

3.2 Reagentes

Todos os reagentes químicos e solventes utilizados foram de grau analítico. Durante todo o processo de elaboração dos experimentos utilizou-se água deionizada para limpeza das vidrarias e preparo das soluções. Antes de cada experimento, foi utilizado gás nitrogênio ultra-puro para desoxigenação por 45 minutos.

3.3 Procedimento experimental

3.3.1 Limpeza de vidrarias e condicionamento dos eletrodos

A vidraria utilizada foi tratada com ácido nítrico concentrado por 24 horas e depois lavada com água deionizada. O eletrodo auxiliar de platina foi aquecido ao rubro para retirada de traços de material orgânico que pudessem estar presentes em sua superfície. Antes dos estudos de voltametria cíclica para a formação do filme, a superfície do eletrodo foi polida com lixa d'água número 600, seguido de número 1200 e por último em suspensão de alumina (marca Buehler) 0,3 μm de granulometria. O eletrodo foi lavado exaustivamente com água deionizada e submetido por 10 minutos à sonicação, para retirada de partículas de alumina restantes⁶⁸.

3.3.2 Formação de poli(tiramina)

Poli(tiramina) foi depositada a partir de solução de tiramina ($1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de HClO_4 . O pH da solução foi ajustado com solução de hidróxido 4 mol.L^{-1} . Voltametrias foram executadas em intervalo de potencial de 0,0 a +1,2 V, sem agitação da solução. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

3.3.3 Incorporação dos íons NiF_6^{2-} e PtCl_4^{2-} ao eletrodo modificado

Após a formação dos eletrodos modificados, o eletrodo de trabalho foi imerso em solução de hexafluoroniquelato de potássio ($2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ou tetracloroplatinato de potássio ($2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) por 20 minutos para a troca iônica de íons ClO_4^- por íons NiF_6^{2-} ou PtCl_4^{2-} . Após imersão, os eletrodos foram lavados cuidadosamente e transferidos para célula contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl, sendo aplicado um potencial de -

1,0 V durante 120 segundos para que ocorresse a redução dos íons até valência zero. Esse procedimento foi repetido por três vezes para todos os eletrodos produzidos. Para filmes depositados a partir de soluções alcalinas, o eletrodo foi imerso em solução de HClO_4 0,5 mol.L⁻¹ para a protonação dos grupamentos amino presentes no filme.

3.3.4 REH com os eletrodos modificados/metal

Eletrodos modificados contendo cristalitos de níquel ou platina incorporados foram conectados a uma célula eletroquímica contendo 0,1 mol.L⁻¹ de HCl e submetido a voltametria linear no intervalo de potencial de 0,0 V até -1,0 V, a velocidade de 10 mV.s⁻¹. Este procedimento foi realizado após cada redução do íon.

4 Resultados e discussão

4.1 Análises espectroscópicas de Ultra-Violeta

Tiramina foi solubilizada em solução de HClO_4 0,5 mol.L⁻¹ e com o pH ajustado com solução de hidróxido 4 mol.L⁻¹. Análises espectrofotométricas de Ultra-Violeta (UV) da solução foram realizadas e os resultados ilustrados na **Figura 17**.

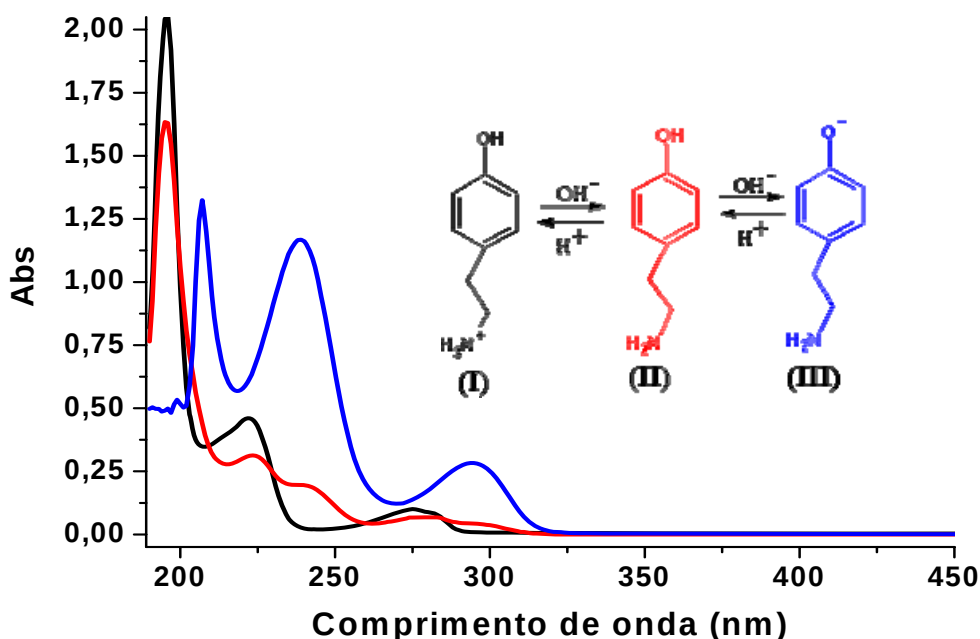


Figura 1. Espectros de absorção no UV de solução de tiramina em HClO_4 no pH 1,0 (—), pH 10,0 (—) e pH 12,0 (—). As estruturas inseridas representam estrutura de tiramina em diferentes formas com a alteração do valor de pH.

De acordo com a literatura⁶⁷, o benzeno produz três ondas de absorção em 184 nm, 204 nm e 256 nm. Essas bandas podem sofrer deslocamentos batocrômicos com a inserção de grupos alquil ou auxocrômicos (-OH, -NH₂, etc.) ou ambos. No caso de tiramina, a protonação do grupamento amino não interfere nas bandas de absorção do anel benzênico por estar isolado por um grupo etil. O deslocamento está relacionado diretamente com o grupo hidroxila. Os valores de comprimento de onda do espectro de tiramina são apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 1. Valores de comprimento de onda de espectro de Ultra-violeta de tiramina em diferentes valores de pH.

Substância	1ª banda (nm)	2ª banda (nm)	3ª banda (nm)
Benzeno	184	204	256
Tiramina (pH 1)	196	222	275
Tiramina (pH 12)	207	239	294

Com a alteração do valor de pH das soluções, ocorre a conversão do fenol (pK_a^{52} do grupo -OH é de 10,52) no ânion correspondente (representado pela estrutura III da figura 17) resultando em deslocamento batocrômico devido ao par de elétrons ligante que interage com a nuvem eletrônica do anel por ressonância⁶⁸. Espectro de tiramina em solução de pH 10 ilustra a presença de monômero nas formas protonada e não-protonada. Esse comportamento é claramente observado nos estudos eletroquímicos e influencia na morfologia dos filmes formados.

4.2 Medidas voltamétricas

Os eletrodos foram acoplados à célula eletroquímica contendo à solução aquosa contendo $K_3Fe(CN)_6$ (5×10^{-3} mol.L⁻¹)/ $K_4Fe(CN)_6$ (5×10^{-3} mol.L⁻¹) em KNO_3 ($0,1$ mol.L⁻¹) conectados ao aparelho. Foram feitas voltametrias cíclicas analisando as reações de oxi-redução do par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} . Foi utilizado como parâmetro de qualidade a diferença entre os picos de oxidação e redução deste par redox. Quando a diferença matemática entre o valor de potencial de oxidação e de redução era de, no máximo, 100 mV, o eletrodo de trabalho era considerado em condições para ser

utilizado nos estudos de polimerização. A **Figura 18** ilustra voltamograma em solução de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ para eletrodos de grafite.

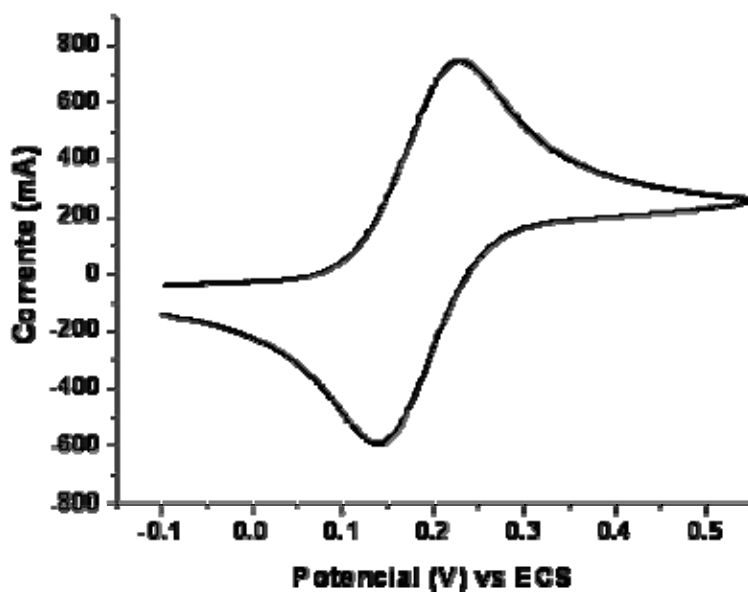


Figura 2. Voltametria cíclica em solução aquosa do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de eletrodos de grafite, 100 mV.s^{-1} antes da formação do filme.

4.3 Estudos de eletropolimerização de tiramina

A **Figura 19** ilustra a primeira e a última varredura de experimentos de eletropolimerização de tiramina em solução de pH 1.

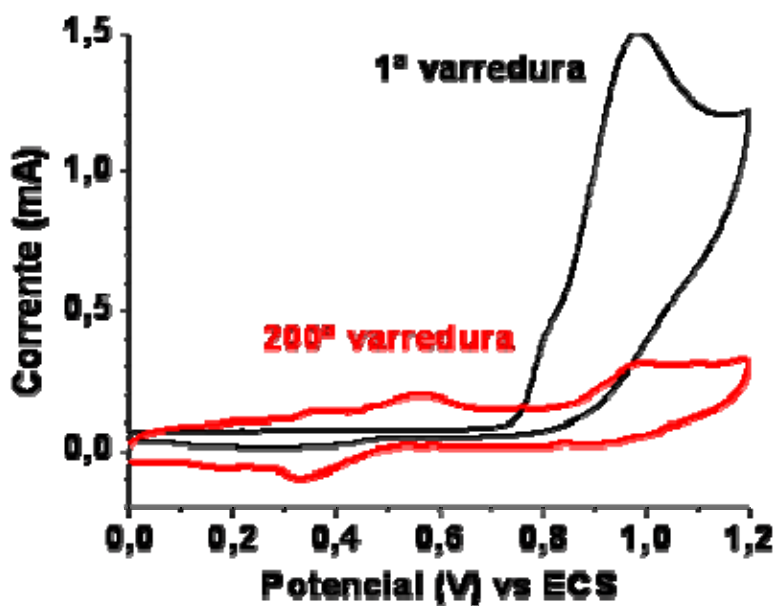


Figura 3. Voltametria cíclica de tiramina em solução de HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 50 mV.s^{-1} na faixa de $-0,7 \text{ V}$ a $+1,2 \text{ V}$.

