



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

PAULO AUGUSTO RAYMUNDO PEREIRA

ESTUDO DE FILMES POLIMÉRICOS DE COMPLEXOS A
***BASE DE TIOFENO-SCHIFF* NA CONSTRUÇÃO DE**
SENSORES ELETROQUÍMICOS

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO/SP
2011

PAULO AUGUSTO RAYMUNDO PEREIRA

**ESTUDO DE FILMES POLIMÉRICOS DE COMPLEXOS A *BASE DE*
TIOFENO-SCHIFF NA CONSTRUÇÃO DE SENSORES
ELETROQUÍMICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos à obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração em QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira

Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior

**SÃO JOSÉ DO RIO PRETO/SP
2011**

Raymundo Pereira, Paulo Augusto.

Estudo de filmes poliméricos de complexos a base de tiofeno-*Schiff*
na construção de sensores eletroquímicos / Paulo Augusto Raymundo
Pereira. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2011.

176 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Marcos Fernando de Souza Teixeira

Co-orientador : Luiz Humberto Marcolino Junior

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de

Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química analítica. 2. Polimerização. 3. Filmes poliméricos. 3.
Schiff, Bases de. 5. Sensores eletroquímicos. I. Teixeira, Marcos
Fernando de Souza. II. Marcolino Junior, Luiz Humberto. III.
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e
Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 543.55

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
Campus de São José do Rio Preto - UNESP

PAULO AUGUSTO RAYMUNDO PEREIRA

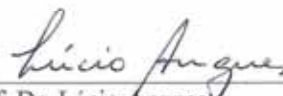
ESTUDO DE FILMES POLIMÉRICOS DE COMPLEXOS A BASE DE TIOFENO-SCHIFF NA CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Química, área de Química junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

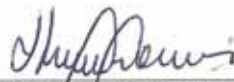
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
Professor Assistente Doutor
UNESP – Presidente Prudente
Orientador



Prof. Dr. Lúcio Angnes
Professor Titular
Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Homero Marques Gomes
Professor Assistente Doutor
UNESP – Presidente Prudente

Presidente Prudente, 28 de novembro de 2011

Dedico...

a Deus, pois sem ELE nada se realizaria;

a toda minha família, em especial aos meus pais, Paulo e Fátima, e à
minha irmã, Pauline, sem os quais nunca chegaria aonde cheguei;

ao meu avô, Pedro Raymundo, pelo exemplo de vida;

ao meu orientador Marcos Teixeira, o Mestre, o amigo, o
companheiro e muitas outras coisas que apenas palavras não
expressariam tudo o que deveria significar, após todos esses anos de
convivência e todo o saber compartilhado;

ao meu coorientador Luizão pelo incentivo, apoio, amizade, sugestões
e críticas e pelo amparo de sempre;

o meu mais profundo e sincero Obrigado!!!

AGRADECIMENTOS

Principalmente a DEUS, por estar sempre ao meu lado e em todos os momentos e por realizar todos os meus sonhos, como este.

Ao eterno amigo Prof. Dr. Marcos F. S. Teixeira, pela orientação, confiança, discussões científicas, convívio, incentivo e paciência que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e para meu desenvolvimento pessoal.

Ao Prof. Dr. Luiz H. Marcolino Júnior (Luizão), pela coorientação, discussões, sugestões, considerações, amizade, incentivo e apoio.

Ao Prof. Dr. Homero M. Gomes, pela amizade e ensinamentos. À Profa. Dra. Sylvania Lanfredi e ao Prof. Dr. Marcos A. L. Nobre, por me guiarem em meus primeiros passos científicos.

Aos Profs. Drs. Lúcio Angnes, Carlos J. L. Constantino (Casé) e Homero M. Gomes, pelas contribuições e enriquecimento deste trabalho.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES): André, Camila, Cibely, Codorna, Dani, Juliane, Natália, Ranulfo, Tiago, Wesley e em ao Diego Parra por toda a colaboração computacional.

Aos meus coorientados Carol, Yuri, Thaisa, Larissa e em especial a Camila Proença, pela oportunidade de coorientá-los, ensinamentos, convívio e discussões científicas preponderantes para nosso crescimento profissional.

