



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA



**ELETRODOS DE GRAFITE MODIFICADOS COM
POLITIRAMINA: PREPARAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE
METAIS PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Cláudio Márcio de Castro

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós Graduação em
Química no Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia
como parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de Mestre em
Química, Área de concentração:
Química.

Uberlândia

2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA



**ELETRODOS DE GRAFITE MODIFICADOS COM
POLITIRAMINA: PREPARAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE
METAIS PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Cláudio Márcio de Castro

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós Graduação em
Química no Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia
como parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de Mestre em
Química, Área de concentração:
Química.

Orientador:
Prof. João Marcos Madurro

Co-orientadora:
Profa. Ana Graci Brito-Madurro

Uberlândia

2007

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C355e Castro, Cláudio Marcio de, 1980-
Eletrodos de grafite modificados com politiramina :
preparação e incorporação de metais para geração de
hidrogênio / Cláudio Marcio de Castro. - 2007.

69 f. : il.

Orientador: João Marcos Madurro.
Co-Orientadora: Ana Graci Brito-Madurro.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Polímeros condutores - Teses. I.
Madurro, João Marcos. II. Brito-Madurro, Ana Graci. III.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Elaborado pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): CLÁUDIO MÁRCIO DE CASTRO

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5052402

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Eletrodos de grafite modificados com politiramina: preparação e incorporação de metais para geração de hidrogênio”

ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO MARCOS MADURRO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na Sala 1G 145 no Campus Santa Mônica no dia 06 de julho de 2007, às 15 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

Prof. Dr. João Marcos Madurro
(Instituto de Química / UFU)

Prof. Dr. José Ricardo Romero
(USP/Ribeirão Preto)

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras
(Instituto de Química / UFU)

ASSINATURA:

Uberlândia, 06 de julho de 2007.

DEDICATÓRIA

AS MEUS PAIS DITINHO E ESMERALDA,

por sempre acreditarem em meus objetivos depositando confiança e incentivo. Por serem diretamente responsáveis pelo que hoje sou e conquistei. Por darem-me amor e dignidade, por serem amigos, perseverantes, companheiros, batalhadores e exemplos de honestidade, humildade e bom caráter. A eles dedico este trabalho, por serem o motivo maior do meu viver e pelo exemplo de vida a ser seguido.
Estarei realizado se eu conseguir ser para meus futuros filhos metade do que eles são pra mim!

DEDICATÓRIA

ÀS MINHAS IRMÃS IARA E GISELE,

por estarem me apoioando sempre nos momentos difíceis e por confiarem em mim.

A eles também dedico este trabalho, em sinal do amor e carinho que nos une.

DEDICATÓRIA

À MINHA NAMORADA FRANCINI,

por partilhar, com muito companheirismo, esta etapa de minha vida, acreditando
em mim, por apoiar e dedicar atenção, carinho e amor, de forma incondicional,
dedico e agradeço de coração

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À Deus,

por sempre abençoar a mim e a minha família. Por conceder-me força e coragem
e permitir que eu viva com grande felicidade na companhia dos meus familiares e
amigos.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

AOS MEUS ORIENTADORES PROF. Dr. **JOÃO MARCOS MADURRO** e
PROFa. Dra. **ANA GRACI BRITO-MADURRO**,

agradeço por me acolherem nesse grupo de pesquisa com amizade, sinceridade, humanidade e seriedade; por terem sempre me impulsionado para realização de atividades que me fizeram amadurecer como pessoa e como profissional; pela liberdade de diálogo e pela paciência comigo, sempre me recebendo em qualquer lugar que fosse com grande solicitude e educação. A transparência e cientificismo são características as quais sempre tomarei como exemplo para o meu crescimento profissional e pessoal. Meu respeito e agradecimento pelos professores, pesquisadores e pessoas especiais que são!

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

AOS PROFESSORES,

Welington de Oliveira Cruz, Sebastião de Paula Eiras, Yaico Albuquerque, Eduardo Richter, Hélder Eterno da Silveira, Carlos Alberto, Antônio Eduardo da Hora Machado, pela ajuda, amizade e incentivo dedicados.

AOS AMIGOS DE GRADUAÇÃO,

Juliano, Roberta, Augusta, Sabrina, Daniela, Lucas, André, Vinícius, Aline, Lidiane e Fernanda, pela amizade e apoio mútuo durante todo o período de formação.

AOS AMIGOS DE LABORATÓRIO,

Lucas, Daniela, Sabrina, Diego, Érika, Tatiana e André, pela amizade e discussões como troca de experiências.

Ao Rodrigo, pelas contribuições ao meu trabalho através de sua experiência e por nossas conversas que me fizeram crescer pessoalmente.

À COORDENADORA DO CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO,

Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho, pelas orientações e ensinamentos pessoais e acadêmicos oferecidos incondicionalmente.

À SECRETARIA DA GRADUAÇÃO E PÓS-GRADUAÇÃO,

Marina de Castro Domingues Biage (pós-graduação), Marilda Nunes Melo Silva e Ricardo Vieira Nascimento (IQUFU), Leopoldina Divina Cabral (graduação) pelo exemplo de profissionalismo e amizade, pela paciência e simpatia oferecidos.

Ao **Instituto de Química** e seus professores, pelas condições oferecidas para a realização deste trabalho, na pessoa do seu Diretor **Prof. Dr. Manoel Gonzales**.

Ao professor da Faculdade de Engenharia mecânica, **Prof. Ms. Rafael Ariza Gonçalves**, pela amizade oferecida e pela análises de Microscopia Eletrônica de Varredura realizadas. Por várias vezes me atendeu em seu horário de almoço ou até mesmo a noite sempre com a melhor educação. A sua honestidade e integridade serão sempre exemplos em minha vida. Meu especial agradecimento.

À **CAPES** pelo apoio financeiro durante a realização deste curso de mestrado.

Aos meus parentes e amigos, que direta ou indiretamente contribuíram e participaram deste trabalho. Meu muito obrigado.

“EU HOJE JOGUEI TANTA COISA FORA...”

(Carlos Drummond de Andrade)

*Não importa onde você parou...
em que momento da vida você cansou...
o que importa é que sempre é possível
e necessário "recomeçar".*

*Recomeçar
é da uma nova chance a si mesmo...
é renovar as esperanças na vida
e o mais importante...
acreditar em você de novo.*

*Sofreu muito nesse período?
foi aprendizado...
Chorou muito?
foi limpeza da alma...
Ficou com raiva das pessoas?
foi para perdoá-las um dia...
Sentiu-se só por diversas vezes?
é por que fechaste a porta
até para os anjos...
Acreditou que tudo estava perdido?
era o indício da tua melhora...
Pois ... agora é hora de reiniciar...
de pensar na luz...
de encontrar prazer
nas coisas simples de novo.
Que tal um novo emprego?
Uma nova profissão?
Um corte de cabelo arrojado... diferente?
Um novo curso...
ou aquele velho desejo
de aprender a pintar... desenhar...
dominar o computador...*

*qualquer outra coisa...
Olha quanto desafio...
quanta coisa nova
nesse mundo de meu Deus te esperando.
Está se sentindo sozinho?
besteira...
tem tanta gente que você afastou
com o seu período de isolamento...
tem tanta gente esperando
apenas um sorriso teu
para "chegar" perto de você.
Quando nos trancamos na tristeza...
nem nós mesmos nos suportamos...
ficamos horríveis...
o mal humor vai comendo
nosso fígado... até a boca fica amarga.
Recomeçar...
hoje é um bom dia
para começar
novos desafios.
Onde você quer chegar?
ir alto...
sonhe alto...
queira o melhor do melhor...
queira coisas boas para a vida...
pensando assim trazemos
prá nós aquilo que desejamos...
se pensamos pequeno...
coisas pequenas teremos...
se desejarmos fortemente
o melhor e principalmente
lutarmos pelo melhor...
o melhor vai se instalar
na nossa vida.*

*É hoje o dia da faxina mental...
joga fora tudo
que te prende ao passado...
ao mundinho de coisas tristes...

fotos...
peças de roupa...
papel de bala...
ingressos de cinema...
bilhetes de viagens...
e toda aquela tranqueira
que guardamos
quando nos julgamos apaixonados...
jogue tudo fora...
mas principalmente...
esvazie seu coração...
fique pronto para a vida...
para um novo amor...
*Lembre-se somos apaixonáveis...
somos sempre capazes
de amar muitas
e muitas vezes...
afinal de contas...*
*Nós somos o "Amor"...**

