246
Vibração simétrica de C-O-C	1032	1059	1030
Vibrações tipo wagging de N-H	731, 709	-	-

## 4.6 Estabilidade Térmica

### 4.6.1 Medidas Termogravimétricas

A análise térmica da 4-anisidina e de seus derivados foi realizada, utilizando-se a técnica de análise termogravimétrica acoplada à análise termogravimétrica diferencial. Os termogramas obtidos para o monômero e seus derivados são mostrados na Figura 36.



**Figura 36:** Termogramas obtidos para a 4-anisidina em (A), poli(4-ANA) em (B) e poli(4-ANB) em (C), onde a curva em azul representa a perda de massa do material e a curva preta representa a variação de energia envolvida no processo.

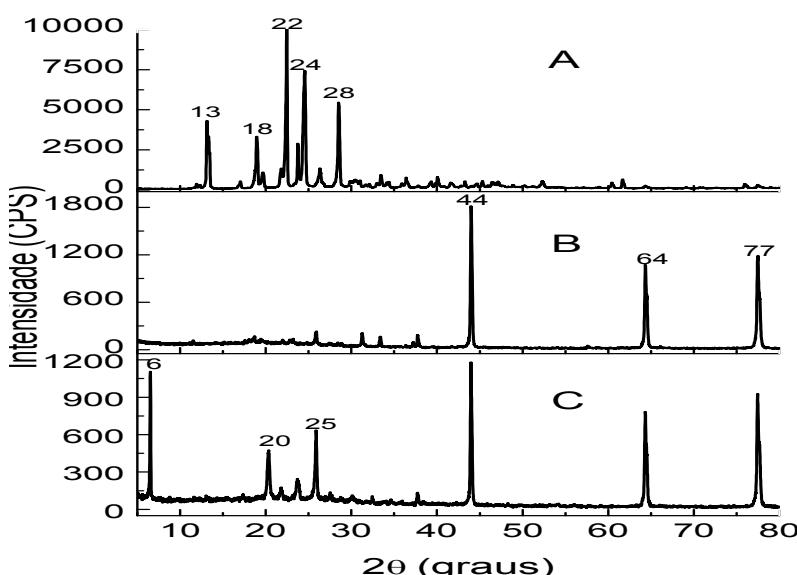
Na Figura 36, observamos que, pela curva de TGA, a 4-anisidina permanece estável até 75 °C, onde começa a sofrer degradação e perder massa. Quando a temperatura atinge 200 °C todo o material foi degradado, com perda de massa de 100%. A curva de DTA apresenta dois picos intensos e definidos em valores negativos, caracterizando o processo de degradação do material como endotérmico. Os materiais

poliméricos obtidos a partir da 4-anisidina não apresentam mesmo comportamento, o poli(4-ANA) apresenta duas etapas de degradação, uma começando em 37 °C que pode estar relacionada a evaporação de solvente e outra em 175 °C onde ocorre uma perda de massa constante, o que indica ser a temperatura na qual o polímero começa a se degradar. Quando atinge 300 °C, observa-se uma perda de massa de 93%, que pode ser de evaporação de solventes ou referente a degradação do material. Pela curva de DTA, observa-se que até 100 °C o processo de degradação é endotérmico e em temperatura superior o processo passa a ser exotérmico. Já o poli(4-ANB) permanece estável até 125 °C onde começa a perder massa de forma acentuada, sendo que, ao atingir 300 °C, a massa remanescente é de 50%, ao contrário do que se observa pelas curvas de DTA para 4-anisidina e para poli(4-ANA), este processo é exotérmico. Os materiais poliméricos formados possuem uma maior estabilidade que a 4-anisidina, sendo que o material polimérico obtido em meio ácido poli(4-ANA) é mais estável que o material obtido em meio básico poli(4-ANB).

## 4.7 Caracterização Estrutural

### 4.7.1 Difração de raio X

Com o propósito de analisar as possíveis características de cristalinidade do 4-anisidina e de seus derivados poli(4-ANA) e poli(4-ANB), foram realizadas medidas de difração de raio-x para as amostras, os resultados obtidos são mostrados na Figura 37.