Às minhas amigas Kátia, Leandra, Lígia e em especial a Iara pelos anos de convívio e estudos, apoio, incentivo, amizade e companheirismo.

Aos amigos do LabSense (DQ/UFPR), Prof. Dr. Márcio F. Bergamini, Fábio Caetano e, em especial, à Viviane, pelo apoio, incentivo, acolhimento e consideração.

Aos amigos Diego A. Ceccato, Aline D. F. Ceccato pela amizade e parceria em diversos trabalhos acadêmico-científicos e discussões morais e científicas essenciais para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

A todo corpo docente da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente (FCT/UNESP), em especial ao do Departamento de Física, Química e Biologia, com o qual mantive um convívio intenso desde a iniciação científica e que sempre contribuiu de alguma maneira para o meu crescimento acadêmico.

A todos os amigos e funcionários da FCT/UNESP, em especial a Juvanir e ao Paulão (Chará) pela amizade, carinho e incentivo demonstrados ao longo desses anos de convívio.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto (IBILCE/UNESP), em especial a Profa. Dra. Márcia Bisinoti e a todos da Seção de Pós-Graduação, pela colaboração, empenho e dedicação.

Ao meu “primo-irmão” Bruno Raymundo, pelo apoio, incentivo, amizade, carinho e companheirismo e por estar sempre presente em minha vida.

A todos meus primos, em especial, Daiana, César e Cristiano, pela amizade, apoio e carinho.

Aos meus “irmãos” e eternos amigos Toni e Tiago, pela amizade, apoio e companheirismo, ao tio Gato e à tia Elza, pela amizade e carinho.

Aos amigos de infância Rafael, Fabinho, Renan e Raí, pela amizade e companheirismo.

À Patrícia R. L. Gomes pelo amor, carinho, paciência, convívio, grande apoio nos momentos mais difíceis que passei no qual gostaria de dividir este título.

Ao Conselho do Programa de Pós-Graduação, por não limitar os agradecimentos e assim fazer com que possamos agradecer a todos os necessários.

E a todos aqueles que, direta ou indiretamente, atrapalharam e contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e para a obtenção do título de mestre, tornando esse dia ainda mais saboroso, meus sinceros agradecimentos.

E, por último, porém não menos importante, à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo auxílio financeiro concedido (Processo 2008/07298-7) e a(o) assessor(a) deste projeto, cujas observações e questões sempre foram de grande valia para o enriquecimento deste trabalho.

CURRICULUM VITAE

1. Formação Acadêmica/Titulação

- 2009 - 2011** Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: ESTUDO DE FILMES POLIMÉRICOS DE COMPLEXOS A BASE DE TIOFENO-SCHIFF NA CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS, Ano de obtenção: 2011
Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- 2004 - 2008** Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade Estadual Paulista - Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Presidente Prudente, Brasil
Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

2. Prêmios e títulos

- 2011** PRIMEIRO MELHOR TRABALHO QUÍMICA AMBIENTAL NO 18º ENCONTRO DA SBQ REGIONAL INTERIOR PAULISTA - INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS METEOROLÓGICA SOBRE A CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO EM PARTICULADOS ATMOSFÉRICOS, SECRETÁRIA REGIONAL INTERIOR PAULISTA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA
- 2010** HONORABLE MENTION at the XV BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY (New Mediator for Electrochemical Biosensor Based on Ruthenium Oxo-Complex), Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

3. Produção bibliográfica

3.1 Artigos completos publicados em periódicos

1. Raymundo-Pereira, Paulo A., Martin, Cibely S., Bergamini, Marcio F., Bocchi, Nerilso, Teixeira, Marcos F.S. *Electrochemical evaluation of the a carbon-paste electrode modified with spinel manganese(IV) oxide under flow conditions for amperometric determination of lithium. Electrochimica Acta.*, v. 56, p. 2552-2558, 2011.
2. Teixeira, Marcos F.S., Cincotto, Fernando H., Raymundo-Pereira, Paulo A. *Electrochemical investigation of the dimeric oxo-bridged ruthenium complex in aqueous solution and its incorporation within a cation-exchange polymeric film on the electrode surface for electrocatalytic activity of hydrogen peroxide oxidation. Electrochimica Acta.*, v. 56, p. 6804-6811, 2011.