LISTA DE ABREVIATURAS

- Osol** – Espécie na forma oxidada presente no corpo da solução
- Osup** – Espécie na forma oxida presente na região da superfície do eletrodo
- O'ads** – Espécie na forma oxidada adsorvida na superfície do eletrodo
- R'ads** – Espécie na forma reduzida adsorvida na superfície do eletrodo
- R'ads** – Espécie na forma reduzida adsorvida na superfície do eletrodo
- O'** – Espécie na forma oxida presente no interior do polímero e que sofre possíveis reações químicas redox
- R'** - Espécie na forma reduzida presente no interior do polímero e que sofre possíveis reações químicas redox
- Rsup** – Espécie na forma reduzida presente na região da superfície do eletrodo
- Rsol** – Espécie na forma reduzida presente no corpo da solução
- HOMO** – Highest occupied molecular orbital
- LUMO** – Lowest unoccupied molecular orbital
- HEC** – Hidrogenação eletrocatalítica
- HC** – Hidrogenação catalítica
- REH** – Reação de evolução de hidrogênio
- DE** – Dimerização eletroquímica
- HED** - Hidrogenação eletroquímica direta
- ECS** - Eletrodo de calomelano saturado
- UV** – Ultra-Violeta
- MEV** – Microscopia eletrônica de varredura
- MFA** – Microscopia de força atômica
- AR** – Agente redutor
- M** – Metal
- MAO** – Monoamino-oxidase

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	18
ÍNDICE DE TABELAS	20
RESUMO	21
ABSTRACT	22
1. <i>Considerações iniciais</i>	23
1.1. <i>Tipos de polímeros condutores</i>	24
1.1.1. <i>Compósitos poliméricos condutores</i>	24
1.1.2. <i>Condutores poliméricos organometálicos</i>	24
1.1.3. <i>Complexos poliméricos de transferência de carga</i>	25
1.1.4. <i>Polímeros intrinsecamente condutores</i>	25
1.2. <i>Processos gerais na superfície do eletrodo</i>	26
1.3. <i>Mecanismo de condução de polímeros intrinsecamente condutores</i>	27
1.4. <i>Eletrocatalise</i>	30
1.4.1. <i>Aspectos básicos de deposição eletroquímica e química</i>	31
1.5. <i>Aplicações dos eletrodos modificados com metais incorporados</i>	33
1.6. <i>A presença de tiramina no organismo</i>	35
1.7. <i>A escolha do monômero de trabalho</i>	36
2. <i>Objetivos</i>	38
2.1 <i>Objetivos Gerais</i>	38
2.2 <i>Objetivos específicos</i>	38
3. <i>Parte Experimental</i>	38
3.1 <i>Materiais</i>	38
3.2 <i>Reagentes</i>	44
3.3 <i>Procedimento experimental</i>	44
3.3.1 <i>Limpeza de vidrarias e condicionamento dos eletrodos</i>	44
3.3.2 <i>Formação de poli(tiramina)</i>	44
3.3.3 <i>Incorporação dos íons NiF_6^{2-} e $PtCl_4^{2-}$ ao eletrodo modificado</i>	44
3.3.4 <i>Geração de hidrogênio com os eletrodos modificados/metal</i>	45
4 <i>Resultados e discussão</i>	45
4.1 <i>Análises espectroscópicas de Ultra-Violeta</i>	45
4.2 <i>Medidas voltamétricas</i>	46
4.3 <i>Estudos de eletropolimerização de tiramina</i>	47
4.4 <i>Estudo da faixa de pH</i>	48

4.5	<i>Análise de superfície dos eletrodos com poli(tiramina)</i>	52
4.6	<i>Análise de espectroscopia de impedância dos filmes formados</i>	53
4.7	<i>Incorporação de níquel e platina sobre o eletrodo modificado</i>	55
4.8	<i>Análise morfológica dos eletrodos modificados com metal incorporado</i>	60
5	<i>Considerações finais</i>	62
6	<i>Perspectivas futuras</i>	62
7	<i>Referências Bibliográficas</i>	63
8	<i>Resultado obtido com esse trabalho</i>	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Caminho geral de uma reação de eletrodo.....	26
Figura 2. Representação do processo de oxidação e redução de espécies na solução.	28
Figura 3. Oxidação eletroquímica do poli(tiofeno).....	29
Figura 4. Mecanismo de redução eletroquímica para um íon metálico solvatado.	31
Figura 5. Competição entre os possíveis produtos em um sistema de hidrogenação eletrocatalítica.....	34
Figura 6. Estrutura da tirosina.....	35
Figura 7. Estrutura de tiramina.....	36
Figura 8. Célula eletroquímica de vidro de três compartimentos.....	39
Figura 9. Eletrodo de trabalho de disco de grafite.	40
Figura 10. Eletrodo de referência de calomelano saturado.....	40
Figura 11. Eletrodo auxiliar de placa de platina.	41
Figura 12. Potenciómetro/galvanostato CH Instruments modelo 620C.	41
Figura 13. Potenciómetro/galvanostato PAR modelo 273A.	42
Figura 14. Microscópio eletrônico de varredura LEO modelo 940A, marca ZEISS.	42
Figura 15. Interferômetro a laser 3D modelo microfocus expert, marca UBM.....	43
Figura 16. Microscópio de força atômica nanoscope IIIa, Digital Instruments.	43
Figura 17. Espectros de absorção no UV de solução de tiramina em pH 1,0, pH 10,0 e pH 12,0.	44
Figura 18. Voltametria cíclica em solução aquosa do par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} de eletrodos de grafite.....	47
Figura 19. Voltametria cíclica de tiramina em solução de $HClO_4$	47
Figura 20. Efeito do pH no comportamento eletroquímico de tiramina em eletrodo de grafite..	48
Figura 21. Voltamograma cíclico de tiramina em diferentes soluções alcalinas.....	49
Figura 22. Voltamograma cíclico de poli(tiramina) em $HClO_4$ e pH ajustado com $NaOH$	50
Figura 23. Voltamogramas cíclicos em solução padrão de Fe^{2+}/Fe^{3+} de eletrodo de grafite modificado com Poli(tiramina) em diferentes valores de pH.....	50
Figura 24. Voltamogramas cíclicos de eletropolimerização de tiramina a partir de solução de pH 1,0 e pH 12,0	51

Figura 25. MEV de eletrodo de grafite limpo e modificado com poli(tiramina) depositada a partir de solução de diferentes valores de pH.....	52
Figura 26. Interferometria de poli(tiramina) depositada sobre grafite em solução de pH 1,0 e pH 12,0.....	53
Figura 27. Diagrama de Nyquist (Z'' vs. Z') em eletrodos de grafite com poli(tiramina) preparada a pH 1,0 e pH 12,0.....	54
Figura 28. Seqüência de incorporação de níquel sobre eletrodo modificado com poli(tiramina) depositada em pH 1,0.....	55
Figura 29. Voltamogramas de geração de hidrogênio para o compósito poli(tiramina) (pH 1,0)/níquel.....	56
Figura 30. Seqüência de incorporação de níquel sobre eletrodo modificado com poli(tiramina) depositada em pH 12,0.....	56
Figura 31. Voltamogramas de geração de hidrogênio para o compósito poli(tiramina) (pH 12,0)/níquel	57
Figura 32. Seqüência de incorporação de platina sobre eletrodo modificado com poli(tiramina) depositada em pH 1,0.....	57
Figura 33. Voltamogramas de geração de hidrogênio para o compósito poli(tiramina) (pH 1,0)/platina	58
Figura 34. Seqüência de incorporação de platina sobre eletrodo modificado com poli(tiramina) depositada em pH 12,0.....	58
Figura 35. Voltamogramas de geração de hidrogênio para o compósito poli(tiramina) (pH 12,0)/platina	59
Figura 36. Imagens de MFA de eletrodo de grafite modificados com poli(tiramina) a pH 1,0 e pH 12,0, sem níquel e com níquel.....	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos agentes redutores	32
Tabela 2. Comparação nas deposições química e eletroquímica.....	32
Tabela 3. Valores de comprimento de onda de espectro de Ultra-violeta de tiramina em diferentes valores de pH.....	46
Tabela 4. Massa de metal depositada e densidade de corrente para geração de hidrogênio dos eletrodos modificados.....	60

RESUMO

Polímeros eletroquimicamente depositados sobre superfícies condutoras estão sendo alvos de extensos estudos nos últimos anos, devido às suas diversas aplicações, tais como em catálise, sensores, materiais eletrocrônicos, etc.