**Figura 37:** Difratogramas de raio-X do monômero 4-anisidina em (A), da poli(4-ANB) em (B) e da poli(4-ANA) em (C).

Observa-se pelos difratogramas obtidos (Figura 37), que todas as amostras analisadas apresentam características cristalinas, por apresentarem picos intensos e bem definidos. O monômero apresenta picos intensos na região de  $2\theta = 13^\circ$  até  $2\theta = 28^\circ$  refletindo sua cristalinidade. Pelos difratogramas obtidos para os materiais derivados desse monômero, observa-se a substituição desses picos por picos em  $2\theta = 44^\circ$ ,  $2\theta = 64^\circ$  e  $2\theta = 77^\circ$ , indicando que estes materiais apresentam estrutura tridimensional, e que estas estruturas são semelhantes o que está de acordo com os resultados obtidos por FT-IR, confirmando que a estrutura dos materiais obtidos é diferente do material de partida, e que estes possuem estrutura reticular bem definida, o que lhes proporciona características de material cristalino. Sabendo-se que o valor de pH influencia no retículo cristalino dos compostos, o material polimérico obtido em meio ácido apresenta picos em regiões de  $2\theta$  menores, o que reflete as diferenças presentes nos retículos destes materiais.

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foi possível a formação de materiais derivados da 4-anisidina tanto em meio ácido quanto básico, sobre diferentes superfícies utilizadas: eletrodo de grafite, eletrodo de ouro, eletrodo de ouro sobre quartzo e eletrodo de barra de grafite. Pelos estudos de voltametria cíclica, foi observado um comportamento diferente para os materiais preparados nos diferentes meios reacionais. Em meio ácido observou-se uma onda de oxidação referente ao monômero, seguida de um redução e uma onda complementar de oxidação formando um par redox. Em meio básico observou-se uma queda nos valores de corrente de oxidação do monômero e a formação de um par redox nos primeiros ciclos, e uma queda nesses valores de corrente nos ciclos subsequentes.

A formação de materiais derivados da 4-anisidina sobre o eletrodo é confirmada pela voltametria cíclica do eletrodo modificado em uma solução do eletrólito suporte, onde obteve-se valores de corrente na região de formação do filme maiores para os eletrodos modificados, em relação aos valores de corrente do eletrodo antes da modificação. As voltametrias cíclicas realizadas em solução contendo as sondas anódica e catódica também reafirmam essa modificação, pois são observadas variações nos perfis voltamétricos obtidos em relação ao perfil antes da modificação do eletrodo, tanto em relação aos valores de corrente como no deslocamento dos picos de oxidação e redução, demonstrando também a diferença dos materiais obtidos, sendo o poli(4-ANA)

um material com características condutoras e o poli(4-ANB) um material com características isolantes, esses resultados são confirmados pela espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os estudos por microbalança eletroquímica de cristal de quartzo mostraram um crescimento linear do filme em meio ácido e, em meio básico, um ganho de massa considerável da primeira para a segunda varredura e, nos demais ciclos, a massa depositada permanece praticamente constante. Mesmo assim o ganho global de massa em meio básico é aproximadamente 9,2 vezes maior que em meio ácido. Os baixos valores de corrente obtidos pela derivada de freqüência pelo potencial confirmam a pequena modificação do eletrodo.

As curvas de TGA indicam que a 4-anisidina se degrada completamente até 300 °C, e que os materiais poliméricos obtidos são mais estáveis, sendo que o poli(4-ANB) apresenta menor degradação que o poli(4-ANA). Pelos difratogramas de raio-X observou-se que a 4-anisidina e os materiais poliméricos obtidos possuem estrutura com caráter cristalino. Os materiais poliméricos obtidos recobrem a superfície do eletrodo de forma diferente, observados pelos voltamogramas cíclicos e comprovados pelas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e microscopia óptica.