Observa-se claramente comportamento eletroquímico do monômero e do material depositado sobre o eletrodo nas condições estudadas. Tiramina apresentou ondas de oxidação em +0,8 V e +1,0 V (vs ECS). Utilizou-se essa faixa de polymerização para determinar a faixa de potencial de formação do filme (Figura 19). Observou-se formação de ondas de oxidação (+0,35 V e +0,56 V) e redução (+0,17 V e +0,33 V) a potenciais mais catódicos correspondentes à atividade eletroquímica do material depositado sobre a superfície do grafite.

4.4 Estudo da faixa de pH

Tiramina foi eletropolimerizada a partir de soluções com diferentes faixas de pH, onde a **Figura 20** ilustra o primeiro voltamograma de cada estudo realizado afim de que se observe o comportamento eletroquímico do monômero em cada condição.

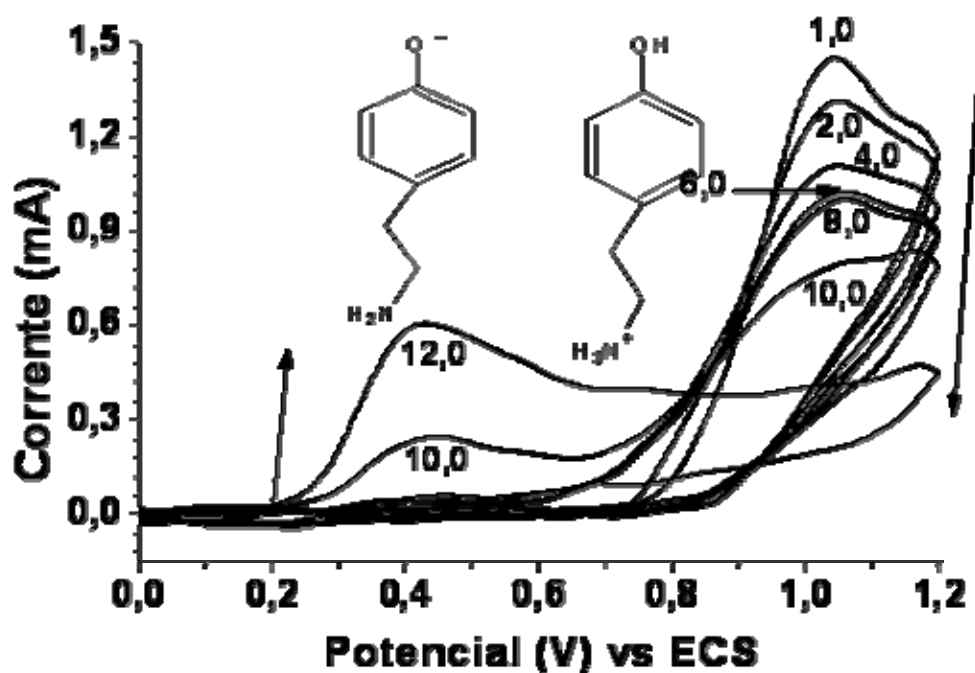


Figura 4. Efeito do pH no comportamento eletroquímico de tiramina ($1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) em eletrodo de grafite. Os números representam os valores de pH de cada curva. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

A corrente de oxidação para as curvas em torno de +1,0 V diminui gradualmente com o surgimento de onda de oxidação por volta de +0,42 V sendo observadas duas curvas de oxidação com o aumento do pH. De acordo com cada valor de pK_a apresentado anteriormente, os dois picos correspondem a oxidação de duas espécies, tiramina protonada e desprotonada, tal como em outros compostos fenólicos⁴⁷. Na forma desprotonada, há um aumento da densidade eletrônica na espécie, resultando em uma menor energia necessária para a sua oxidação. Esse comportamento é observado com maiores detalhes na **Figura 21**, onde estudo de variação de pH da solução foi realizado na faixa de pK_a do grupo hidroxila do monômero.

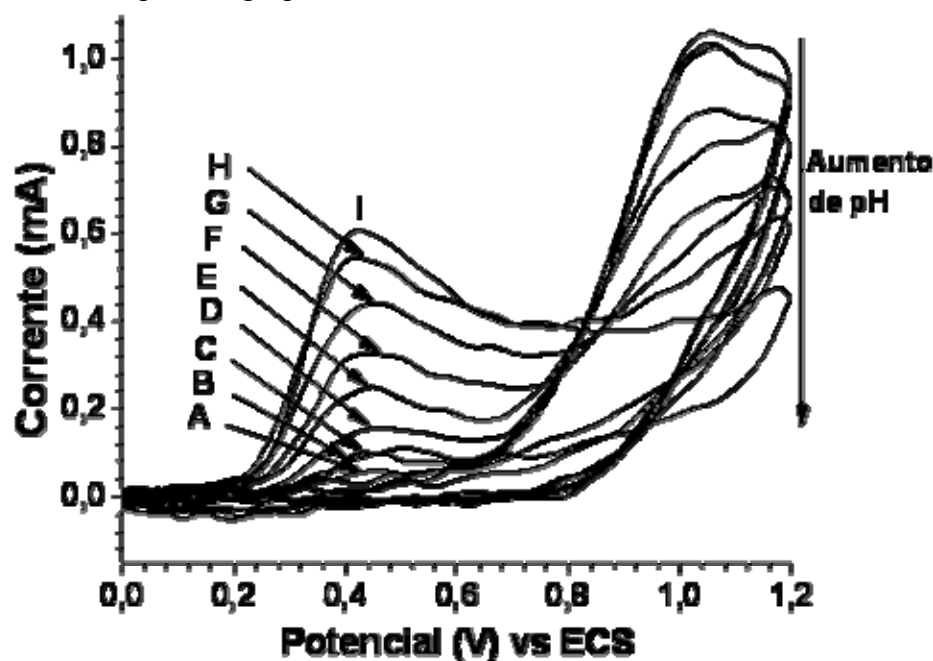


Figura 5. Voltamograma cíclico de tiramina em diferentes soluções alcalinas. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . solução de tiramina em (A) pH 8,0, (B) pH 8,5, (C) pH 9,0, (D) pH 9,5, (E) pH 10,0, (F) pH 10,5, (G) pH 11,0, (H) pH 11,5 e (I) pH 12,0.

Sabendo-se que a corrente de oxidação é proporcional à concentração da espécie oxidada, o comportamento reflete a diminuição da concentração da espécie na forma protonada e o aumento da concentração da espécie na forma desprotonada.

O comportamento eletroquímico de poli(tiramina) em solução de HClO_4 é ilustrado na **Figura 22**.

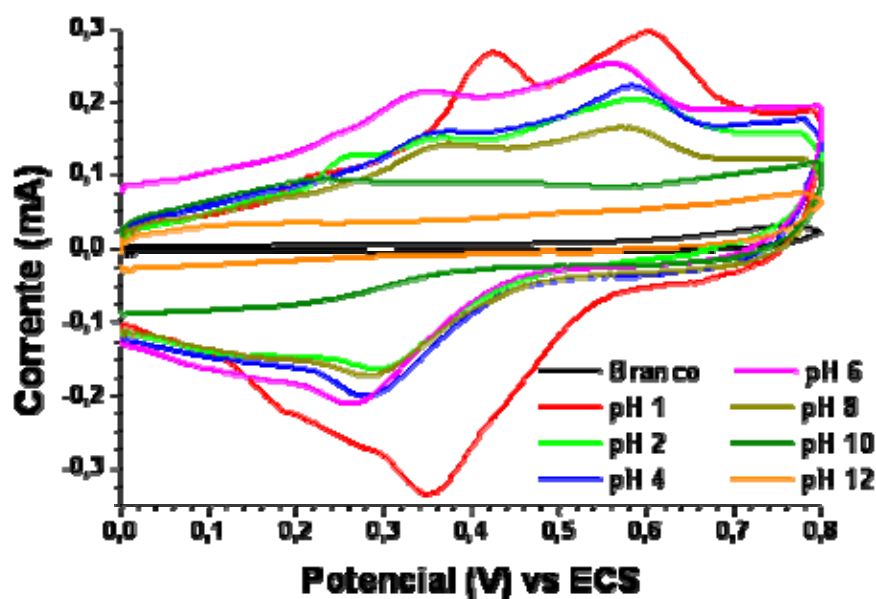


Figura 6. Voltamograma cíclico de poli(tiramina) em HClO_4 e pH ajustado com NaOH. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

De acordo com a performance eletroquímica do eletrodo modificado em solução de HClO_4 foi possível observar ondas de oxidação e redução de poli(tiramina) até pH 8,0. em meios extremamente alcalinos não foi possível observar atividade eletroquímica. Os resultados sugerem a formação de uma camada isolante nessas condições, também confirmado por monitoramento em $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Figura 23).