Este trabalho reporta o estudo eletroquímico e morfológico de eletropolimerização de tiramina sobre eletrodos de grafite sob diversas condições reacionais. Análises em solução redox de ferrocianeto/ferricianeto de potássio indicaram um aumento na transferência de elétrons para filmes depositados em meio ácido. Análise de interferometria apresentou filmes com espessura por volta de 2 µm de espessura.

Com os resultados da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível observar uma alta resistência à transferência de elétrons para eletrodos modificados a partir de soluções alcalinas. Microscopia eletrônica de varredura com esses eletrodos modificados apresentou superfície recoberta com uma fina camada de filme, sugerindo crescimento autolimitado.

Estudos de incorporação de níquel ou platina foram realizados com os eletrodos modificados, através de imersão dos mesmos em solução dos íons complexos de interesse para a troca iônica, seguido de redução eletroquímica até valência zero. Análises da atividade eletrocatalítica dos eletrodos modificados com metal incorporado foram realizadas através de reações de geração de hidrogênio.

A quantidade de metal incorporado bem como a reação de geração de hidrogênio foi mais eficiente para eletrodos modificados com filmes depositados a partir de soluções ácidas.

Palavras-chave: eletrodos modificados; poli(tiramina); eletropolimerização; geração de hidrogênio.

ABSTRACT

This work reports modification of the surface of graphite electrodes by electrochemical polymerization of tyramine. These modified electrodes were used to nickel or platinum incorporation and hydrogen evolution. Tyramine electrooxidation, in acid and basic media, yielded polymeric films onto graphite surface. In ferrocyanide/ferricyanide solution, the electrodes modified in acid medium showed higher electron transfer efficiency.

Impedance studies indicated higher charge transfer resistance to electrodes modified with Ptyr prepared in basic pH. Scanning electron microscopy showed that the formed films present different morphology for the several pH values studied. Interferometry and scanning electron microscopy analysis showed higher coverage to films formed in acid medium. Polymers produced in more alkaline medium present growth self-limited.

Nickel or platinum was incorporated in the films through immersion of the modified electrodes in solution of potassium hexafluoroniobate and potassium tetrachloroplatinate, followed of electrochemical reduction of the ion. The electrocatalytic activity of the modified electrodes with the metals incorporated was tested for hydrogen evolution reaction. The amount of nickel and platinum mass incorporated as well as the current density of hydrogen evolution reaction was higher in electrodes modified with polytyramine produced in acid medium.

Keywords: modified electrode; polytyramine; electropolymerization; hydrogen evaluation

1. Considerações iniciais

“We find that films of the semiconducting polymer, polyacetylene, show a dramatic increase in electrical conductivity when doped with controlled amounts of the halogens chlorine, bromine, or iodine, and with arsenic pentafluoride (AsF_5). The concentration dependence in combination with far-infrared transmission data suggests the occurrence of a metal-insulator transition as a function of dopant concentration...”

Esse é o primeiro parágrafo da comunicação de McDiarmid e colaboradores¹ de um estudo que simplesmente revolucionou a pesquisa em polímeros, resultando no Prêmio Nobel em Química de 2000² pelo descobrimento e desenvolvimento de polímeros condutores. Até então, 1976, filmes poliméricos eram conhecidos como isolantes térmicos e elétricos³. Mas a exposição do *trans*-poli(acetileno) na sua forma isolante a vapores dopantes teve como consequência um polímero com uma condutividade sensivelmente aumentada, nascendo, assim, uma enorme e promissora área de pesquisa em polímeros condutores. Otimizações posteriores foram realizadas até que *trans*-poli(acetileno) foi obtido com uma condutividade semelhante à da prata ou cobre ($\sigma = 10^6$ S/cm). Devido a pouca estabilidade do filme formado, estudos com diferentes monômeros começaram a ser desenvolvidos.

Diaz e colaboradores⁴ eletrodepositaram um filme de polipirrol de boa resistência mecânica, abrindo caminho para intensivas sínteses e estudos de uma nova classe de materiais, os polímeros condutores heterocíclicos e aromáticos. Em meados de 1982 foi estendida a polimerização anódica a outros monômeros heterocíclicos. Entre eles encontra-se o politiofeno, por sua estabilidade ao ar e a água, tendo aplicações em dispositivos ópticos e baterias⁵.

Em 1980 houve um primeiro grande interesse sobre a polianilina, quando Diaz e colaboradores⁶ conseguiram depositá-la sobre platina como um filme fino e, assim, algumas propriedades foram estudadas, tais como a eletroatividade e o eletrocromismo⁷. A polianilina e seus derivados são hoje em dia muito estudados, pois estes podem ser dopados por processos não redox e por possuírem diferentes estados de oxidação, como as formas esmeraldina, pernigranilina e leucoesmeraldina⁸. A polimerização de anilinas substituídas tem sido estudada com o objetivo de se ter a formação de filmes poliméricos solúveis para melhoria da processabilidade e preservação das propriedades

elétricas⁹. Entretanto a eletropolimerização de monômeros aromáticos contendo em sua estrutura ambos os grupos -NH₂ e -OH é mais recente e menos explorada¹⁰.

1.1. Tipos de polímeros condutores

Os polímeros condutores podem ser classificados em diferentes tipos baseados no mecanismo de condução que origina a condutividade elétrica para os polímeros:

- 1.1.1 Compósitos poliméricos condutores
- 1.1.2 Condutores poliméricos organometálicos
- 1.1.3 Complexos poliméricos de transferência de carga
- 1.1.4 Polímeros intrinsecamente condutores

1.1.1. Compósitos poliméricos condutores

Compósitos poliméricos condutores são misturas ou blendas de partículas condutoras e polímeros. A condutividade elétrica do composto é decidida pela fração de volume das fibras. A transição da forma isolante para a forma não isolante é geralmente observada quando a fração em volume de partícula condutora na mistura está por volta de 25%.

1.1.2. Condutores poliméricos organometálicos

Esse tipo de material condutor é obtido por adição de grupos organometálicos às moléculas do polímero. Nesses materiais o orbital d do metal pode sobrepor os orbitais da estrutura orgânica ou interagir com as camadas adjacentes do polímero ou ambos aumentando, desse modo, a deslocalização dos elétrons. Metaloftalocianinas e seus polímeros pertencem a essa classe de materiais poliméricos. Esses polímeros possuem estruturas extensivamente conjugada, sem a necessidade de dopagem oxidativa externa.

1.1.3. Complexos poliméricos de transferência de carga

Os complexos poliméricos de transferência de carga aceitadores de elétrons são adicionados ao polímero isolante. A razão para a condutividade elevada nesses complexos são ainda um tanto obscuros. É provável que em materiais poliméricos doadores, a interação do grupo acceptor promova a sobreposição do orbital, o que contribui para alterar o arranjo molecular e realçar a deslocalização dos elétrons.

1.1.4. Polímeros intrinsecamente condutores

Uma posição de destaque no avançado campo dos materiais poliméricos é certamente ocupado pelos polímeros condutores, os quais formam uma nova e fascinante classe de materiais poliméricos com interessantes propriedades eletrônicas, eletroquímicas e ópticas^{5,11}.

Uma de suas principais características é a mudança de propriedades ópticas e elétricas em função do seu estado de oxidação alterado pela aplicação de um potencial externo. Este fenômeno, denominado eletrocromismo, ocorre em alguns óxidos metálicos e em várias substâncias orgânicas e é consequência das diferentes propriedades ópticas^{12,13}. Os polímeros condutores são caracterizados por uma estrutura polimérica principal de elétrons π conjugados, com a capacidade de suportar um defeito de carga eletrônica deslocalizada. Esse defeito de carga pode ser introduzido pela remoção ou adição de elétrons, isto é, oxidação e redução respectivamente. Todo sistema de polímeros condutores permanece neutro quando as cargas da cadeia principal são compensadas pelos contra-íons do dopante. Esse processo de deslocalização da ligação dupla conjugada e obtenção da eletroneutralidade da cadeia polimérica pela adição de contra-íons é denominado dopagem, e este processo é muitas vezes o responsável pela característica condutora destes polímeros. A natureza e a extensão da dopagem têm uma forte influência sobre as propriedades ópticas e eletrônicas do polímero^{14,15}.