3. Ferreira-Ceccato, Aline Duarte, Ramos, Ercy Mara Cípulo, de Carvalho, Luiz Carlos Soares, Xavier, Rafaella Fagundes, Teixeira, Marcos Fernando de Souza, Raymundo-Pereira, Paulo Augusto, Proença, Camila dos Anjos, de Toledo, Alessandra Choqueta, Ramos, Dionei *Short terms effects of air pollution from biomass burning in mucociliary clearance of Brazilian sugarcane cutters. Respiratory Medicine*, v. 105, p. 1766-1768, 2011.

4. RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., TEIXEIRA, M. F. S., FATIBELLO-FILHO, O., MARCOLINO JUNIOR, L. H. *Electrochemical Sensor for Ranitidine Determination Based on Carbon Paste Electrode Modified with Oxovanadium(IV) Complex of Salen* (submetido). *Electroanalysis (New York)*, v. xx, p. xxxx - xxxx, 2011.

5. TEIXEIRA, M. F. S., PEREIRA, P. A. R., Freitas, B. H., BOCCHI, N. *Development of Lithium Sensor Based on Nanostructured Spinel $Li_{1,05}Al_{0,02}Mn_{1,98}O_{3,98}F_{0,02}$* (submetido). *Sensors and Actuators. B, Chemical*, v. xx, p. xx - xx, 2011.

3.2 Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. Cardoso C. X., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., LIMA, A. L., TEIXEIRA, M. F. S. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO NANOCOMPÓSITO DE PVDF/GRAFITE In: 11° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2011, Campos do Jordão/SP. **Anais do 11° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS.** , 2011.

2. BALDO, T. A., TEIXEIRA, M. F. S., GOMES, H. M., ZARA, F. J., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. ABSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM SIRIS-AZUIS (CALLINECTES DANAE) COMPARANDO MACHOS E FÊMEAS In: XXII Congresso de Iniciação Científica (CIC UNESP) - Segunda Fase, 2010, Marília/SP. **Anais do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP).** , 2010.

3. BALDO, T. A., TEIXEIRA, M. F. S., GOMES, H. M., ZARA, F. J., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. ABSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM SIRIS-AZUIS (CALLINECTES DANAE) COMPARANDO MACHOS E FÊMEAS In: XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP), 2010, Presidente Prudente/SP. **Anais do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP).** , 2010.

4. PROENÇA, C. A., TEIXEIRA, M. F. S., GOMES, H. M., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. AVALIAÇÃO DE METAIS POLUENTES EM PARTICULADOS ATMOSFÉRICOS DA REGIÃO DE PRESIDENTE PRUDENTE POR ANÁLISE POLAROGRAFICA In: XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP), 2010, Presidente Prudente/SP. **Anais do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP).** , 2010.

5. SILVA, L. S., TEIXEIRA, M. F. S., GOMES, H. M., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. DETERMINAÇÃO DE ZINCO EM ÁGUAS PLUVIAIS POR POLAROGRAFIA In: XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP), 2010, Presidente Prudente/SP. **Anais do XXII Congresso de Iniciação Científica (CIC UNESP).** , 2010.

6. OLIVEIRA, Y. A., TEIXEIRA, M. F. S., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., SILVA, M. R., ÂNGELO, A. C. D. ESTUDO DO EFEITO DA NANOPARTICULA Pt SOBRE A RESPOSTA ELETROCATALITICA DO COMPLEXO DE VANADIO(IV) In: XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP), 2010, Presidente Prudente/SP.

Anais do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP). , 2010.

7. MASCARENHAS, A. C. V., TEIXEIRA, M. F. S., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. NOVO BIOSSENSOR PARA DETERMINAÇÃO DE GLICOSE In: XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP), 2010, Presidente Prudente/SP. **Anais do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP)**. , 2010.