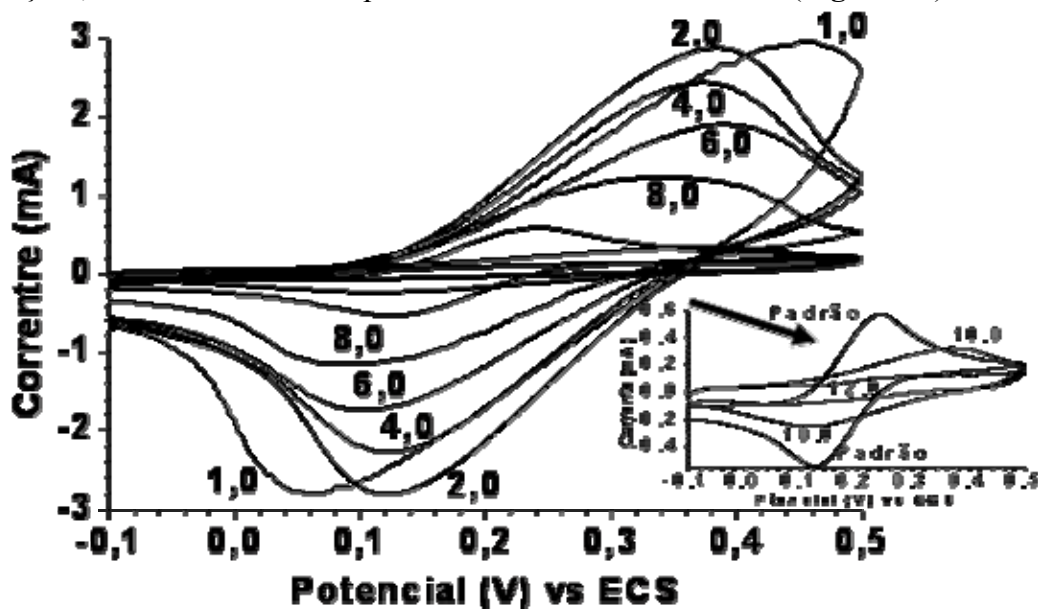


Figura 7. Voltamogramas cíclicos em solução padrão de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) de eletrodo de grafite limpo e modificado com Poli(tiramina) depositada em diferentes valores de pH (números inseridos). A figura inserida indica voltamogramas para poli(tiramina) em pH 10,0 e 12,0. Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} .

De acordo com a **Figura 23**, pode ser observado que filmes depositados em meio ácido facilitam a transferência de elétrons na interface eletrodo/solução, resultando em uma elevada quantidade de espécies oxidadas e reduzidas. A oxidação de tiramina é irreversível em toda faixa de pH estudada durante os ciclos (**Figura 24A**) a diminuição gradual da corrente de pico de oxidação do monômero é observado a +1,0 V, sugerindo consumo contínuo do monômero na superfície do eletrodo.

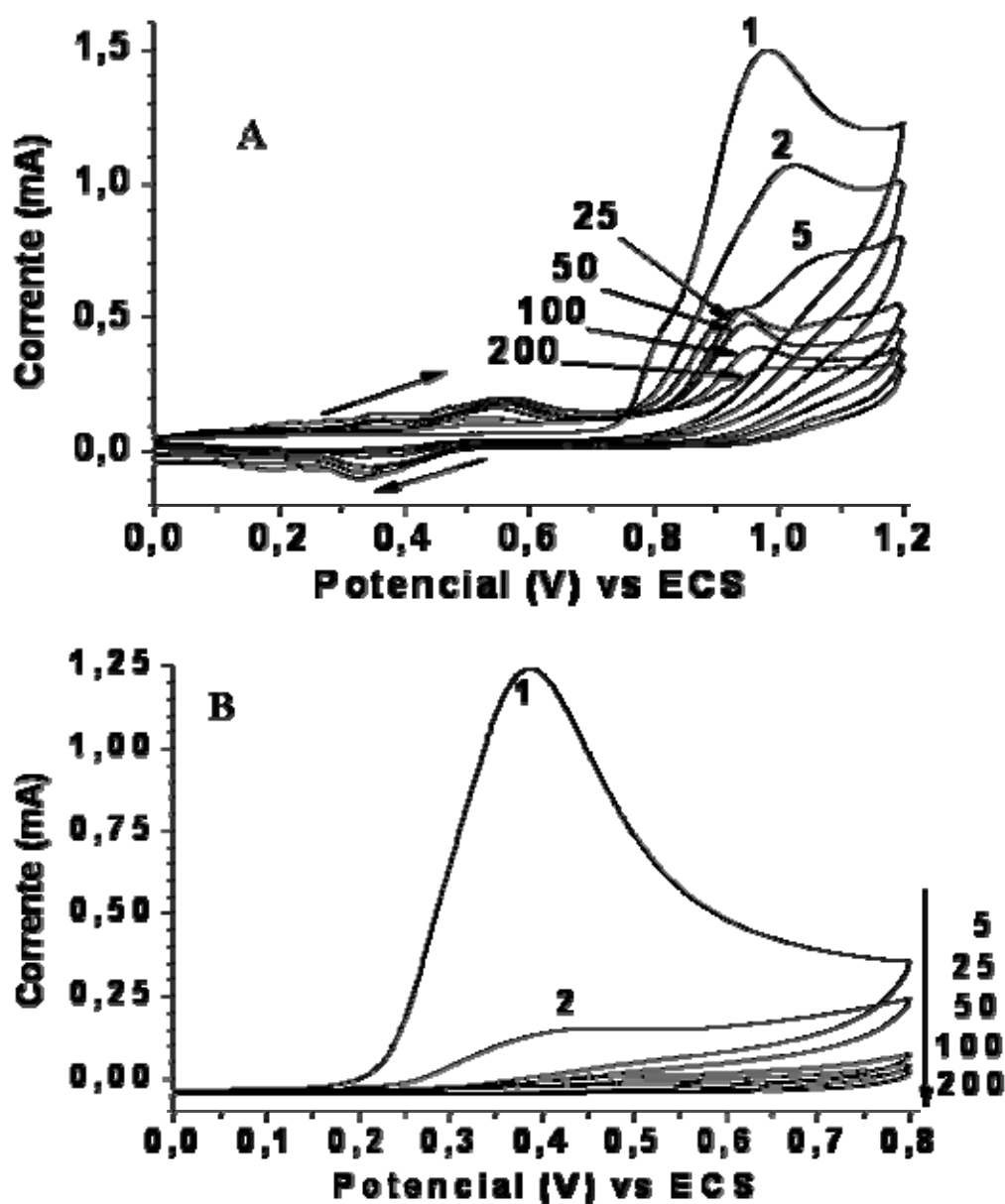


Figura 8. Voltamogramas cíclicos de $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de eletropolimerização de tiramina a partir de solução de pH 1,0 (A) e pH 12,0 (B). Velocidade de 50 mV.s^{-1} . As setas indicam crescimento do filme (A) e passivação da superfície do eletrodo (B) com o aumento do número de varreduras.

Em meio alcalino (**Figura 24B**), com o aumento do número de ciclos, a baixa

condutividade do filme de poli(tiramina) resultou na passivação da superfície do eletrodo, observado pela queda drástica da corrente de oxidação anódica nas primeiras varreduras. Após alguns ciclos, o eletrodo foi bloqueado tal que somente correntes de oxidação muito pequenas foram observadas.

4.5 Análise de superfície dos eletrodos com poli(tiramina)

Eletrodo modificado com poli(tiramina) foi analisado por MEV (**Figura 25**). Foi possível observar diferenças morfológicas do filme em cada pH estudado. Além disso, observou-se que o aspecto do filme é globular até pH 8,0 e reveste toda a superfície do eletrodo. Por outro lado, em pH 10,0 e 12,0, o revestimento não foi suficiente para preencher as cavidades devido a formação do filme isolante que impede o processo.

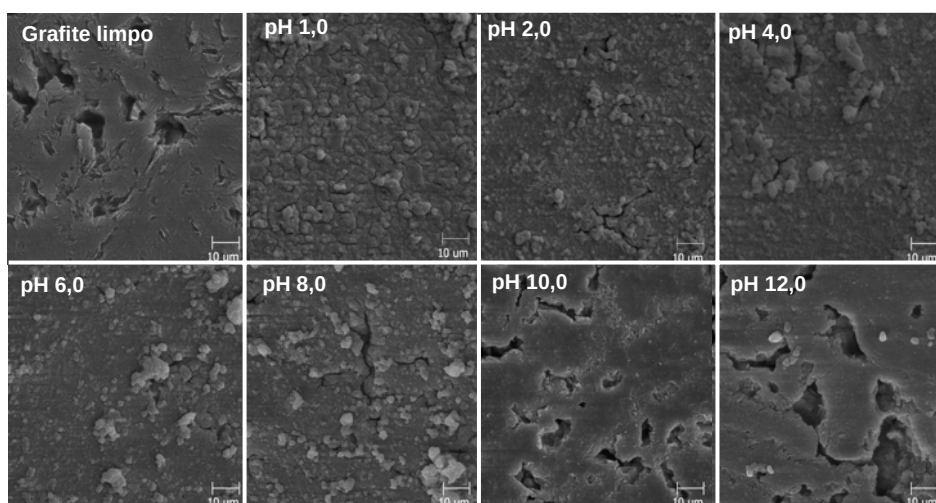


Figura 9. MEV de eletrodo de grafite limpo e modificado com poli(tiramina) depositada a partir de solução de diferentes valores de pH. A imagem foi ampliada em 1000 vezes.

A imagem obtida por interferometria (**Figura 26A e 26B**) ilustra uma menor quantidade de cavidades nos filmes poliméricos formados a partir de soluções ácidas. O resultado sugere que nesses valores de pH ocorre um maior recobrimento do eletrodo pelo filme polimérico formado em relação ao pH alcalino.