1.2. Processos gerais na superfície do eletrodo

A conversão eletroquímica de espécies em solução com eletrodos modificados com polímeros é um processo complexo, generalizado pela **Figura 1**:

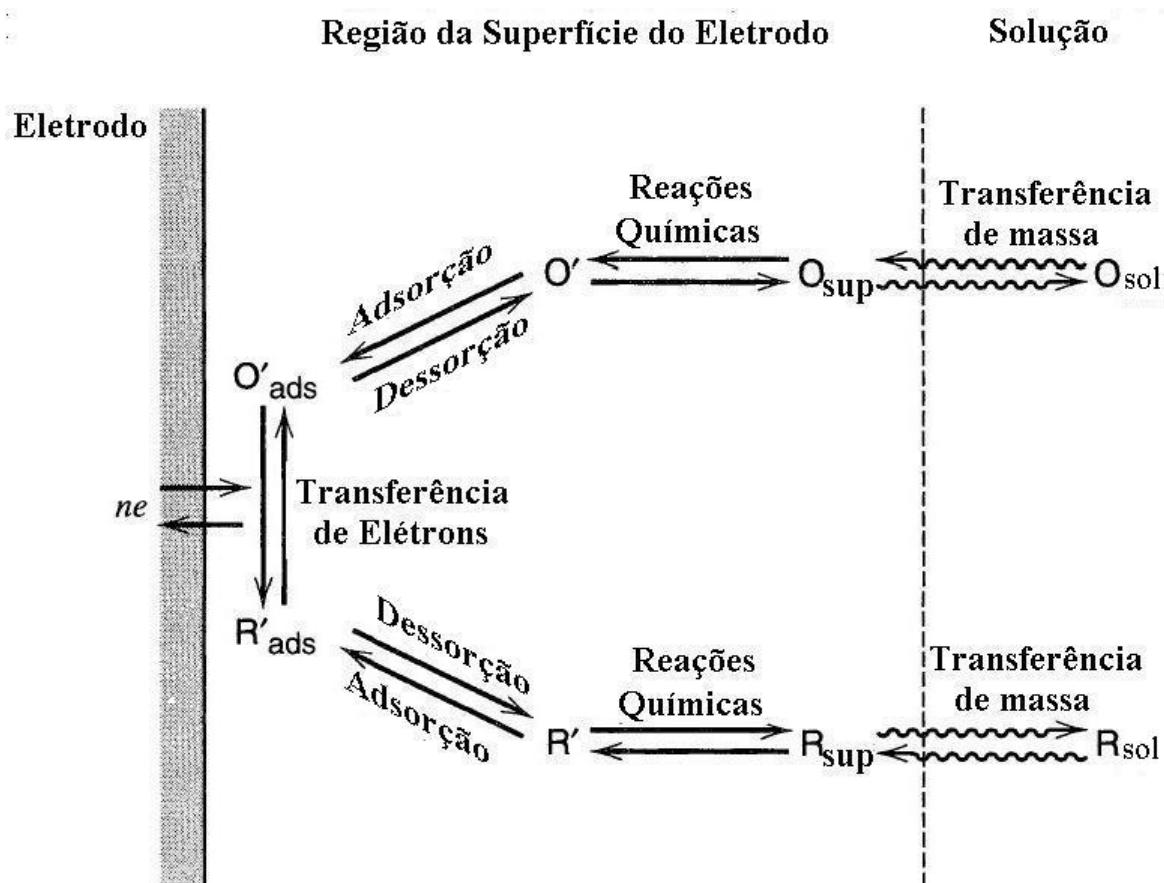


Figura 1. Caminho geral de uma reação de eletrodo¹⁶.

Em geral, as reações eletroquímicas envolvendo eletrodos modificados com polímeros são controladas por 4 processos:

- I. Transferência de massa (fluxo difusional) de espécies na solução na camada polimérica;
- II. Reações químicas redox entre as espécies que difundem pelo polímero com o material polimérico;
- III. Transferência de elétrons na superfície do eletrodo;
- IV. Transporte de carga através da malha polimérica.

Os três primeiros processos ocorrem em qualquer processo eletrocatalítico, o quarto processo é específico para eletrodos modificados com polímeros condutores. Se em um sistema onde as reações químicas e o transporte de carga excedem substancialmente a razão de transporte de massa das espécies em solução para o eletrodo, grande parte da conversão eletroquímica ocorrerá na interface polímero/solução. Esse caso se refere a um processo eletrocatalítico de difusão controlada. Nesse caso, uma oxidação (ou redução) de espécies mais rápida é esperada, resultando em um aumento de corrente anódica (ou catódica) com uma sobrevoltagem relativamente baixa. Assim, a combinação desses fatores favorece uma eficiente e reversível oxidação anódica do analito, onde poderia ser usado em detecções amperométricas com potencial de eletrodo relativamente baixo.

Em um caso oposto, onde as reações químicas redox juntamente com a condutividade elétrica do polímero são baixas para uma transferência eficiente de carga entre a região de reação e o eletrodo, a conversão eletroquímica do analito procede na interface eletrodo/polímero. Nesse caso, o deslocamento do analito da solução até a superfície do eletrodo é retardado pela camada polimérica. Esse efeito pode ocorrer em um processo não específico, onde a penetração de todas as espécies da solução é retardada na mesma intensidade, ou específico quando a penetração ocorre seletivamente dependendo do tamanho e/ou carga elétrica das espécies. Nesse último caso há um grande interesse em aplicações analíticas desses filmes denominados permeoseletivos, onde os mesmos atuam como uma espécie de filtro, impedindo a passagem de interferentes. Nesta situação, um potencial extra é necessário para que as espécies vençam a resistência oferecida pelo filme.

1.3. Mecanismo de condução de polímeros intrinsecamente condutores

Um aumento considerável da condutividade dos polímeros vem dos estados de oxidação e redução, onde nestes estados há perda ou ganho de elétrons nas estruturas dos polímeros (**Figura 2**).

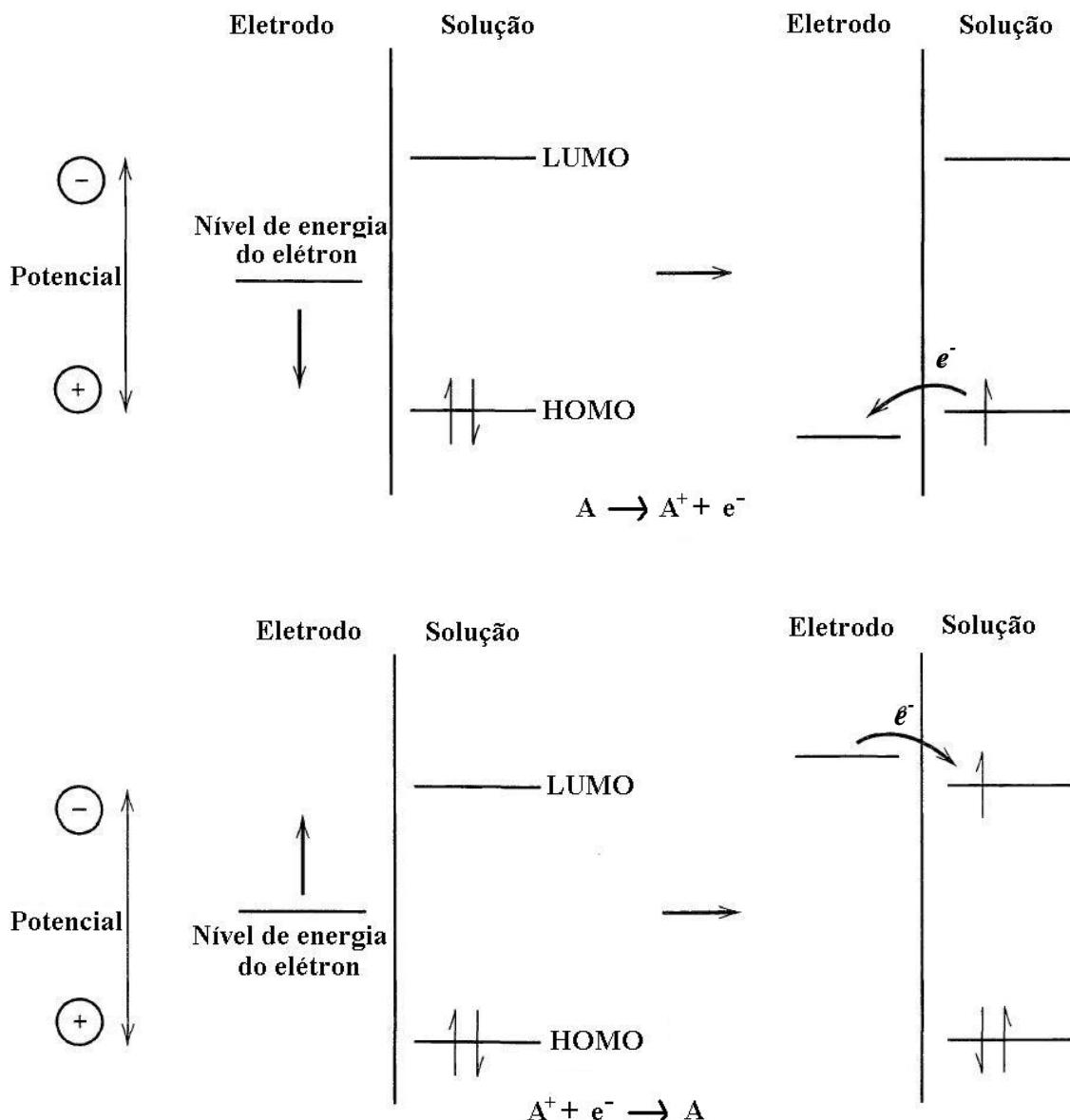


Figura 2. Representação do processo de (A) oxidação e (B) redução de espécies na solução.