Os resultados obtidos pelas técnicas de espectroscopia nos revelaram informações de suma importância a respeito dos materiais derivados da 4-anisidina. As análises de FT-IR indicam que os materiais poliméricos produzidos em meio ácido ou básico são pelo ataque do átomo de nitrogênio ao anel aromático, visto que o grupo metoxi permanece inalterado. A não emissão de fluorescência do poli(4-ANB) caracteriza um polímero com baixa conjugação, enquanto que o poli(4-ANA) apresenta uma maior conjugação confirmando o caráter condutor deste.

Como perspectivas futuras, pode-se inferir que, como os materiais obtidos possuem características diferentes, podem ser testados como filmes passivadores para proteção a corrosão [poli(4-ANB)] ou como materiais que apresentam condutividade [poli(4-ANA)], para desenvolvimento de biossensores.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Akcelrud, L. Fundamentos da ciência dos polímeros, Barueri-SP, Manole, 2007.
2. Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E.E.C.; Caracterização de polímeros-Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, Rio de Janeiro, 1<sup>a</sup> ed, 2001.
3. Mano, E.B.; Mendes, L.C.; Introdução a Polímeros, São Paulo, 2<sup>a</sup> ed, 1999.
4. Amaike, M.; Lihama, T.; Chemical polymerization of pyrrole with disulfide structure and the application to lithium secondary batteries. *Synth. Met.*, 156: 239-143, 2006.
5. Li, Q.; Li, H.; Zhang, J.; Xu, Z.; A novel pH potentiometric sensor based on electrochemically synthesized polybisphenol A films at an ITO electrode. *Sens. Actuators, A*, 155:(2) 730-736, 2011.
6. Jiang, M.; Wang, K.; Ma, G.; Jian, L.; Juan, X.; Yu, Q.; Nie, J.; Ultraviolet photopolymerization induced by a triazine derivative. *J. Appl. Polym. Sci.*, 121:(4) 2013-2017, 2011.
7. Kumar, V.; Pulpytel, J.; Giudetti, G.; Rauscher, H.; Rossi, F.; Arefi-Khonsari, F.; Amphiphilic copolymer coatings via plasma polymerisation process: switching and anti-biofouling characteristics. *Plasma Process. Polym.*, 8: 373–385, 2011.
8. Chen, S.; Jiang, L.; Dan, Y.; Preparation and Thermal Response Behavior of Poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) Microgels via Soap-Free Emulsion Polymerization Based on AIBN Initiator. *J. Appl. Polym. Sci.*, 121: 3322–3331, 2011.
9. Cataldo, F.; Ursini, O.; Angelini, G.; Asymmetric radiation-induced inclusion polymerization of 3-methyl-1,4-pentadiene in deoxycholic acid. *Radiat. Phys. Chem.*, 79:(1) 57-63, 2010.
10. Maia, D.J.; De Paoli, M.-A.; Alves, O.L.; Zarbin, A.J.G. e Neves, S.d.; Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Quím. Nova*, 23:(2), 2000.
11. Amado, F.D.R.; Silveira,C.C.; Rodrigues Jr., L.F.; Ferreira, C.A.; Meneguzzi, A.; Estudo da Obtenção através de Síntese eletroquímica de poliaminonftalenos e poliaminoantracenos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18: ( 3) 244-248, 2008.