8. MASCARENHAS, A. C. V., TEIXEIRA, M. F. S., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. NOVO BIOSSENSOR PARA DETERMINAÇÃO DE GLICOSE In: XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP) - Segunda Fase, 2010, Marília/SP. **Anais do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC UNESP)**. , 2010.

3.3 Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. Raymundo-Pereira, Paulo A., Luiz H. Marcolino-Junior, Teixeira, Marcos F.S. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS A BASE DE TIOFENO-SCHIFF In: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 2011, Bento Gonçalves/RS. **Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)**. Bento Gonçalves/RS: , 2011.

2. PROENÇA, C. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., FERREIRA, A. L., RAMOS, D., GOMES, H. M., TEIXEIRA, M. F. S. Determinação de Metais Tóxicos em Material Particulado Atmosférico Proveniente das Atividades Canavieiras por Polarografia In: 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (34 RASBQ), 2011, Florianópolis/SC. **Anais da 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. , 2011.

3. RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., MARCOLINO JUNIOR, L. H., TEIXEIRA, M. F. S. Filmes poliméricos nanoestruturados de complexos com bases de Tiofeno-Schiff In: 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (34 RASBQ), 2011, Florianópolis/SC. **Anais da 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. , 2011.

4. Raymundo-Pereira, Paulo A., Luiz H. Marcolino-Junior, Teixeira, Marcos F.S. FILMES POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS Poli-[Ni(tiofeno-Salen)] OBTIDOS VIA ELETROPOLIMERIZAÇÃO In: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 2011, Bento Gonçalves/RS. **Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)**. Bento Gonçalves/RS: , 2011.

5. SILVA, L. S., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., GOMES, H. M., TEIXEIRA, M. F. S. Monitoramento de Cádmiu, Chumbo e Cobre Dissolvidos em Águas Pluviais por Polarografia In: 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (34 RASBQ), 2011, Florianópolis/SC. **Anais da 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**. , 2011.

6. RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., TEIXEIRA, M. F. S. ESTUDO DE FILMES POLIMÉRICOS DE COMPLEXOS A BASE DE TIOFENO-SCHIFF NA CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS In: I Simpósio de Pós-graduação em Química, 2010, São José do Rio Preto/SP. **Anais do I Simpósio de Pós-graduação em Química**. , 2010.

7. PEREIRA, P. A. R., Freitas, B. H., BOCCHI, N., TEIXEIRA, M. F. S. Estudo do

Desempenho Potenciométrico do Óxido Nanoestruturado $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{F}_{0,02}$ como Sensor para Íons Lítio In: XVI Encontro de Química da Região Sul: A Química como Ciência, Educação e Tecnologia, 2008, Blumenau/SC. **Anais do XVI Encontro de Química da Região Sul.** Blumenau/SC: , 2008.

3.4 Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. PROENÇA, C. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., FERREIRA, A. L., RAMOS, D., TEIXEIRA, M. F. S. ANÁLISE DE METAIS TÓXICOS PROVENIENTES DA QUEIMA DE BIOMASSA EM PARTICULADO ATMOSFÉRICO POR POLAROGRAFIA In: 16º Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, 2011, Campos do Jordão/SP. **Anais do 16º Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA.** , 2011.

2. BALDO, T. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., GOMES, H. M., TEIXEIRA, M. F. S. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS TÓXICOS DA REGIÃO ESTUÁRIO SANTOS/SÃO VICENTE ATRAVÉS DA ANÁLISE POLAROGRÁFICA In: 16º Encontro Nacional de Química Analítica (16º ENQA), 2011, Campos do Jordão/SP. **Anais do 16º Encontro Nacional de Química Analítica (16º ENQA).** , 2011.

3. PROENÇA, C. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., CARVALHO-JUNIOR, L. C. S., RAMOS, D., TEIXEIRA, M. F. S. AVALIAÇÃO DE Cd, Pb E Cu EM PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO (PTS) EM TERMINAL RODOVIÁRIO POR POLAROGRAFIA In: 16º Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, 2011, Campos do Jordão/SP. **Anais do 16º 16º Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA.** , 2011.