Quando os polímeros estão eletricamente carregados, o contra-íon da solução eletrolítica entra na cadeia polimérica produzindo eletroneutralidade. Esses íons são freqüentemente referidos como dopantes. Entretanto, este mecanismo de dopagem não é utilizado do mesmo modo que em semicondutores, onde o elemento dopante pode ser um doador de elétrons, gerando transportadores na banda de condução (cargas negativas), ou pode ser um aceptor de elétrons, gerando buracos na banda de valência (cargas positivas). Nos polímeros condutores os transportadores de carga são gerados dentro da cadeia do polímero⁸. O modelo de condução em polímeros condutores aceito

atualmente é o que envolve a formação de pólaron e bipólaron, isto é, a formação de níveis de energia entre as bandas de condução e de valência. A figura 3 exemplifica a formação de pólaron no filme de poli(tiofeno).

Um contra-íon (neste caso, um ânion, comumente chamado de ânion dopante) estabiliza a carga no polímero, mas a sua mobilidade é, em geral, muito menor que a da vacância existente na rede polimérica. Deste modo estes polímeros são condutores verdadeiramente eletrônicos e não iônicos. A condutividade destes polímeros orgânicos oxidados é tipo-p, quando comparados com semicondutores, indicando que as espécies móveis são carregadores positivos¹⁷. A **Figura 3** exemplifica a formação de pólaron e bipólaron para o filme de poli(tiofeno).

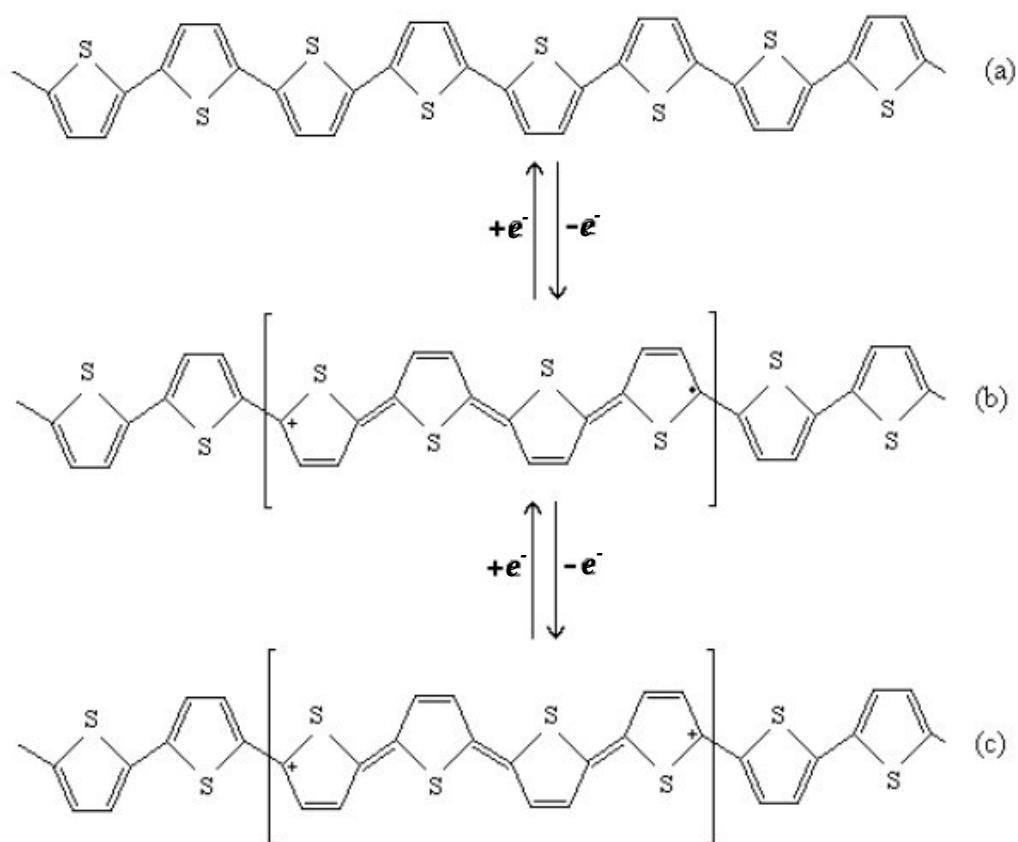


Figura 3. Oxidação eletroquímica do poli(tiofeno). (a) A cadeia neutra é oxidada pela remoção de 1 elétron; (b) o íon radical formado na etapa (a) cria um defeito estrutural e (c) ocorre uma segunda oxidação formando um bipólaron dicatiônico.

Neste modelo os pólaron e bipólaron estão livres para apresentarem movimentos ao longo da cadeia do polímero, resultando desta forma em condutividade eletrônica. Quando a concentração de pólaron aumenta, podem ocorrer interações entre

eles com uma posterior conversão de pólaron a bipólaron. Isto pode se dar por interações de cátion-radicais, um de cada pólaron, formando uma nova ligação π , que é mais estável que os dois radicais cátions separados, devido a repulsão eletrônica exibida pelas duas cargas confinadas na mesma estrutura polimérica¹⁸. Para baixos níveis de oxidação, forças coulômbicas de repulsão dos pólaron carregados positivamente previnem a combinação dos radicais que poderiam levar ao bipólaron. Quando o nível de oxidação é aumentado pelo aumento da diferença de potencial aplicado, quando da polimerização eletroquímica, a concentração de pólaron aumenta, ficando muito próximos, aumentando a chance de formarem bipólaron. Neste ponto do processo de oxidação, a condutividade aumenta acentuadamente. Isto ocorre porque as componentes do radical do pólaron se combinam formando a ligação π , e então as cargas positivas alcançam uma mobilidade muito alta dentro da cadeia.

1.4. Eletrocatalise

As reações em eletrodos são tipicamente reações heterogêneas nas quais acontece a transferência de carga entre o reagente e o eletrodo. Considerando-se, por exemplo, a oxidação de uma substância qualquer sobre um eletrodo, não é de se esperar, em princípio, que essa situação energética seja atingida espontaneamente. Isto se deve a que ambas as reações são, no geral, irreversíveis e devem ser promovidas por outros meios. Uma forma de acelerar essas reações irreversíveis é trabalhar em temperaturas elevadas. Por outro lado, quando o substrato metálico tem a capacidade de adsorver o reagente, a probabilidade de se atingir uma situação energeticamente favorável à transferência de carga, em temperaturas não muito acima da ambiente, aumenta consideravelmente, chegando a acontecer espontaneamente se as condições forem favoráveis. Os materiais que possuem esta propriedade são chamados de eletrocatalisadores e as características descritas fazem da platina um dos eletrocatalisadores mais eficientes para uma série de reações de interesse em tecnologia eletroquímica^{18,19}.

1.4.1. Aspectos básicos de deposição eletroquímica e química

O estudo da deposição química ou eletroquímica de metais preciosos e sua produção conferem um importante foco de pesquisas nas ciências dos materiais voltadas para o desenvolvimento de nano e micropartículas^{20,21}. A variação de alguns parâmetros, tais como pH ou densidade de corrente, produzem materiais com diferentes superfícies e tamanhos de partículas.

A deposição eletroquímica de metais preciosos é um método versátil de revestimento de superfície de eletrodo. Basicamente pode ser realizado por imersão do eletrodo em uma solução contendo os íons metálicos ou seus complexos para que ocorra a troca iônica com posterior redução eletroquímica dos íons metálicos, ou através de uma eletrólise simples e direta da solução aquosa contendo o íon metálico ou seu complexo via potenciometria ou amperometria. O mecanismo de redução para uma deposição eletroquímica de uma solução aquosa do sal é ilustrado na **Figura 4** e pode ser estendido a outros sistemas metálicos com ligantes coordenados.