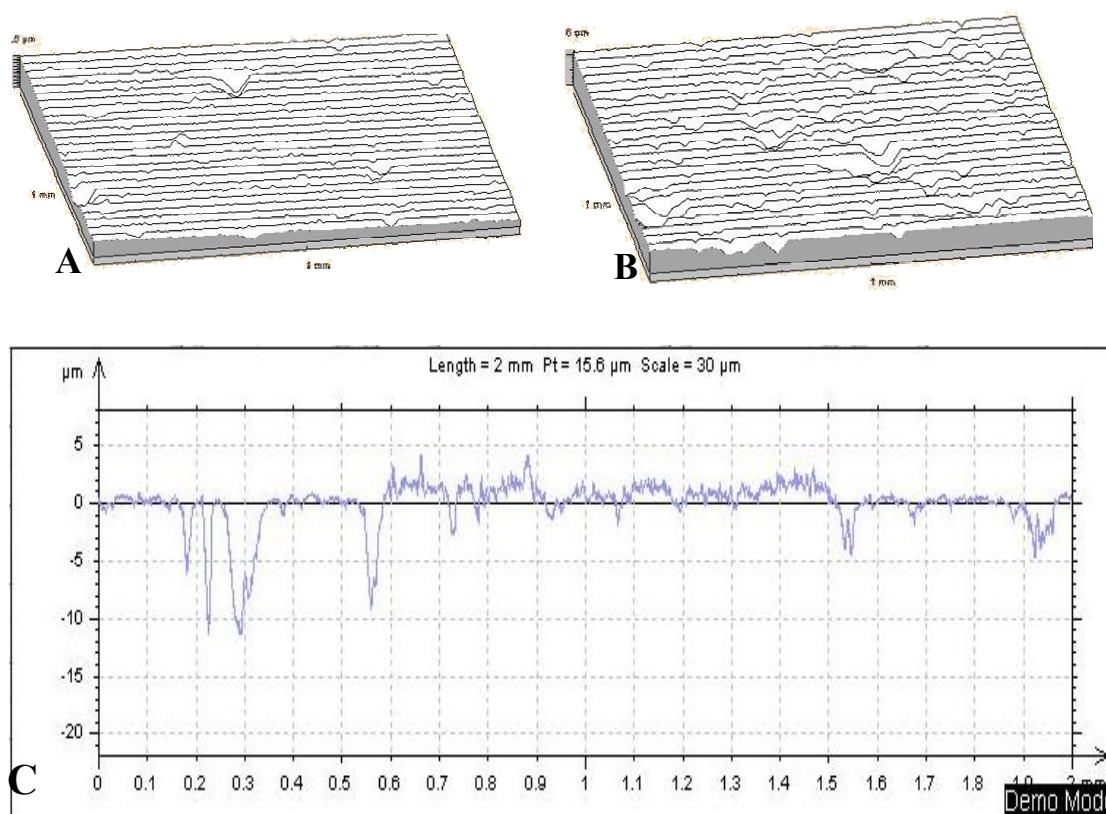


Figura 10. Interferometria de poli(tiramina) depositada sobre grafite em solução de pH 1,0 (A) e pH 12,0 (B) . Espessura em torno de 2 μm para filmes depositados em pH 1,0 (C).

Alem disso, análises de rugosidade também foram realizadas para estimar a espessura do filme formado. Considerando-se a elevada porosidade do eletrodo de grafite, é possível considerar uma espessura de 2 μm para filmes depositados em pH 1,0 (**Figura 26 C**).

4.6 Análise de espectroscopia de impedância dos filmes formados

Espectroscopia de impedância é um método efetivo para demonstrar a taxa de transferência de elétrons no eletrodo por espécies redox na solução. Os resultados para grafite modificado com poli(tiramina) preparados em diferentes valores são ilustrados na **Figura 27**.

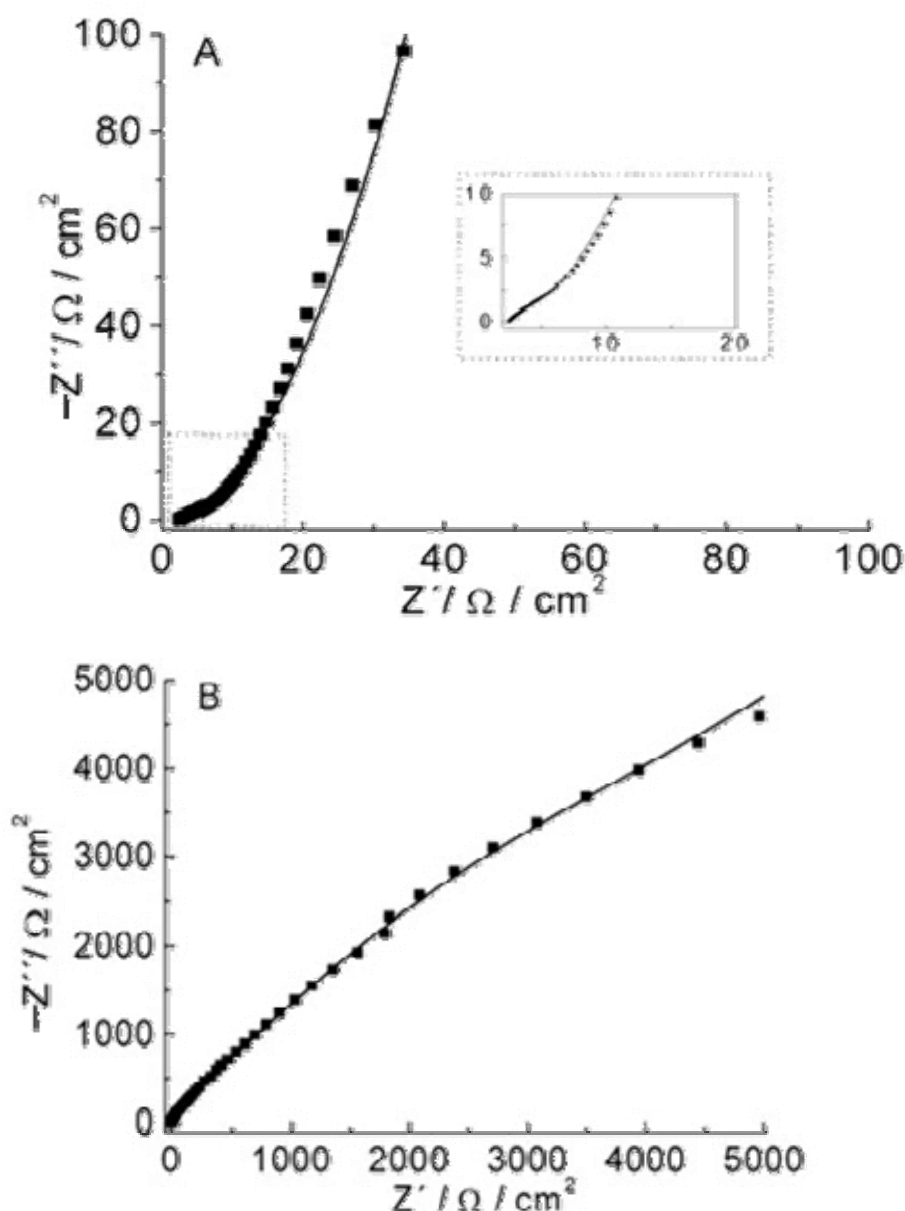


Figura 11. Diagrama de Nyquist (Z'' vs. Z') em $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KNO}_3$ contendo $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (5 mmol.L^{-1}), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (5 mmol.L^{-1}) em eletrodos de grafite com poli(tiramina) preparada a pH 1,0 e pH 12,0, 50 mV.s^{-1} e 200 varreduras.

A gráfico do plano complexo ilustra a parte inicial do semi-círculo, em altas frequências para poli(tiramina) preparada em pH 1,0 e 12,0. esses resultados indicam que os processos do eletrodo está sob controle cinético nas altas frequências. Vale a pena enfatizar que o valor da resistência à transferência de carga (R_{tq}) de poli(tiramina) preparado em pH 12,0 é maior em 3 ordens de grandeza (na ordem de kS) do que o da poli(tiramina) preparada em pH 1,0. Esse comportamento está de acordo com os voltamogramas apresentados na **Figura 23**.

4.7 Incorporação de níquel e platina sobre o eletrodo modificado

A preparação de eletrodos modificados com metais incorporados consistiu em imergir o grafite revestido com o filme de poli(tiramina) em solução do complexo metálico. Após a troca iônica dos íons, o eletrodo foi conectado a uma solução aquosa de KCl 0,1 mol.L⁻¹ onde foi aplicado potencial de -1,0 V (vs ECS) para a formação dos cristalitos metálicos. A reação de geração de hidrogênio é um teste indireto usado para verificar se os metais de interesse foram incorporados ao filme com sucesso. Normalmente o hidrogênio molecular é gerado a partir de soluções de ácidos inorgânicos ou pela água. Assim, pode-se observar eletroquimicamente a formação do gás pela descarga de corrente catódica relativa à única espécie passível de redução, que são os íons H⁺ livres dos ácidos solubilizados ou pela hidrólise da água. As figuras 28 até 35 apresentam a seqüência de incorporação dos metais níquel e platina sobre a superfície de grafite modificada com filmes depositados em pH 1,0 e 12,0 com seus respectivos testes de geração de hidrogênio.

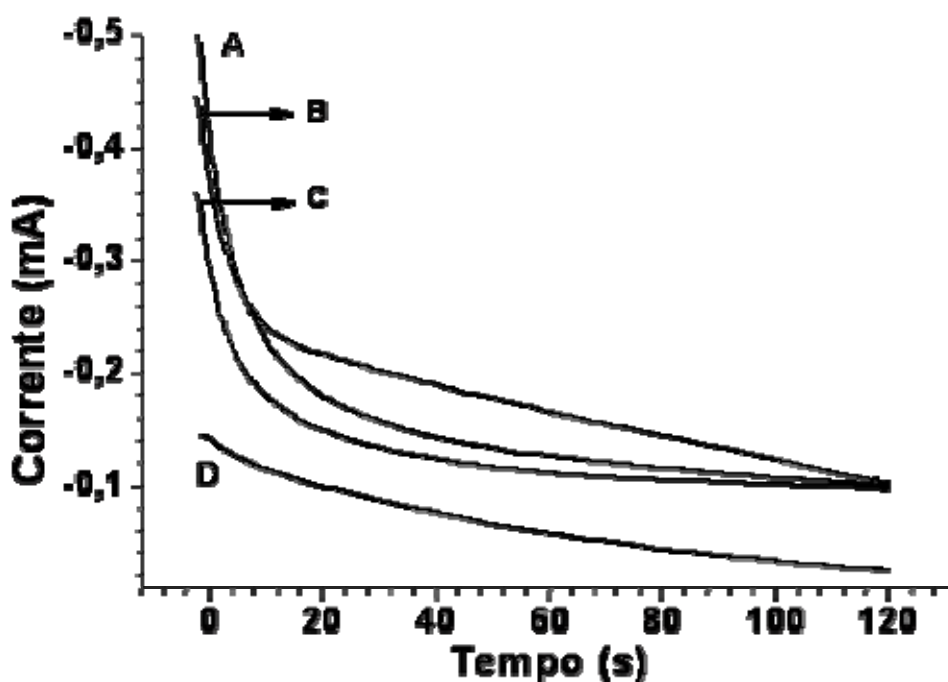


Figura 12. Seqüência de incorporação de níquel sobre eletrodo modificado com poli(tiramina) depositada em pH 1,0. Redução do íon hexafluoroniquelato em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl com aplicação de -1,0 V durante 120 segundos. (A) 1ª redução de níquel, (B) 2ª redução de níquel, (C) 3ª redução de níquel e (D) branco.