12. Kumar, D.; Sharma, R.C.; Advances in conductive Polymers. *Eur. Polym. J.*, 34:(8) 1053-1060, 1998.
13. Eramo, F. D.; Zón, M. A.; Fernandez, H.; Sereno, L.; Arévalo, A. H.; Studies of a novel conducting polymer by cyclic and square wave voltammetries: Its synthesis and characterization. *Electrochim. Acta*, 53: 7182-7190, 2008.
14. Al Zoubi, M.; Endres, F.; Electropolymerization of polypyrrole and polypyrrole-ZnO nanocomposites on mild steel and its corrosion protection performance. *J. Appl. Polym. Sci.*, 121:(6) 3159-3166, 2011.
15. Et Taouil, A.; Lallemand, F.; Hihn, J.Y.; Blondeau-Patissier, V.; Electrosynthesis and characterization of conducting polypyrrole elaborated under high frequency ultrasound irradiation. *Ultrason. Sonochem.*, 18:(4) 907-910, 2011.
16. Muñoz, E.; Colina, A.; Heras, A.; Ruiz, V.; Palmero, S.; López-Palacios, J.; Electropolymerization and characterization of polyaniline films using a spectroelectrochemical flow cell. *Anal. Chim. Acta*, 28: 20 - 25, 2006.
17. Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,  $(CH)_x$ . *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 16: 578, 1977.
18. Faez, R.; Reis, C.; Freitas, P.S. de; Kosima, O.K.; Ruggeri, G. e De Paoli, M.-A. Polímeros condutores. *Quím. Nova*, 11: 13-18, 2000.
19. Rocha-Filho, R.C.; Polímeros condutores: Descoberta e Aplicações. *Quím. Nova*, 12: 11-14, 2000.
20. Lange, U.; Roznyatovskaya, N.V.; Mirsky, V.M.; Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Anal. Chim. Acta*, 614:(1), 2008.
21. Faez, R.; Rezende, M.C.; Martin, I.M.; De Paoli, M.-A.; Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. *Polímeros*, 10:(3) 130-137, 2000.
22. Maia, D.J.; De Paoli, M.-A.; Alves, O.L.; Zarbin, A.J.G. e Neves, S.; Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Quím. Nova*, 23:(2) 204-215, 2000.
23. Kanatzidis, M.G.; "Polymeric Electrical Conductors". *Chemical and Engineering News*, 3:(1), 36-54, 1990.

24. Bredas, J.L.and Street, G.B.; "Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers". *Accounts of Chemical Research*, 18:(10) 309-315, 1985.
25. Rodrigues, L. P.; Desenvolvimento, caracterização e aplicação da matriz Fto/poli(3-aminofenol) na detecção de marcador de lesão cardíaca por fotoluminescência de quantum dots. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2011.
26. Franco, D. L.; Eletropolimerização de aminofenóis para desenvolvimento de biossensores eletroquímicos aplicados à detecção de gene específico para câncer de próstata. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2007.
27. Gheno, G.; Preparação de nanolâminas de grafite e síntese de nanocompósitos de polianilina. . Tese de Mestrado, Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2010.
28. Skotheim, T.A. *Handbook of Conducting Polymers*, CRC, 1997.
29. Tan, K.L.; Tan, B.T.G.; Khor, S.H.; Neoh, K.G.; Kang, E.T.; The effects of synthesis conditions on the characteristics and chemical structures of polyaniline: A comparative study. *J. Phys. Chem. Solids*, 52:(5) 673-680, 1991.
30. Wan, M.; The influence of polymerization method and temperature on the absorption spectra and morphology of polyaniline. *Synth. Metals*, 31:(1) 51-59, 1989.
31. Li, C.; Bai, H.; Shi, G.; Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 38: 2397 – 2409, 2009.
32. Peng, H.; Zhang, L.; Soeller, C.; Travas-Sejdic, J.; Conducting polymers for electrochemical DNA sensing. *Biomaterials*, 30: 2132–2148, 2009.
33. Ahuja, T.; Mir, I. A.; Kumar, D.; Rajesh; Biomolecular immobilization on conducting polymersfor biosensing applications. *Biomaterials*, 28: 791–805, 2007.
34. Nambiar, S.; Yeow, J.T.W.; Conductive polymer-based sensors for biomedical applications. *Biosens. Bioelectron.*, 26: 1825–1832, 2011.
35. Coelho, N.M. M.; Melo, E. I.de; Rezende, H.C.de; Brito-Madurro, A.G.; Madurro, J.M.; Surface properties of sensors based on aminophenol-