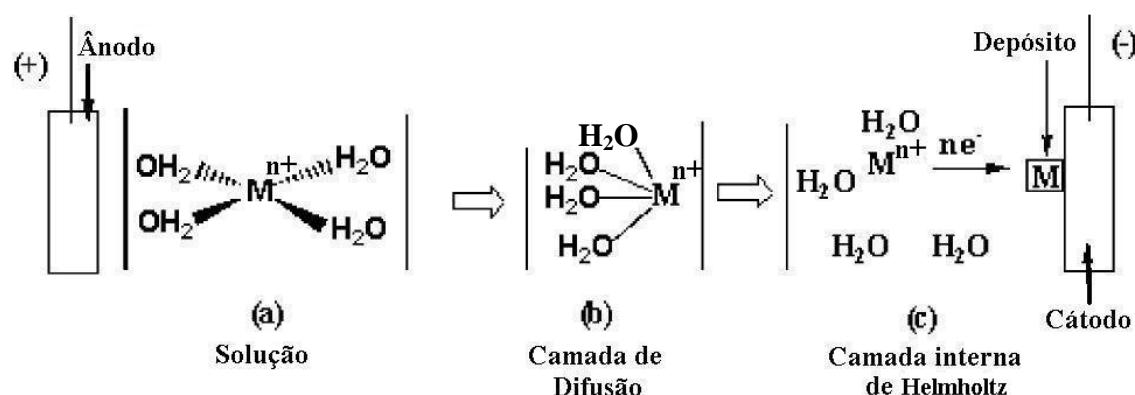


Figura 4. Mecanismo de redução eletroquímica para um íon metálico solvatado²².

O íon metálico solvatado no eletrólito chega ao cátodo por difusão através de um gradiente de concentração gerado na solução (a). O íon solvatado entra na camada de difusão localizada na interface eletrodo/solução. A força do campo gerado não é suficientemente forte para liberar o íon, ocorrendo somente um alinhamento das moléculas de água que o solvatam (b). O íon então segue em direção à superfície do cátodo. Como a força do campo da dupla camada é alta, as moléculas de água que

solvatam o íon são removidas deixando-o livre (c). Então o íon metálico é reduzido e depositado sobre o cátodo²².

A deposição química, também denominada deposição *electroless*, consiste na redução química do íon metálico ou seu complexo no substrato por agentes redutores também presentes na solução. A **Tabela 1** ilustra os principais agentes redutores usados em deposição *electroless*²³. A **Tabela 2** ilustra uma comparação da natureza das reações que ocorrem nos dois processos

Tabela 1. Propriedades dos agentes redutores

Agente redutor	Número de elétrons doados	Potencial Redox (vs. ENH) (V)
Hipofosfito de sódio	2	-1,40
Hidrazina	4	-1,16
Dimetilamino borano	6	-1,20
Dietilamino borano	6	-1,10
Boroidreto de sódio	8	-1,20

Tabela 2. Comparação nas deposições química e eletroquímica.

Propriedade	Deposição eletroquímica	Deposição química
Força diretora	Aplicação de potencial externo	Agentes redutores (AR) e a propriedade autocatálítica do metal depositado
Reação catódica	$M^{n+} + ne^- \rightarrow M$	$M^{n+} + AR \rightarrow M$
Reação anódica	$M - ne^- \rightarrow M^{n+}$	$AR - ne^- \rightarrow AR_{\text{forma oxidada}}$
Reação global	$M_{\text{ânode}} \rightarrow M_{\text{cátodo}}$	$M^{n+} + AR \rightarrow M + AR_{\text{forma oxidada}}$

Os dois métodos de deposição são bem distintos. Enquanto que na deposição eletroquímica, a reação é alimentada por uma corrente externa, na deposição química os elétrons necessários para a redução são originados a partir de um agente redutor. Além disso, as reações de oxidação e redução na deposição eletroquímica ocorrem em eletrodos separados e na deposição química ocorrem no mesmo eletrodo.

1.5. Aplicações dos eletrodos modificados com metais incorporados

A hidrogenação eletrocatalítica (HEC), como é chamada, é conhecida desde o início do século passado. Entretanto, a HEC não teve o mesmo sucesso da hidrogenação catalítica (HC), provavelmente devido à necessidade de um aparato eletroquímico, condições reacionais, fraca reatividade dos materiais eletródicos adicionada à baixa densidade de corrente necessária para a eficiência dos resultados²⁴. Na última década ocorreu uma mudança com relação ao processo eletroquímico e suas vantagens, ocorrendo o desenvolvimento de eletrodos diferenciados capazes de hidrogenar seletivamente diferentes classes de substratos orgânicos²⁵⁻³³. Outro importante avanço foi a descoberta da influência de diferentes parâmetros pertinentes ao processo eletroquímico, como eletrólito de suporte¹⁵, solvente¹⁴ e presença de surfactantes³⁴ ou gás inerte³⁵. O sucesso da HEC está associado à conjugação de dois mecanismos: o de geração de hidrogênio e o de hidrogenação catalítica. O primeiro, também chamado de reação de evolução de hidrogênio (REH)^{36,37}, está classicamente baseado na etapa de descarga elétrica primária gerando o hidrogênio atômico, que permanece na superfície do metal por adsorção química. Esta etapa é denominada reação de Volmer:



A etapa seguinte pode ser a combinação de H· adsorvido no metal, denominada reação de Tafel,



ou a reação entre um próton, um átomo adsorvido e elétron, denominada reação de Heyrovsky:



O processo de HEC estará completo após outras três etapas características para a reação de HC: adsorção do substrato na superfície do metal, hidrogenação do substrato e dessorção do produto hidrogenado da superfície do eletrodo. Como o processo de

geração de hidrogênio é eletroquímico, moléculas eletroativas (baixo potencial de redução) contendo funções orgânicas como duplas ligações conjugadas, aldeídos e nitrocompostos, podem sofrer a transferência direta de um ou mais elétrons no mesmo potencial de redução da água³⁸⁻⁴². Este processo pode proporcionar uma competição entre a HEC e reações eletroquímicas diretas, que geram ânion-radicais que podem formar dímeros (dimerização eletroquímica - DE)²⁰, hidrogenação de reagentes (hidrogenação eletroquímica direta - HED), além de outros produtos.

A otimização experimental é fundamental para o controle do produto reacional, uma vez que a reação de hidrogenação de um substrato, reação de evolução de hidrogênio molecular e, em alguns casos, a redução direta do substrato concorrem em um mesmo sistema^{40,41} (**Figura 5**).

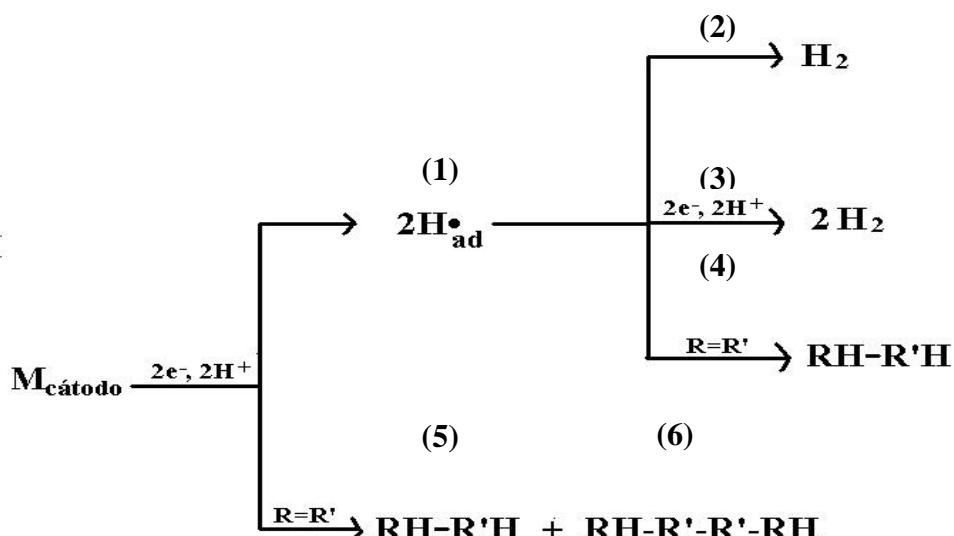


Figura 5. Competição entre os possíveis produtos em um sistema de hidrogenação eletrocatalítica.