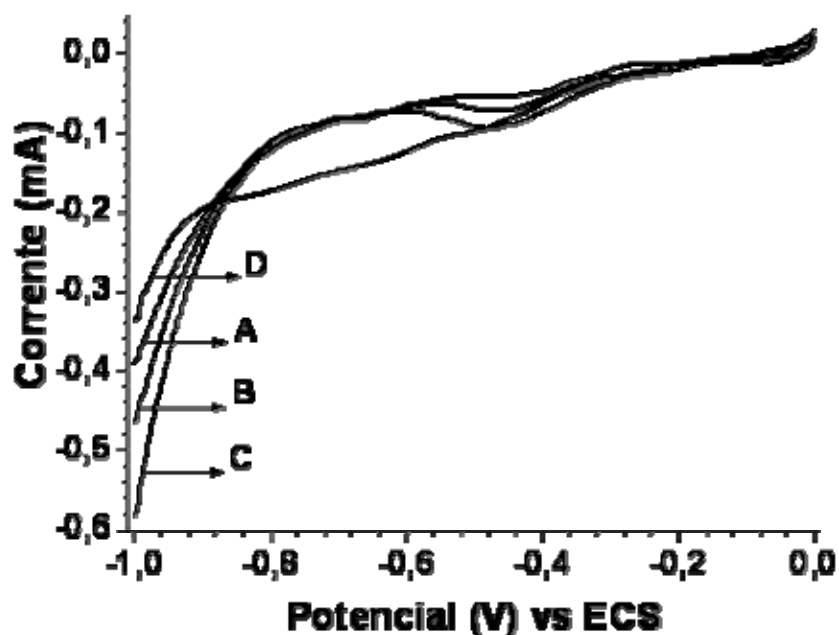


Figura 13. Voltamogramas de REH para o compósito poli(tiramina) (pH 1,0)/níquel em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. Velocidade de varredura de 10 mV/s^{-1} . (A) 1ª geração de hidrogênio, (B) 2ª geração de hidrogênio, (C) 3ª geração de hidrogênio e (D) branco.

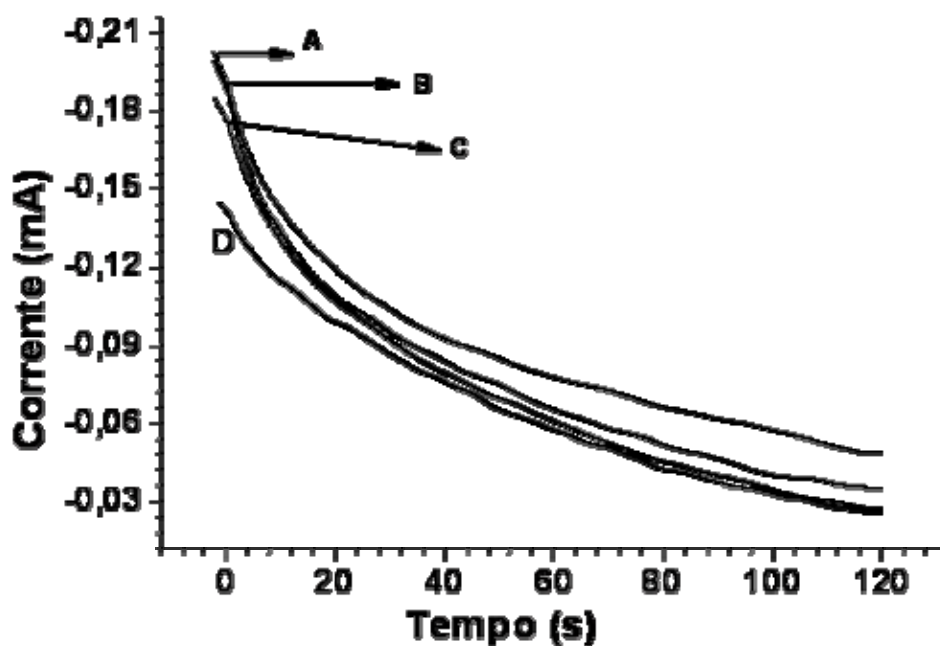


Figura 14. Seqüência de incorporação de níquel sobre eletrodo modificado com poli(tiramina) depositada em pH 12,0. Redução eletroquímica do íon hexafluoroniquelato em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl com aplicação de $-1,0 \text{ V}$ durante 120 segundos. (A) 1ª redução de níquel, (B) 2ª redução de níquel, (C) 3ª redução de níquel e (D) branco.

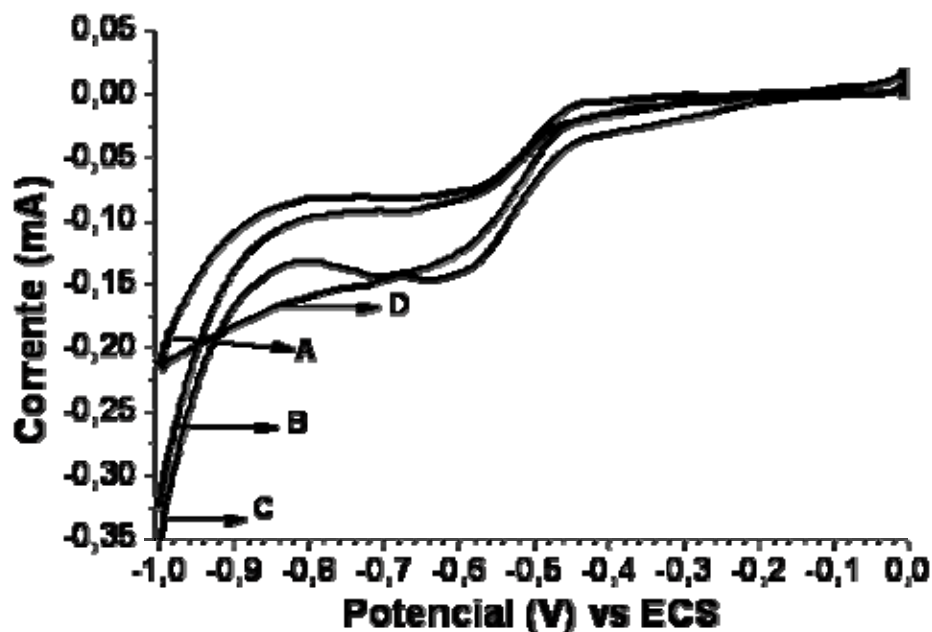


Figura 15. Voltamogramas de REH para o composto poli(tiramina) (pH 12,0)/níquel em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. Velocidade de varredura de 10 mV/s^{-1} . (A) 1ª geração de hidrogênio, (B) 2ª geração de hidrogênio, (C) 3ª geração de hidrogênio e (D) branco.

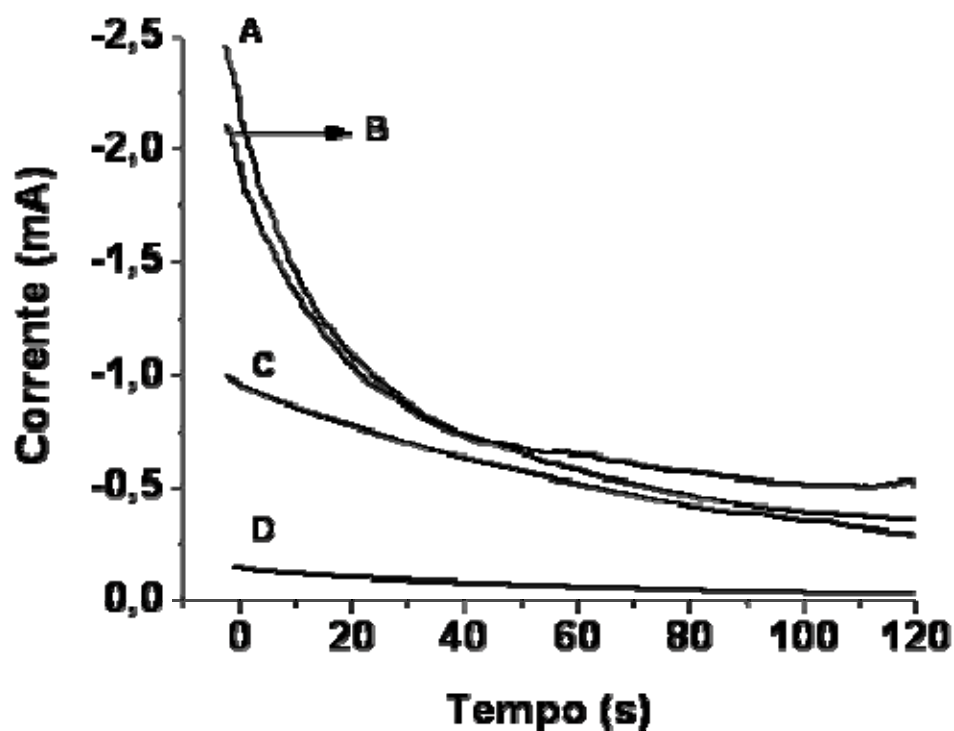


Figura 16. Seqüência de incorporação de platina sobre eletrodo modificado com poli(tiramina) depositada em pH 1,0. Redução eletroquímica do íon tetracloroplatinato em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl com aplicação de $-1,0 \text{ V}$ durante 120 segundos. (A) 1ª redução de platina, (B) 2ª redução de platina, (C) 3ª redução de platina e (D) branco.