- polymerized film. *J. Solid State Electrochem.* (in press), DOI 10.1007/s10008-011-1458-9, 2011.
36. Xia, L.; Wei, Z.; Wan, M.; Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. *J. Colloid Interface Sci.*, 341: 1–11, 2010.
37. Cosnier, S.; Holzinger, M.; Electrosynthesized polymers for biosensing. *Chem. Soc. Rev.*, 40: 2146–2156, 2011.
38. Wei Li, W.; Hoa, N. D.; Cho, Y.; Kim, D.; Kim, J.-S.; Nanofibers of conducting polyaniline for aromatic organic compound sensor. *Sens. Actuators B*, 143: 132–138, 2009.
39. Zeng, F.-W.; Liu, X.-X.; Diamond, D.; Lau, K. T.; Humidity sensors based on polyaniline nanofibres. *Sens. Actuators B*, 143: 530–534, 2010.
40. Oh, S.; Kim, D. W.; Lee, C.; Lee, M.-H.; Kang, Y.; Poly(vinylpyridine-co-styrene) based *in situ* cross-linked gel polymer electrolyte for lithium-ion polymer batteries. *Electrochim. Acta* (in press), DOI: 10.1016/j.electacta.2011.05.029, 2011.
41. Kim, B.C.; Ko, J.M.; Wallace, G.G.; A novel capacitor material based on Nafion-doped polypyrrole. *J. Power Sources*, 177: 665–668, 2008.
42. Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X.; Wang, L.; Zhang, A.; Xia, T.; Dong, H.; Li, X.; Zhang, L.; Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34: 4889 – 4899, 2009 .
43. Bassil, M.; Ibrahim, M.; Tahchi, M. El; Artificial muscular microfibers: hydrogel with high speed tunable electroactivity. *Soft. Matter*, 7: 4833-4838, 2011.
44. Wang, X.-L; Oh, Il-K.; Lee, S.; Electroactive artificial muscle based on crosslinked PVA/SPTES. *Sens. Actuators B*, 150: 57–64, 2010.
45. Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R.; Color Control in  $\pi$ -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chem. Rev.*, 110: 268–320, 2010.
46. Silva, J.C.; Nogueira, F.A.R.; Tonholo, J.; Ribeiro, A.S.; Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95: 2255–2259, 2011.

47. Rios, E.C.; Rosario, A.V.; Nogueira, A.F.; Micaroni, L.; Electrochromic devices based on poly(3-methylthiophene) and various secondary electrochromic materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94: 1338–1345, 2010.
48. Tang, S.; Zhang, J.; First Principles Investigation on the Key Factors of Broad Absorption Spectra and Electronic Properties for Oligothiophene and Its Derivatives for Solar Cells. *Int. J. Quantum Chem.*, 111: 2089–2098, 2011.
49. Chochos, C. L.; Choulis, S. A.; How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance. *Prog. Polym. Sci.* (in press), DOI:10.1016/j.progpolymsci.2011.04.003, 2011.
50. Dubey, N.; Leclerc, M.; Conducting Polymers: Efficient Thermoelectric Materials. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 49: 467–47, 2011.
51. Borkar, A. D.; Heda, P. B.; Umare, S. S.; Oxidative copolymers of aniline with o-anisidine: their structure and ion exchange properties. *Mater. Res. Innovations*, 15:(2) 135-139, 2011.
52. Svirskis, D.; Travas-Sejdic, J.; Rodgers, A.; Garg, S.; Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. *J. Controlled Release*, 146: 6–15, 2010.
53. AlSalhi, M. S.; Alam, J.; Dass, L.A.; Raja, M.; Recent Advances in Conjugated Polymers for Light Emitting Devices. *Int. J. Mol. Sci.*, 12: 2036-2054, 2011.
54. Karpakam, V.; Kamaraj, K.; Sathiyaranayanan, S.; Venkatachari, G.; Ramu, S.; Electrosynthesis of polyaniline–molybdate coating on steel and its corrosion protection performance. *Electrochim. Acta*, 56: 2165–2173, 2011.
55. Khan, M.I.; Al-Dulaimi, A. A.; Corrosion protection of carbon steel using polyaniline composite with inorganic pigments. *Malaysia Polymer International Conference*, 183-192, 2009.
56. Geniés, E.M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C.; Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.*, 36: 139 - 152, 1990.

57. Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N.K.; Lee, J.H.; Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progr. Pol. Sci.*, 34: 783 - 810, 2009.
58. Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchova, M.; Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Progr. Pol. Sci.*, 35: 1420–1481, 2010.
59. Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B.H.; Kaner, R.B.; Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors. *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 314-315, 2003.
60. Nascimento, H.P.O.; Oliveira, M.D.L.; Melo, C.P.de; Silva, G.J.L.; Cordeiro, M.T.; Andrade, C.A.S.; An impedimetric biosensor for detection of dengue serotype at picomolar concentration based on gold nanoparticles-polyaniline hybrid composites. *Colloids Surf. B*, 86: 414–419, 2011.
61. Patil, D.S.; Shaikh, J.S.; Dalavi, D.S.; Kalagi, S.S.; Patil, P.S.; Chemical synthesis of highly stable PVA/PANI films for supercapacitor application. *Mater. Chem. Phys.*, 128: 449–455, 2011.
62. Guenboura, A.; Kacemia, A.; Benbachira, A.; Aries, L.; Electropolymerization of 2-aminophenol Electrochemical and spectroscopic studies. *Progr. Org. Coat.*, 38: 121–126, 2000.
63. Fischer, A.E.; McEvoy, T.M.; Long, J.W.; Characterization of ultrathin electroactive films synthesized via the self-limiting electropolymerization of *o*-methoxyaniline. *Electrochim. Acta*, 54: 2962 - 2970, 2009.
64. Lofrano, R.C.Z.; Madurro, J.M.; Abrantes, L.M.; Romero, J.R.; Electrocatalytic hydrogenation of carbonylic compounds using an electrode with platinum particles dispersed in films of poly-[allyl ether p-(2-aminoethyl) phenol] co-polymerized with allyl phenyl ether. *J. Mol. Catalys A: Chemical*, 218: 73-79, 2004.
65. Lofrano, R.C.Z.; Queiroz, J.V.; Romero, J.R.; Preparation and properties of an electrode with platinum microcrystals dispersed in films of poly(allyl ether *p*-benzeneammonium derivatives): Electrocatalytic hydrogenation of organic substrates. *J Mol. Catalys A: Chemical*, 174: 231-238, 2001.

66. Macinnes, D.; Funt, B.L.; Poly-o-methoxyaniline: A new soluble conducting polymer. *Synth. Met.*, 25: 235-242, 1988.
67. Routh, P.; Mukherjee, P.; Dawn, A.; Nandi, A.K.; Self assembly of poly(o-methoxy aniline) with RNA and RNA/DNA hybrids: Physical properties and conformational change of poly(o-methoxy aniline). *Biophys. Chem.*, 143: 145–153, 2009.
68. Mattoso, L.H.C.; Bulhões, L.O.S.; Synthesis and characterization of poly(o-anisidine) films. *Synth. Met.*, 52: 171-181, 1992.
69. Chaudhari, S.; Gaikwad, A.B.; Patil, P.P.; Poly(o-anisidine) coatings on brass: Synthesis, characterization and corrosion protection. *Curr. Appl. Phys.*, 9: 206-218, 2009.
70. Patil, D.; Gaikwad, A.B.; Patil, P.; Poly(o-anisidine) films on mild steel: electrochemical synthesis and biosensor application. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 40: 2555 – 2562, 2007.
71. Valentini, L.; Bavastrello, V.; Stura, E.; Armentano, I.; Nicolini, C.; Kenny, J.M.; Sensors for inorganic vapor detection based on carbon nanotubes and poly(o-anisidine) nanocomposite material. *Chem. Phys. Lett.*, 383: 617 - 622, 2004.
72. Aussawasathien, D.; Sahasithiwat, S.; Menbangpung, L.; Teerawattananon, C.; Poly(o-anisidine)-polystyrene composite fibers via electrospinning process: Surface morphology and chemical vapor sensing. *Sens. Actuators B*, 151: 341–350, 2011.
73. Kirihara, M.K.; Spectroscopic investigation of oxidation products of ortho- or meta-substituted aniline derivatives in acetonitrile using an electron-transfer stopped-flow method. *Electrochim. Acta*, 49: 3801 - 3806, 2004.
74. Lacroix, J.C.; Garcia, P.; Audiére, J.P.; Clément, R.; Kahn, O.; Electropolymerization of methoxyaniline: experimental results and frontier orbital interpretation. *Synth. Met.*, 44: 117 – 132, 1991.