De acordo com a figura 5 é possível observar a complexidade de um sistema para hidrogenação de compostos orgânicos, devido a competição para vários produtos. Os números 1, 2 e 3 inseridos na figura representam as etapas de Volmer, Tafel e Heyrovsky, respectivamente para a formação de um mesmo produto com rotas diferentes. Além disso, a formação desse produto compete com as rotas 4, 5 e 6 que são reações de HEC, HED (não envolvendo etapa de adsorção), e DE.

Vários fatores, tais como adsorção do reagente na superfície do cátodo (catalisador), presença de qualquer molécula na solução, atividade do hidrogênio

quimicamente adsorvido ou densidade de corrente aplicada ao sistema alteram a velocidade relativa dos processos³⁴.

1.6. A presença de tiramina no organismo

Tiramina é um neurotransmissor que contribui para o funcionamento do cérebro e vasos sanguíneos. Ela, assim como uma série de outras substâncias denominadas fenetilaminas, é produzida pelo próprio organismo a partir da tirosina (**Figura 6**).

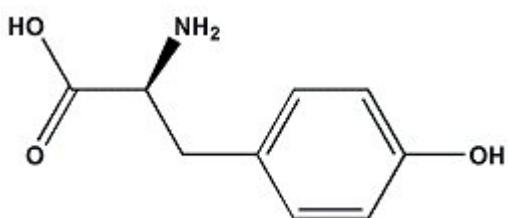


Figura 6. Estrutura da tirosina.

O cérebro funciona através de correntes elétricas que viajam para o próprio cérebro, para a medula espinhal e para os nervos periféricos. A eletricidade é gerada através de reações químicas entre as células e várias substâncias químicas. As substâncias químicas que afetam as células nervosas denominam-se neurotransmissores. Os neurotransmissores aparentemente mais importantes no processo das cefaléias são denominados aminas biogênicas, isto é, aminas que o próprio organismo gerou. Tais substâncias biogênicas parecem também estar envolvidas em processos de sono, regulação da pressão arterial e freqüência cardíaca.

A tiramina é geralmente metabolizada no organismo pelas enzimas monoaminoxidases (MAO) intestinais e hepáticas. Uma interação potencialmente perigosa é a que pode existir entre os inibidores da MAO (utilizados em medicamentos antidepressivos para o controle dos níveis de serotonina) e os alimentos ou bebidas ricos em tiramina, como queijos, pescados, vinhos, extratos fermentados, etc. Essas enzimas MAO, ao serem inibidas, dão origem a um aumento nos níveis de tiramina na corrente sanguínea. Devido a sua propriedade simpaticomimética (substâncias cujas propriedades mimetizam as de outras substâncias), a tiramina interage com outras substâncias podendo originar crises hipertensivas que, em situações limite, poderão culminar em

enxaqueca, hemorragia cerebral e coma^{43,44}. Por isso é sempre recomendado que pacientes depressivos que fazem uso de inibidores de MAO façam restrições dietéticas de alimentos ricos em tiramina, o que não é fácil e pode causar abandono do tratamento⁴⁵.

1.7. A escolha do monômero de trabalho

O monômero escolhido para os estudos é a tiramina (4-hidróxi-fenetilamina) (**Figura 7**). Essa substância foi escolhida por conter grupo –OH, na qual aumenta a solubilidade deste composto em solvente polares. Estudos prévios indicam que monômeros contendo grupamentos aromáticos ligados diretamente a oxigênio facilitam a polimerização, apresentando alta reprodutibilidade do filme obtido.

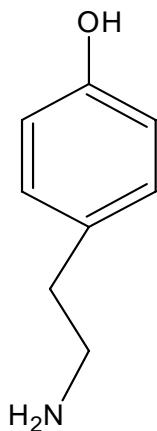


Figura 7. Estrutura de tiramina

As aplicações nos campos ambiental e industrial^{46,47} fazem com que estudos de eletropolimerização de fenol e seus derivados recebam uma grande atenção. No entanto, alguns aspectos, tais como natureza do monômero e condições reacionais⁴⁸⁻⁵¹ contribuem para que o mecanismo de sua formação ainda não esteja claro. É sabido que a eletrooxidação de fenóis produzem radicais fenóxi, na qual regem com outras moléculas de fenol originando dímeros, oligômeros e, consequentemente, a formação de filmes poliméricos⁴⁷.

Estudos com a poli(tiramina) eletrodepositada podem ser encontrados sob diversas condições experimentais e sua aplicação está focada principalmente no desenvolvimento de biossensores⁵²⁻⁵⁹. Isto porque o filme possui um grupamento amino

livre em cada monômero, resultante em uma grande quantidade de sítios ativos que são utilizados pra imobilização de biomoléculas via ligação covalente. Gooding⁶⁰⁻⁶³ e colaboradores imobilizaram biomoléculas sobre poli(tiramina) não condutora. Isso por que filmes com essas características atuam como membranas seletivamente permeáveis, filtrando interferentes e diminuindo ou até eliminando a possibilidade de falso positivo. Estudos teóricos do monômero também podem ser encontrados^{63,65}.

Até o momento não foi encontrada na literatura nenhuma publicação com estudos de incorporação de metais catalisadores sobre poli(tiramina) para aplicação em reações com compostos orgânicos.

Neste contexto a eletropolimerização de tiramina, não necessitando de nenhuma modificação química prévia do monômero, demonstra ser um material conveniente para modificação de eletrodos com posteriores aplicações em incorporação de metais com propriedades catalíticas.

2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho é a preparação de um novo eletrodo de disco de grafite modificado revestido pelo filme poli(tiramina) eletrodepositado em diferentes condições reacionais, contendo cristalitos de níquel e platina dispersos sobre a superfície e verificar sua eficiência frente a reações de evolução de hidrogênio.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Desenvolvimento do eletrodo modificado sobre grafite a partir da eletropolimerização anódica da tiramina;
- ✓ Incorporação de cristalitos de níquel e platina, por troca iônica;
- ✓ Testes dos eletrodos através de REH.

3. Parte Experimental

3.1 Materiais

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em célula eletroquímica de três compartimentos (**Figura 8**) utilizando-se como eletrodo de trabalho disco de carbono grafite de 0,297 cm² de área aparente (**Figura 9**), eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) (**Figura 10**) e eletrodo auxiliar de placa de platina de 2 cm² de área superficial (**Figura 11**) conectados a um potenciómetro CH Instruments, modelo 760 C (**Figura 12**) ou a um potenciómetro/galvanômetro PAR, modelo 273 A (**Figura 13**).

Análises de impedância foram realizadas em potenciómetro CH Instruments, modelo 760 C (**Figura 12**) e a simulação do circuito equivalente foi realizada usando o programa desse mesmo potenciómetro, versão 6.21.

As análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em microscópio LEO modelo 940A, marca ZEISS (**Figura 14**), interferometria pelo interferômetro a laser 3D modelo microfocus expert, marca UBM (**Figura 15**), além de microscopia de força atômica (MFA) pelo aparelho nanoscope IIIa, Digital Instruments (**Figura 16**).

Utilizou-se, para limpeza dos eletrodos, aparelho de ultra-som marca ULTRASSONIC, modelo 1450.

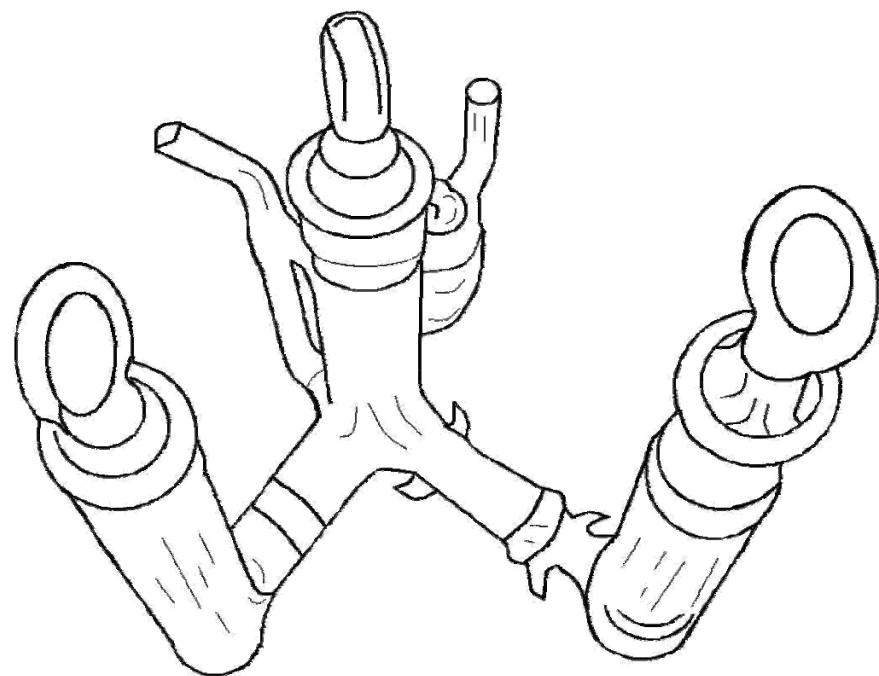


Figura 8. Célula eletroquímica de vidro de três compartimentos.