4. BALDO, T. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., GOMES, V. M., ZARA, F. J., GOMES, H. M., TEIXEIRA, M. F. S. ESTUDO DA VIABILIDADE DOS SIRIS-AZUIS " *Callinectes danae*" COMO BIOINDICADORES PARA ANÁLISE DE METAIS TRAÇOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP) In: 16º Encontro Nacional de Química Analítica (16º ENQA), 2011, Campos do Jordão/SP. **Anais do 16º Encontro Nacional de Química Analítica (16º ENQA).** , 2011.

5. PROENÇA, C. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., de Carvalho, Luiz Carlos Soares, FERREIRA, A. L., RAMOS, D., TEIXEIRA, M. F. S. Influência das Variáveis Meteorológica sobre a Concentração de Chumbo em Particulados Atmosféricos In: 18º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-IPWS, 2011, São José do Rio Preto/SP. **Anais do 18º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-IPWS.** , 2011.

6. BALDO, T. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., ZARA, F. J., GOMES, H. M., TEIXEIRA, M. F. S. UTILIZAÇÃO DO BIOINDICADOR, *Callinectes danae*, PARA A QUANTIFICAÇÃO DE METAIS TÓXICOS PELA TÉCNICA DE POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL In: 18º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2011, São José do Rio Preto/SP. **Anais do 18º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti.** , 2011.

7. BALDO, T. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., GOMES, H. M., ZARA, F. J., TEIXEIRA, M. F. S. Análise de Cádmiio, Chumbo e Cobre por Polarografia em Siris-Azuis (*Callinectes danae*) Provenientes do Estuário de São Vicente/Santos In: 33 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2010, Águas de Lindóia/SP. **Anais da Reunião**

Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2010.

8. BALDO, T. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., GOMES, H. M., ZARA, F. J., TEIXEIRA, M. F. S. Avaliação da Contaminação por Metais Tóxicos (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+}) em Siris-Azuis (*Callinectes danae*) Utilizando Polarografia In: XVII Encontro de Química da Região Sul (SBQ-Sul), 2010, Curitiba/PR. **Anais do XVII Encontro de Química da Região Sul (SBQ Sul).** , 2010.

9. PROENÇA, C. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., GOMES, H. M., TEIXEIRA, M. F. S. Avaliação de Metais Poluentes em Particulados Atmosféricos por Análise Polarográfica In: XVII Encontro de Química da Região Sul (SBQ-Sul), 2010, Curitiba/PR. **Anais do XVII Encontro de Química da Região Sul (SBQ Sul).** , 2010.

10. MASCARENHAS, A. C. V., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., TEIXEIRA, M. F. S. BIOSSENSOR ELETROQUÍMICO DE SEGUNDA GERAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE GLICOSE In: 33 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2010, Águas de Lindóia/SP. **Anais da 33 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2010.

11. OLIVEIRA, Y. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., TEIXEIRA, M. F. S. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM NANOPARTÍCULAS DE Pt/C E COMPLEXO DE VANÁDIO In: 33 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2010, Águas de Lindóia/SP. **Anais da Sociedade Brasileira de Química (SBQ).** , 2010.

12. SILVA, L. S., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., GOMES, H. M., TEIXEIRA, M. F. S. Determinação de Zinco em Águas Pluviais por Polarografia In: XVII Encontro de Química da Região Sul (SBQ-Sul), 2010, Curitiba/PR. **Anais do XVII Encontro de Química da Região Sul (SBQ Sul).** , 2010.

13. RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., TEIXEIRA, M. F. S. ELETRODO DE PLATINA MODIFICADO COM OXO-COMPLEXO POLIPÍRIDIL DINUCLEAR DE RUTÊNIO: UM PROMISSOR SENSOR ELETROQUÍMICO In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2010, Águas de Lindóia/SP. **ANAIS DA 33 REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (SBQ).** , 2010.

14. RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., MARCOLINO JUNIOR, L. H., TEIXEIRA, M. F. S. ESTUDO DE FILMES POLIMÉRICOS DE COMPLEXOS A BASE DE TIOFENO-SCHIFF NA CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS In: XVII Encontro de Química da Região Sul (SBQ-Sul), 2010, Curitiba/PR. **Anais do XVII Encontro de Química da Região Sul (SBQ-Sul).** , 2010.