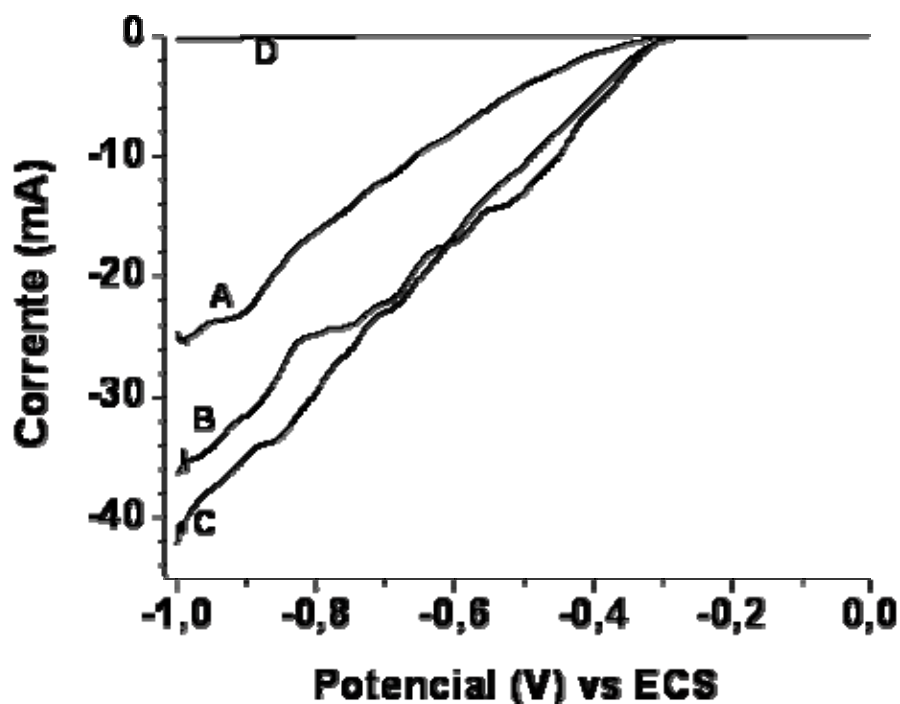


Figura 17. Voltamogramas de REH para o composto poli(tiramina) (pH 1,0)/platina em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. Velocidade de varredura de 10 mV/s^{-1} . (A) 1ª geração de hidrogênio, (B) 2ª geração de hidrogênio, (C) 3ª geração de hidrogênio e (D) branco.

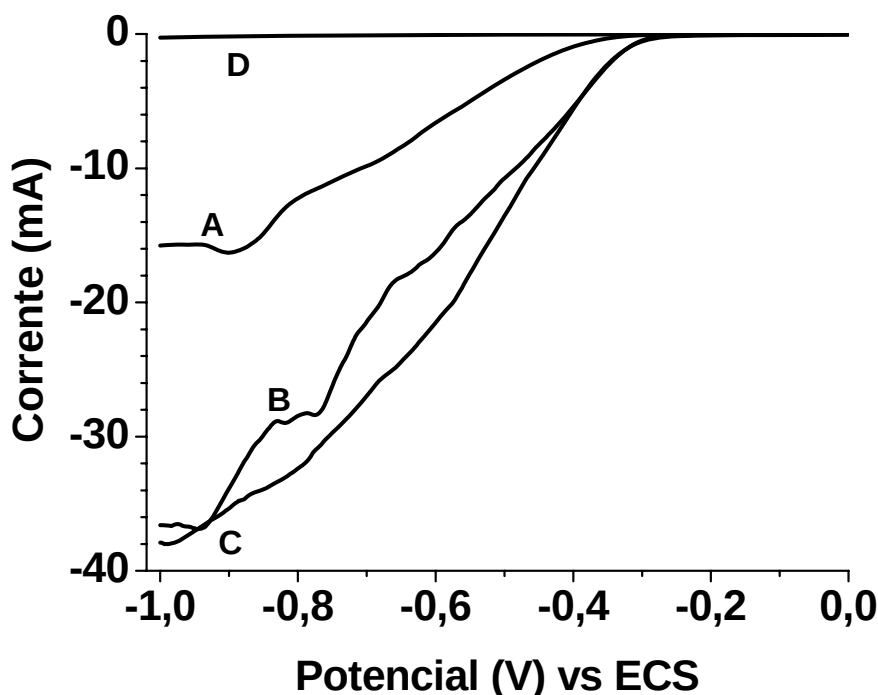


Figura 18. Seqüência de incorporação de platina sobre eletrodo modificado com poli(tiramina) depositada em pH 12,0. Redução eletroquímica do íon tetracloroplatinato em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl com aplicação de $-1,0 \text{ V}$ durante 120 segundos. (A) 1ª redução de platina, (B) 2ª redução de platina, (C) 3ª redução de platina e (D) branco.

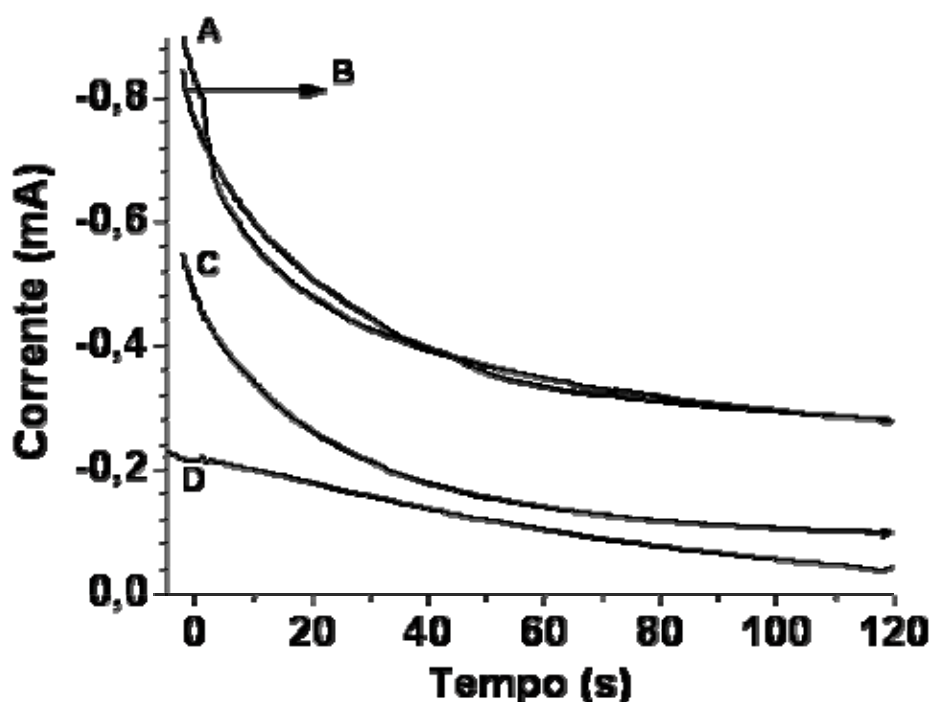


Figura 19. Voltamogramas de REH para o compósito poli(tiramina) (pH 12,0)/platina em 0,1 mol.L⁻¹ de HCl. Velocidade de varredura de 10 mV/s⁻¹. (A) 1ª geração de hidrogênio, (B) 2ª geração de hidrogênio, (C) 3ª geração de hidrogênio e (D) branco.

Considerando o envolvimento de 4 elétrons para a redução até valência zero de íons Ni⁴⁺ e 2 elétrons para íons Pt²⁺, a integral dos cronoamperogramas resultantes da redução dos íons foi realizada obtendo-se, então, o número de Coulombs gastos para redução de cada íon. As massa de metal no filme de poli(tiramina) preparados em diferentes valores de pH foram calculados aplicando a lei de Faraday. A densidade de corrente para geração de hidrogênio em solução ácida foi calculada através da corrente catódica medida à -1,0 V em função da área geométrica do eletrodo modificado^{68,69,20}. Os valores são representados na **Tabela 4**.

Tabela 2. Massa de metal depositada e densidade de corrente para geração de hidrogênio dos eletrodos modificados.

Eletrodo modificado	Massa depositada (g.cm ⁻²)	Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)
Poli(tiramina) pH 1,0/Ni	2,4x10 ⁻⁵	2,00
Poli(tiramina) pH 1,0/Pt	8,4x10 ⁻⁴	1,48x10 ²
Poli(tiramina) pH 12,0/Ni	1,07x10 ⁻⁵	1,17
Poli(tiramina) pH 12,0/Pt	3,7x10 ⁻⁴	1,34x10 ²
Poli(tiramina) sem metal incorporado	-----	5,00x10 ⁻²

A incorporação dos cristalitos foi mais eficiente (para ambos os metais) sobre filmes depositados a partir de soluções ácidas, diminuindo em soluções mais alcalinas. Essa diferença pode ser devida a maior resistência à transferência de elétrons oferecida por filmes depositados em meio alcalino, como também devida a pequena quantidade de grupamentos amino protonados, para que ocorra a troca iônica dos íons. Comparando os dois metais, a massa incorporada foi cerca de 35 vezes maior para platina, em ambos os filmes estudados.

A explicação da baixa eficiência do níquel na REH está na teoria de Repulsão de Pauling. Para que ocorra com sucesso a etapa de quimiossorção de hidrogênio atômico aos metais catalíticos, os orbitais utilizados necessariamente devem estar disponíveis (incompletos) para esse fenômeno. Do contrário, ocorrerá repulsão eletrostática entre os elétrons dos orbitais do metal e os elétrons do hidrogênio atômico. Para o níquel, os orbitais utilizados para a adsorção química estão ocupados ([Ar] 3d⁸ 4s²), sendo necessário um gasto de energia para que ocorra uma re-hibridização dos elétrons deixando os orbitais 3d e 4s disponíveis para as adsorções ([Ar] 3d⁹ 4s¹). Na platina, esse orbitais já se encontram nessas condições ([Xe] 5d⁹ 6s¹), onde toda energia fornecida é utilizada para a REH⁷⁰.

4.8 Análise morfológica dos eletrodos modificados com metal incorporado

Imagens típicas em 3-D de MFA de poli(tiramina) e compósitos com níquel incorporados são ilustrados na **Figura 36**.