75. Helaly, F.M.; Darwich, W.M.; Abd El-Ghaffar, M.A.; Effect of some polyaromatic amines on the properties of NR and SBR vulcanizates. *Polym. Degrad. Stab.*, 64: 251 - 257, 1998.
76. Franco, D.L.; Afonso, A.S.; Vieira, S.N.; Ferreira, L.F.; Gonçalves, R.A.; Brito-Madurro, A.G.; Madurro, J.M.; Electropolymerization of 3-aminophenol on carbon graphite surface: Electric and morphologic properties. *Mat. Chem. Phys.*, 107: 404 - 409, 2008.
77. Yuqing, M.; Jianrong, C.; Xiaohua, W.; Using electropolymerized non-conducting polymers to develop enzyme amperometric biosensors. *Trends. Biotechnol.*, 22: 227-23, 2004.
78. Koval'Chuk, E.S.; Stratan, N.V.; Reshetnyak, O.V.; Blazejowski, J.; Whittingham, M.S.; Synthesis and properties of the polyanisidines. *Solid. State Ionic.*, 141-142:, 217-224, 2001.
79. Sharma, L.R.; Kalia, R.; Anodic oxidation of p-anisidines at the tubular graphite electrodes. *Electrochim Acta*, 21: 1085 - 1087, 1975.
80. Bacon, J.; Adams, R.N.J.; Anodic oxidations of aromatic amines. III. Substituted anilines in aqueous medium. *Am. Chem. Soc.*, 90: 6596-6599, 1968.
81. Simon, P.; Farsang, G.; Amatore, C.; Mechanistic investigation of the oxidation of p-anisidine in unbuffered DMF using fast scan rates at ultramicroelectrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 435: 105-171, 1997.
82. Shan, J.; Han, L.; Bai, F.; Cao, S.; Enzymatic polymerization of aniline and Phenol derivatives catalyzed by Horseradish Peroxidase in Dioxane(II). *Polym. Adv. Technol.*, 14: 330-336, 2003.
83. Patil, S.; Mahajan, J.R.; More, M.A.; Patil, P.P.; Influence of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis of poly-*o*-methoxyaniline/thin films. *Mat. Let.*, 39: 298-304, 1999.
84. Patil, S.; Mahajan, J.R.; More, M.A.; Patil, P.P.; Influence of electrolyte pH on the electrochemical synthesis of poly(*o*-anisidine) thin films. *Mat. Let.*, 35: 108 – 115, 1998.