15. OLIVEIRA, Y. A., RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., SILVA, M. R., ÂNGELO, A. C. D., TEIXEIRA, M. F. S. Estudo Eletroquímico de um Eletrodo Modificado com Nanocompósito Pt/C-VO(5metil-salen)-Nafion In: XVII Encontro de Química da Região Sul (SBQ-Sul), 2010, Curitiba/PR. **Anais do XVII Encontro de Química da Região Sul (SBQ Sul).** , 2010.

16. RAYMUNDO-PEREIRA, P. A., MASCARENHAS, A. C. V., TEIXEIRA, M. F. S. NEW MEDIATOR FOR ELECTROCHEMICAL BIOSENSOR BASED ON RUTHENIUM OXO-COMPLEX In: XV BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 2010, Angra dos Reis/RJ. **ANAIS XV BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY.** ,

2010.

17. PEREIRA, P. A. R., MARCOLINO JUNIOR, L. H., CAETANO, F. R., BERGAMINI, M. F., TEIXEIRA, M. F. S. Desenvolvimento de um EPCM com Oxo-complexo Polipiridil Dinuclear de Rutênio para Determinação de Polifenóis Totais em Amostras Reais In: 15º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica (CIAQA), 2009, Salvador/BA. **Anais do 15º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica (CIAQA).**, 2009.

18. TEIXEIRA, M. F. S., BOCCHI, N., PEREIRA, P. A. R. Desenvolvimento de um Sensor para Íons Lítio Baseado na Nanoestrutura Espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{10,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{F}_{0,02}$ In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE, 2009, Fortaleza - CE. **Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica.**, 2009.

19. Freitas, B. H., BOCCHI, N., PEREIRA, P. A. R., TEIXEIRA, M. F. S. Estudo da Resposta Potenciométrica do Óxido $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{10.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ na Otimização de Sensor Seletivo para Íons Lítio In: 31 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. **31 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.**, 2008.

20. PEREIRA, P. A. R., BRITO, I. A. O., Martin, C. S., Lanfredi, S., Nobre M. A. L. Análise do Efeito da Distribuição de Cátions Zn^{2+} na Estrutura do Espinélio Inverso $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ Sobre o Parâmetro de Rede. In: 30 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. **30 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.**, 2007.

21. PEREIRA, P. A. R., Martin, C. S., LIMA, A. R. F., Lanfredi, S., Nobre M. A. L. Preparação de Partículas Nanométricas Amorfas de $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ In: 30 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. **30 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.**, 2007.

22. PEREIRA, P. A. R., VITRO, P. H., Martin, C. S., Lanfredi, S., Nobre M. A. L. Análise Distribuição de Tamanho de Poros em Pós Nanométricos do Óxido Tipo Espinélio Inverso $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ Dopado com metais de transição Mn^{2+} , Co^{2+} e Cr^{3+} Obtida por Síntese Química In: XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2006, Bauru. **XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP.**, 2006.

23. ALVES, W., PEREIRA, P. A. R., SALMAZO, L. O., FURLAN, M., TEIXEIRA, M. F. S., Nobre M. A. L., Lanfredi, S. Efeito da Pressão de Compactação e Temperatura de Sinterização Sobre a Densificação de Cerâmicas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Preparadas Via Moagem de Alta Eficiência In: XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2006, Bauru. **XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP.**, 2006.

24. PEREIRA, P. A. R., Nobre M. A. L., Lanfredi, S. Efeitos da Temperatura de Pós-Cerâmicos de solução sólida $\text{Zn}_5\text{CoCrSb}_2\text{O}_{12}$: Metodologia de Análise Baseada em Medidas de Adsorção-Desorção de Nitrogênio. In: XVII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2005, Presidente Prudente. **XVII Congresso de Iniciação Científica da Unesp.**, 2005.