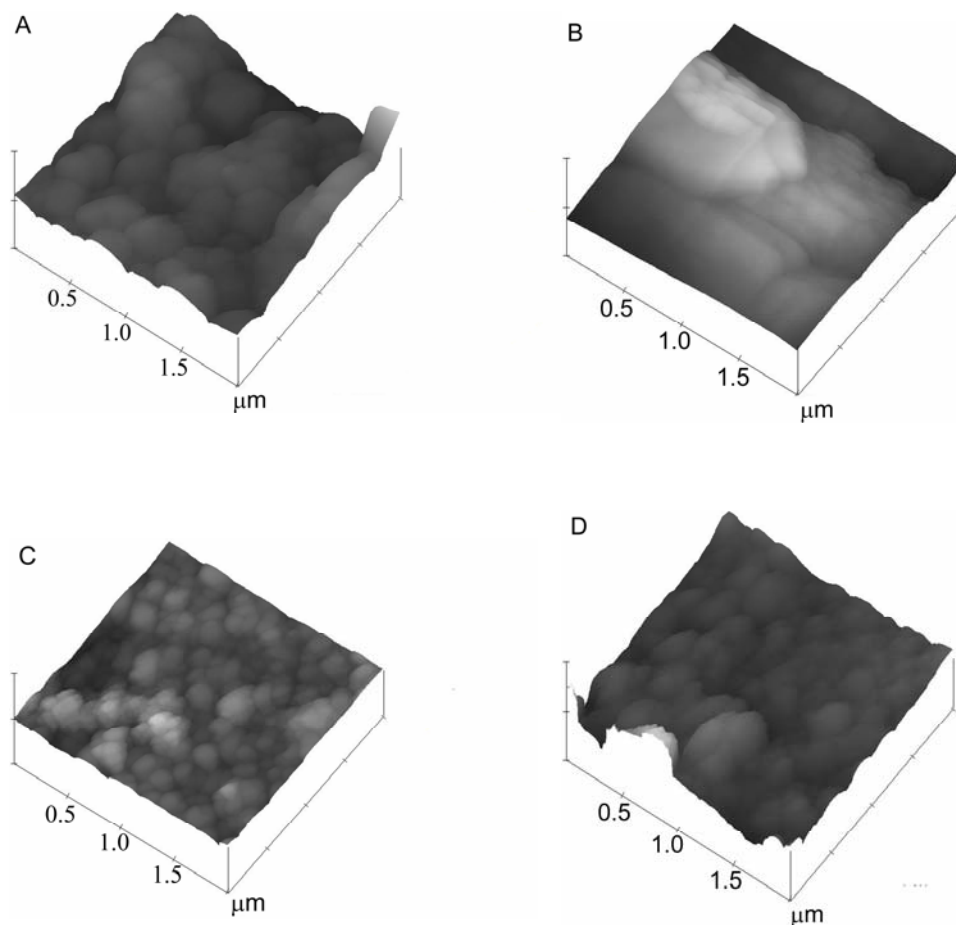


Figura 20. Imagens de MFA de eletrodo de grafite modificados com poli(tiramina) a pH 1,0 sem níquel (A) e com níquel (B), preparados a pH 12,0 sem níquel (C) e com níquel (D) 50 mV.s^{-1} , 200 varreduras.

A morfologia da superfície de poli(tiramina) é dos compósitos contendo níquel. As imagens de MFA revelam que poli(tiramina) preparada in pH 1,0 (**Figura 36A**) ou 12,0 (**Figura 36C**) apresentam morfologia globular que recobrem toda a superfície. Poli(tiramina) preparada em pH 1,0 apresenta morfologia com glóbulos de diâmetros maiores, produzindo um aumento na rugosidade. Poli(tiramina) preparada em pH 12,0 apresenta superfície mais homogênea, com menos glóbulos. Os valores de rugosidade para poli(tiramina) pH 1,0 e poli(tiramina) pH 12,0 são 582 nm e 244 nm, respectivamente. A alta rugosidade observada para poli(tiramina) pH 1,0 está de acordo com o aumento de corrente do eletrodo modificado na presença de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (**Figura 27**). Os valores de rugosidade para os compósitos

poli(tiramina) (pH 1,0)/níquel (**Figura 36B**) e poli(tiramina) (pH 12,0)/níquel (**Figura 36D**) são de 190 nm e 498 nm, respectivamente..

5 Considerações finais

É possível a formação de filmes poliméricos derivados de tiramina produzidos em solução de pH 1,0 até pH 12,0.

Os filmes formados possuem diferentes características eletroquímicas e morfológicas em cada condição reacional. Os filmes depositados a partir de soluções ácidas facilitam a transferência de elétrons na interface eletrodo/solução e em soluções alcalinas o filme aumenta a resistência à passagem de carga.

É possível a incorporação de níquel e platina nos filmes formados. A incorporação dos metais bem como a REH nos eletrodos modificados foi maior quando os filmes foram depositados a partir de soluções ácidas, devido a uma maior quantidade de sítios ativos presentes para a troca iônica. A incorporação bem como a REH foi mais eficiente com a platina nas condições estudadas.

6 Perspectivas futuras

Os resultados obtidos neste trabalho indicam uma possível aplicação deste tipo de eletrodo, visto que o mesmo é de fácil preparação, manuseio e apresentou bons resultados nas reações de geração de hidrogênio. Assim, sugere-se a continuidade do estudo teórico e prático deste trabalho, destacando-se alguns pontos:

- Realização de hidrogenação de vários compostos orgânicos contendo insaturações, visando caracterizar o tipo de seletividade existente,
- Elaboração de uma proposta mecanística para a reação de eletropolimerização,
- Determinação do tamanho dos cristalitos de níquel e platina incorporados ao filme.

7 Referências Bibliográficas

¹ Chiang, C.K.; Fincher Jr., C.R. Park, Y.W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C. e MacDiarmid, A.G.; **Electrical conductivity in doped polyacetylene**, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.

² http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000, acessada em Maio de 2007.

³ De Paoli, M.-A.; Menescal, R.K.; **Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: uma revisão**, *Quím. Nova.* 9 (1986) 133.

⁴ Diaz, A. F.; Kanazawa, K.; Gardini, G. P.; **Electrochemical polymerization of pyrrole** *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 635.

⁵ Andersson, M.R.; Berggren, R.M.; Gustafsson B.G.; Hjertberg, U.T.; Inganas, O. W. e Granstrom, A. M. **Device for producing voltage controlled color with electroluminescence, and method of making the same**, patente (2000).

⁶ Diaz, A. F.; Logan, J.A.; **Electroactive polyaniline films** *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 111.

⁷ Oliveira, S.C.; Torresi, R.M. e Torresi, S.I.C.; **Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples** *Quím. Nova* 23 (2000) 79.

⁸ Faez, R.; Reis, C.; Freitas, P.S.; Kosima, O.K. Giacomo Ruggeri e Marco-A. De Paoli; **Polímeros Condutores**, *Quím. Nova na Escola* 11 (2000) 13.

⁹ Gonçalves, D.; Faria, R.C.; Yonashiro, M.; Bulhões, L.O. S.; **Electrochemical oxidation of o-aminophenol in aqueous acidic medium: formation of film and soluble products**, *J. Electroanal. Chem.* 487 (2000) 90.

- ¹⁰ Ortega, J.M.; **Electrodeposition of copper on poly(o-aminophenol) modified platinum electrode**, *Thin Solid Films* 360 (2000) 159.
- ¹¹ Salavagione, H.J.; Arias, J.; Garcés, P.; Morallon, E.; Barbero, C. e Vázquez, J.L.; **Spectroelectrochemical study of the oxidation of aminophenols on platinum electrode in acid médium**, *J. Electroanal. Chem.* 565 (2004) 375.
- ¹² Scarminio, J.; Urbano, A.; Bica de Moraes, M.A.; Rouxinol, F.P. e Trasferetti, B.C.; **Caracterização do eletrocromismo em filmes de óxidos de W e Mo obtidos pelo aquecimento de filamentos em atmosfera de atmosfera de oxigênio a baixa pressão**, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 22 (2003) 8.
- ¹³ Torresi, S I C; Bassetto, A N; Trasferetti, B C.; **Effect of thickness, chemical nature of dopants and an alkyl substituent on absorption bands of polyaniline**, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 24.
- ¹⁴ Plieth, W.; Bund, A.; Rammelt, U.; Neudeck, S. e Duc, L.; **The role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers**, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2366.
- ¹⁵ Agostinho, S.M.L.; Villamil, R.F.V; Neto, A.A. e Aranha, H.; **O Eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo**, *Quim. Nova* 27 (2004) 813.
- ¹⁶ Bard, A.J. e Larry, R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**, *Faulkner* (2ª ed.) (2001) p 23.
- ¹⁷ Heeger, A.J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J.R. e Su, W.-P.; **Solitons in conducting polymers**, *Review of Modern Physics* 60 (1988) 781.
- ¹⁸ Antolini, E.; Passos, R. R. e Ticianelli, E.A.; **Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum–vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells**, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 263.

- ¹⁹ Ernesto, R. G.; **Eletrocatalise e poluição ambiental**, *Quim. Nova* 23 (2000) 262.
- ²⁰ Pontólio, J. O. S.; Purgato, F. L. S. e Romero, J. R.; **Hidrogenação Eletrocatalítica de Substratos Orgânicos. Estudo da Eficiência dos Metais Nobres Níquel, Paládio e Platina Usando Eletrodos Modificados**, *Quim. Nova* 27 (2004) 550.
- ²¹ Holzhauser, P., Bouzek, K. e Bastl, Z.; **Electrocatalytic properties of polypyrrole films prepared with platinate(II) counter-ions**, *Synth. Metals* 155 (2005) 501.
- ²² Raub, E. e Muller, K. **Fundamentals of electrodeposition**, *Elsevier* (1967) p. 60.
- ²³ Mallory, G. O. e Hajdu, J. B. **Electroless plating: fundamentals and applications**, *AESF* (1990) p. 4.
- ²⁴ Navarro, D. M. A. F. e Navarro, M.; **Hidrogenação de compostos orgânicos utilizando método eletroquímico para geração de hidrogênio *in situ*: Hidrogenação eletrocatalítica**, *Quim. Nova* 27 (2004) 301.
- ²⁵ Moutet J-C.; **Electrocatalytic Hydrogenation on Hydrogen-Active Electrodes**, *Org. Prep. Proced. Int.* 24 (1992) 309.
- ²⁶ He, Z.; Chen, J.; Liu, D.; Tang, H.; Deng, W. e Kuang, Y.; **Deposition and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for methanol electrooxidation**, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 396.
- ²⁷ Lamy-Pitara, E.; Mouahid, S. E.; Barbier, **Effect of anions on catalytic and electrocatalytic hydrogenations and on the electrocatalytic oxidation and evolution of hydrogen on platinum**, *J. Electrochim. Acta* 45 (2000) 4299.
- ²⁸ Lofrano, R.C.Z.; Madurro, J.M.; Abrantes, L.M. e 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. Catal. A: Chem.* 218 (2004) 73.