85. Mazur, M.; Krysinski, P.; Jackowska, K.; Electrochemical deposition of poly(o-anisidine) and polypyrrole at octadecanethiol coated gold electrodes. *Thin Solid Films*, 330: 167 - 172, 1998.
86. Silva, T.A.R.; Ferreira, L.F.; Boodts, J.F.C.; Eiras, S.P.; Madurro, J.M.; Brito-Madurro, A.G.; Poly(4-hydroxyphenylacetic acid): a new material for immobilization of biomolecules. *Pol. Eng. Sci.*, 48: 1963-1970, 2008.
87. Oliveira, R.M.L.; Vieira, S.N.; Alves, H.C.; França, E.G.; Franco, D.L.; Ferreira, L.F.; Brito-Madurro, A.G.; Madurro, J.M.; Electrochemical and morphological studies of an electroactive material derived from 3-hydroxyphenylacetic acid: a new matrix for oligonucleotide hybridization. *J. Mater. Sci.*, 45:(2) 475-482, 2010.
88. Franco, D.L.; Santiago, A.A.; Ferreira, L.F.; Gonçalves, R.A.; Boodts, J.F.C.; Brito-Madurro, A.G.; Madurro, J.M.; Electrodes modified with polyaminophenols: Immobilization of purines and pyrimidines. *Polym. Eng. Sci.*, 48: 2043 - 2050, 2008.
89. Ferreira, L.F.; Boodts, J.F.C.; Brito-Madurro, A.G.; Madurro. J.M.; Gold electrodes modified with poly(4-aminophenol): incorporation of nitrogenated bases and an oligonucleotide. *Polym. Int.*, 57: 644-650, 2008.
90. Brito-Madurro, A.G.; Ferreira, L.F.; Vieira, S.N.; Goulart, L.F.; Madurro, J.M.; Immobilization of purine bases on a poly-4-aminophenol matrix. *J. Mater. Sci.*, 42: 3238 – 3243, 2007.
91. Silva, F.B.; Vieira, S.N.; Goulart, L.R.; Boodts, J.F.C; Brito-Madurro, A.G.; Madurro, J.M.; Electrochemical investigation of oligonucleotide-DNA hybridization on poly(4-methoxyphenethylamine). *Int. J. Mol. Sci.*, 9: 1188 – 1195, 2008.
92. Castro, C.M.; Vieira, S.N.; Gonçalves, R.A.; Brito-MAdurro, A.G.; Madurro, J.M.; Electrochemical and morphologic studies of nickel incorporation on graphite electrodes modified with polytyramine. *J. Mater. Sci.*, 43: 475 - 482, 2008.

93. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; Princípios de Análise Instrumental. 5<sup>a</sup>ed., Ed. Bookman, 2002.
94. Bull, R.A.; Fan, F.R.F.; Bard, A.J.; Polymer Films on Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 129: 1009, 1982.
95. Carvalho, L.A.; Andrade, A.R.; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis. *Quím. Nova*, 29:4, 796-804, 2006.
96. Damos, F.S.; Mendes, R.K.; Kubota, L.T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na Investigação de Superfícies e Interfaces para o Desenvolvimento de (BIO)Sensores. *Quím. Nova*, 27:6, 970-979, 2004.
97. Armstrong, R.D.; Hamnett, A.; Christensen, P.; Read, D.C.; Johnson, B.W.; Impedance characteristics of conducting polythiophene films. *J. Electroanal. Chem.* 364: 103-109, 1994.
98. Varela, H; Malta, M.; Torresi, R. M.; Técnicas *in situ* de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. *Quím. Nova*, 23:(5) 664-679, 2000.
99. Sauerbrey, G.; Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.*, 55: 206-222, 1959.
100. Rocha, F. R. P.; Teixeira, L. S. G.; Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. *Quím. Nova* 27:(5) 807-812, 2004.
101. Kodel, K.A. Desenvolvimento e caracterização de cintiladores cerâmicos de tungstato de cádmio. Dissertação de mestrado, Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2006.
102. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 7<sup>a</sup> Ed., 2007.
103. Canevarolo, S.V.; Técnicas de caracterização de polímeros, São Paulo, Artiliber, 2003.

104. Pellicia. D.; Bukreeva, I.; Giannini, C.; Caro, L. De; Cedola, A.; Scarinci, F.; Lagomarsino, S.; Advancements in X-ray waveguides and their applications in coherent diffraction imaging. *Radiation Physics and Chemistry*. 78: 42–45, 2009.
105. Brown, H.C.; Braude, E.A.; Nachod, F.C.; Determination of Organic Structures by Physical Methods, Academic Press, New York, 1955.
106. Gross, K.C.; Seybold, P.G. Substituent Effects on the Physical Properties and  $pK_a$  of Aniline. *Int J of Quant Chem*, 80: 1107–1115, 2000.
107. Kang, E.T.; Neoh, K.G.; TAn, K.L.; Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci.*, 23:(2) 277-324, 1998.
108. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morril, T.C.; Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5<sup>a</sup>ed., J. Wiley & Sons, New York, 1991.