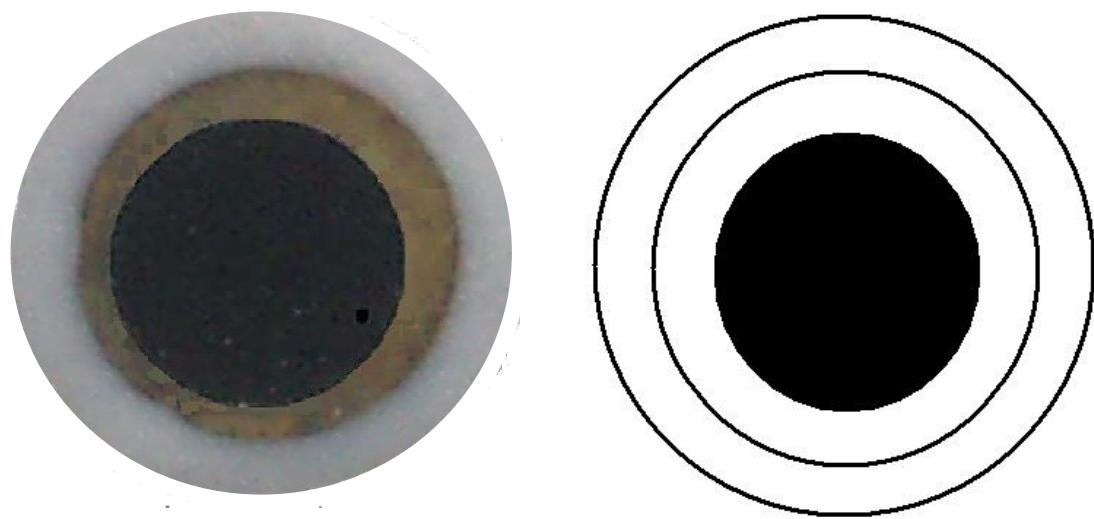


Figura 9. Eletrodo de trabalho de disco de grafite.

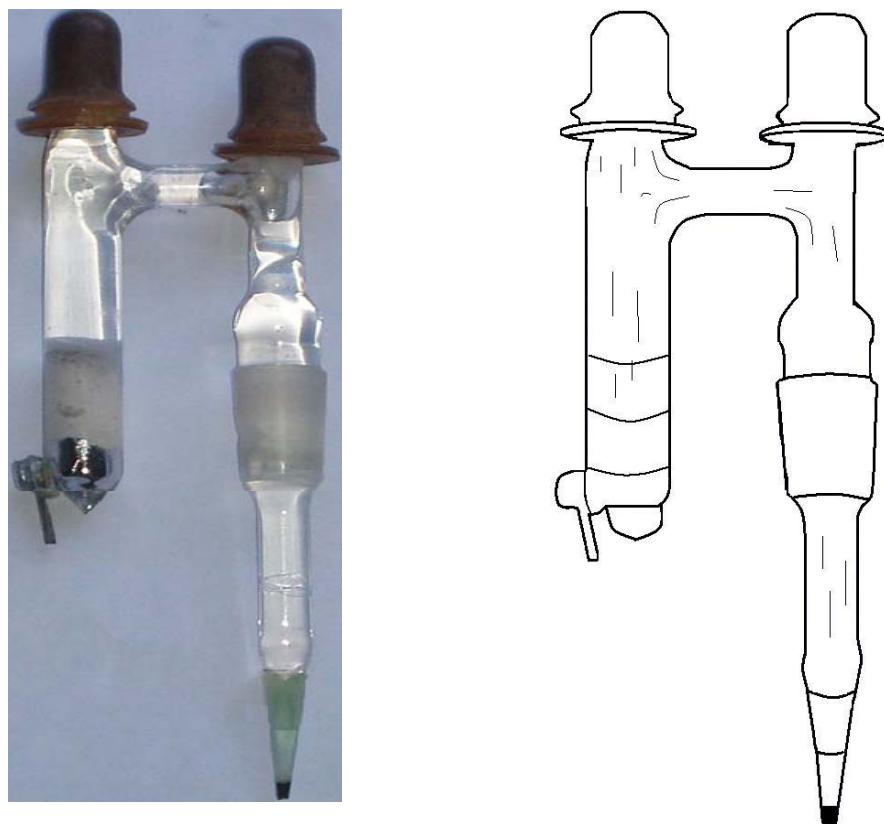


Figura 10. Eletrodo de referência de calomelano saturado.

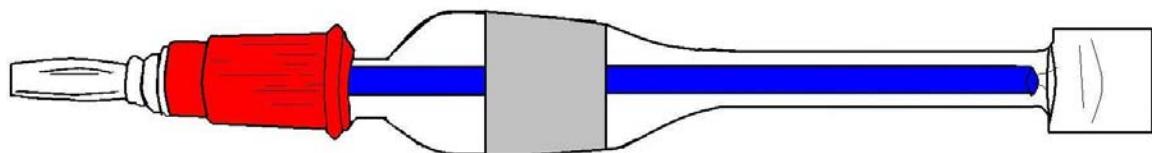


Figura 11. Eletrodo auxiliar de placa de platina.

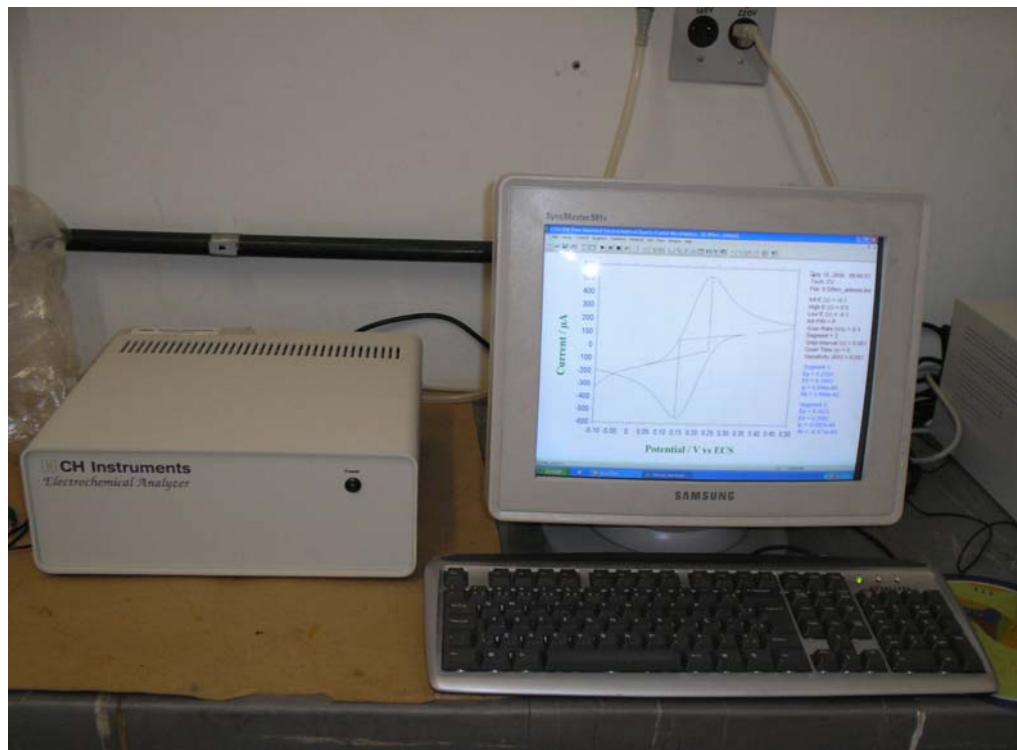


Figura 12. Potenciómetro/galvanómetro CH Instruments modelo 620C.



Figura 13. Potenciómetro/galvanostato PAR modelo 273A.



Figura 14. Microscópio eletrônico de varredura LEO modelo 940A, marca ZEISS.



Figura 15. Interferômetro a laser 3D modelo microfocus expert, marca UBM



Figura 16. Microscópio de força atômica nanoscope IIIa, Digital Instruments.