- ²⁹ Bryan, A. e Grimshaw,.; **Electrochemical conversion of 4-phenylbuten-2-ones into 4-phenylbutan-2-ones. Electrocatalytic hydrogenation at a nickel surface**, *Electrochem. Acta*, 42 (1997) 2101.
- ³⁰ Rodgers, J. D.; Jedral, W. e Bunce, N.; **Electrochemical oxidation of chlorinated phenols**, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1453.
- ³¹ Polcaro, A. M. e Palmas, S.; **Electrochemical Oxidation of Chlorophenols**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1791.
- ³² Liu, B. H.; Li, Z. P. e Suda, S.; **Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride**, *J. Alloys Compd.* 415 (2006) 288.
- ³³ Chena, J.; Maa, Y.; Zhoua, X.; Lin, Y. Li, X. e Xiao, X.; **Preparation of nano-Pt-modified electrode and its electrocatalytic activity investigation**, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 261.
- ³⁴ Chambrion, P.; Roger, L.; Lessard, J.; Béraud, V.; Mailhot, J.; Thomalla, M.; **The influence of surfactants on the electrocatalytic hydrogenation of organic compounds in micellar, emulsified, and hydroorganic solutions at Raney nickel electrodes**, *Can. J. Chem.* 73 (1995) 804.
- ³⁵ Menini, R.; Martel, A.; Ménard, H.; Lessard, J.; Vittori, O.; **The electrocatalytic hydrogenation of phenanthrene at Raney nickel electrodes: the influence of an inert gas pressure**, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1697.
- ³⁶ Parsons, R.; **The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen**, *Trans Faraday Soc.* 54 (1958) 1053.
- ³⁷ Thomas, J. G. N.; **Kinetics of electrolytic hydrogen evolution and the adsorption of hydrogen by metals**, *Trans Faraday Soc.* 57 (1961) 1603.
- ³⁸ Popp, F. D.; Schultz, H. P.; **Electrolytic reduction of organic compounds**, *Chem. Rev.* 61 (1962) 19.

- ³⁹ Nadjo, L.; Savéant, J. M.; Tessier, D.; **Electrodimerization: XI. Coupling mechanism of an activated olefin: p-methylbenzylidene-malononitrile as studied by convolution potential sweep voltammetry**, *J. Electroanal. Chem.* 64 (1975) 143.
- ⁴⁰ Chan-Shing, E. S.; Boucher, D.; Lessard, J.; **The electrochemical reduction of α -nitrocumene in a protic and basic medium on large surface area (porous) electrodes: electronation-protonation or electrocatalytic hydrogenation?**, *Can. J. Chem.* 77 (1999) 687.
- ⁴¹ Da Silva Jr., J. G.; Goulart, M. O. F.; Navarro, M.; **Electrocatalytic hydrogenation of diethyl fumarate. A simple system development**, *Tetrahedron* 55 (1999) 7405.
- ⁴² Casadei, M. A.; Pletcher, D.; **The influence of conditions on the electrocatalytic hydrogenation of organic molecules**, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 117.
- ⁴³ Santos, L. e Ramos, F.; **Interacção alimento–medicamento**, *Boletim do Centro de informação do medicamento* Maio/Junho (2005).
- ⁴⁴ Vicenti, P.; **Enxaqueca**, *Revista da sociedade Brasileira de Medicina Biomolecular e Radicais Livres* 1 (1995) 21.
- ⁴⁵ <http://www.psicosite.com.br/far/and/bula/aurorix-b.htm>, acessado em junho de 2007.
- ⁴⁶ Kuramitz, H.; Nakata, Y.; Kawasaki, M. e Tanaka, S.; **Electrochemical oxidation os bisphenol A. Application to the removal of bisphenol. A using carbon fiber electrode**, *Chemosphere* 45 (2001) 37.
- ⁴⁷ Yuqing, M.; Jianrong, C. e Xiaohua, W.; **Using electropolymerized non-conducting polymers to develop enzyme amperometric biosensors**, *Trends Biotechnol.* 22 (2004) 227.

- ⁴⁸ Craig, J.D. e O'Neill, R.D.; **Electrosynthesis and permselective characterisation of phenol-based polymers for biosensor applications**, *Anal. Chim. Acta* 495 (2003) 33.
- ⁴⁹ Barbero, C.; Silber, J.J. E Sereno, L.; **Formation of a novel electroactive film by electropolymerization of ortho-aminophenol : Study of its chemical structure and formation mechanism. Electropolymerization of analogous compounds**, *J. Electroanal. Chem.* 263 (1989) 333.
- ⁵⁰ Lapuente, R.; Cases, F.; Garcés, P.e Vázquez J.L.; **A voltammetric and FTIR–ATR study of the electropolymerization of phenol on platinum electrodes in carbonate medium: Influence of sulfide**, *J. Electroanal. Chem.* 451 (1998) 163.
- ⁵¹ Arslan, G.; Yazici, B. e Erbil, M.; **The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol**, *J. Hazard Mater. B* 124 (2005) 37.
- ⁵² Tran, L.D.; Piro, B.; Pham, M.C.; Ledoan, T.; Angiari, C.; Dao, L.H. e Teston, F.; **A polytyramine film for covalent immobilization of oligonucleotides and hybridization**, *Synth. Metals* 139 (2003) 251.
- ⁵³ Wu, Z-S.; Li, J-S.; Deng, T.; Luo, M-H.; Shen, G-L. e Yu, R-Q.; **A sensitive immunoassay based on electropolymerized films by capacitance measurements for direct detection of immunospecies**, *Anal. Biochem.* 337 (2005) 308.
- ⁵⁴ Suprun, E.V.; Budnikov, H.C.; Evtugyn, G.A. e Brainina, Kh.Z.; **Bi-enzyme sensor based on thick-film carbon electrode modified with electropolymerized tyramine**, *Bioelectrochem.* 63 (2004) 281.
- ⁵⁵ Miao, Y.; Chen, J. e Hu, Y.; **Electrodeposited nonconducting polytyramine for the development of glucose biosensors**, *Anal. Biochem.* 339 (2005) 41.
- ⁵⁶ Cordas, C. M.; A. Teneiro, Abrantes, L. M.; **In Nanostructured materials and coatings for biomedical and sensor application**, *Kluwer Academic Publishers*, 2002, p. 371.

- ⁵⁷ Miscoria, S.A.; Barrera, G.D. e Rivas, G.A.; **Glucose biosensors based on the immobilization of glucose oxidase and polytyramine on rodhinized glassy carbon and screen printed electrodes**, *Sensors and Actuators B* 115 (2006) 205.
- ⁵⁸ Tenreiro, A.; Cordas, C.M. e Abrantes, L.M.; **Oligonucleotide Immobilisation on Polytyramine-Modified Electrodes Suitable for Electrochemical DNA Biosensors**, *Port. Electrochim. Acta* 21 (2003) 361.
- ⁵⁹ Losic, D.; Cole, M.; Thissen, H. e Voelcker, N.H.; **Ultrathin polytyramine films by electropolymerisation on highly doped p-type silicon electrodes**, *Surf. Sci.* 584 (2005) 245.
- ⁶⁰ Gooding, J.J.; Wasiowych, C.; Barnett, D.; Hibbert, D.B.; Joseph N. Barisci, J.N. e Wallace, G.G.; **Electrochemical modulation of antigen–antibody binding**, *Biosens. Bioelectron.* 20 (2004) 260.
- ⁶¹ Situmorang, M.; Gooding, J.J.; Hibbert, D.B. e Barnett, D.; **Electrodeposited polytyramine as an immobilisation matrix for enzyme biosensors**, *Biosens. Bioelectron.* 13 (1998) 953.
- ⁶² Situmorang, M.; Gooding, J.J. Hibbert, D.B.; **Immobilisation of enzyme throughout a polytyramine matrix: a versatile procedure for fabricating biosensors**, *Anal. Chim. Acta* 394 (1999) 211.
- ⁶³ Losic, D.; Shapter, J.G. e Gooding, J.J.; **Integrating polymers with alkanethiol self-assembled monolayers (SAMs): blocking SAM defects with electrochemical polymerisation of tyramine**, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 953.
- ⁶⁴ Tenreiro, A.M.; Nabais, C.; Correia, J.P.; Fernandes, F.M.S.S.; Romero, J.R. e Abrantes, L.M.; **Progress in the understanding of tyramine electropolymerisation mechanism**, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1059.

- ⁶⁵ Richardson, P.R.; Bates, S.P. e Jones, A.C. **A Molecular Orbital Study of the Conformational Properties of Tyramine and Phenethylamine**, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 1233.
- ⁶⁶ Zak, J. e Kuwana, T.; **Chemically modified electrodes and electrocatalysis**, *J. Electroanal. Chem.* 150 (1983) 645.
- ⁶⁷ Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. e Morrill, T. C. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**, 3ª ed., Guanabara Dois (1979) p.216.
- ⁶⁸ Lofrano, R. C. Z.; Madurro, J. M. e Romero, J. R.; **Preparation and properties of an electrode coated with a cerium poly(allyl ether p-benzenesulfonate) film for electroorganic reactions**, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 153 (2000) 237.
- ⁶⁹ Lofrano, R. C. Z.; Padovan, N. A. e Romero, J. R.; **Bastões de grafite reciclados de baterias comuns e seu uso como eletrodo modificado em hidrogenação eletrocatalítica de alguns substratos orgânicos**, *Quim. Nova* 25 (2002) 1186.
- ⁷⁰ Pontólio, J. O. S.; **Preparação de um novo eletrodo modificado revestido pelo filme do poli-(éter alílico do p-benzeno sulfonato), contendo cristalitos de níquel: hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos**, *Dissertação de mestrado*, USP, Ribeirão Preto, SP, 2003.

8 Resultado obtido com esse trabalho:

- ✓ Um artigo aceito para publicação em revista científica internacional

Revista:

Journal of Materials Science

Título:

Electrochemical and morphologic studies of nickel incorporation on graphite electrodes modified with polytyramine

Autores

Cláudio M. de Castro, Sabrina N. Vieira, Rafael A. Gonçalves, Ana G. Brito-Madurro, João M. Madurro