25. PEREIRA, P. A. R., Lanfredi, S., TEIXEIRA, S. R., Nobre M. A. L. Efeitos da Temperatura de Preparação de Pós Cerâmicos de Solução Sólida $\text{Zn}_5\text{CoCrSb}_2\text{O}_{12}$: Metodologia de Análise Baseada em Medidas de Adsorção-Desorção de Nitrogênio. In: XVII

Congresso de Iniciação Científica, 2005, Presidente Prudente. **XVII Congresso de Iniciação Científica**. , 2005.

“Nunca considere seu estudo como uma obrigação, mas sim como a oportunidade indescritível de aprender sobre a influência libertadora da beleza no domínio do espírito, para seu prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual pertencerá seu trabalho.”

Albert Einstein

RAYMUNDO-PEREIRA, P.A. **Estudo de Filmes Poliméricos de Complexos a Base de Tiofeno-Schiff na Construção de Sensores Eletroquímicos**. 2011. 176 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas e Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto e Presidente Prudente.

RESUMO

Os polímeros condutores a Base de Tiofeno-*Schiff* despontam como materiais alternativos para obtenção de eletrodos modificados com potencial aplicação em sensores químicos devido as excelentes propriedades condutoras e quelantes conferidas pelo poli-tiofeno e pelas Bases de *Schiff*, respectivamente. Neste trabalho, o complexo Tiofeno-*Salen* foi sintetizado e caracterizado por UV-Vis e FTIR, em seguida, monômeros complexos metálicos-tiofeno-*Schiff* foram sintetizados com a complexação de cátions metálicos de transição como Ni^{2+} , Cu^{2+} , VO^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} e Ce^{4+} e novamente caracterizados por UV-Vis e FTIR para comprovar a formação dos monômeros complexos metálicos-tiofeno-*Schiff*. Filmes poliméricos desses complexos metálicos foram obtidos pela técnica de eletropolimerização anódica e foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica em solução aquosa. Verificou-se a influência de diversas variáveis experimentais tais como solvente, eletrólito de suporte, intervalo de varredura de potenciais, velocidade de varredura de potenciais, concentração do monômero e número de ciclos durante a etapa de eletropolimerização. Os substratos condutores utilizados na etapa de eletropolimerização foram o eletrodo de platina e o eletrodo de carbono vítreo, demonstrando a influência do substrato condutor na etapa de eletropolimerização e verificou-se que o eletrodo de platina apresentou maior eficiência de transferência eletrônica quando comparado ao eletrodo de carbono vítreo devido a natureza amorfa do carbono vítreo para esses filmes poliméricos estudados. Os eletrodos de platina modificados com esses filmes poliméricos foram também utilizados no estudo das suas propriedades eletroquímicas para a detecção de analitos de interesse analítico como L-dopa, ditionito, piridoxina, sulfito, nitrito, L-tiroxina e ácido gálico.

Palavras-Chave: Bases de *Schiff*, tiofeno-*Schiff*, Eletropolimerização, Eletrodo Modificado, Comportamento Eletroquímico, Sensores Químicos.

RAYMUNDO-PEREIRA, P.A. **Estudo de Filmes Poliméricos de Complexos a Base de Tiofeno-Schiff na Construção de Sensores Eletroquímicos**. 2011. 176 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas e Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto e Presidente Prudente.

ABSTRACT

Conducting polymers of the Thiophene-*Schiff* Bases emerge as alternative materials to obtain modified electrodes with potential applications in chemical sensors due to the excellent conductive chelating properties conferred by the poly-thiophene and the *Schiff* Bases, respectively. In this work, the complex Thiophene-*Salen* was synthesized and characterized by UV-Vis and FTIR, then monomers complex metals-thiophene-*Schiff* were synthesized with the complexation of cations of transition metals such as Ni^{2+} , Cu^{2+} , VO^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} and Ce^{4+} and again characterized by UV-Vis and FTIR to confirm the formation of monomer-metal complexes with thiophene-*Schiff*. Polymer films of these complexes were obtained by anodic electropolymerization technique and were characterized electrochemically by cyclic voltammetry in aqueous solution. There was the influence of different experimental variables such as solvent, supporting electrolyte, potential scan range, potential scan rate, monomer concentration and number of cycles during the electropolymerization. The conductive substrates used in the electropolymerization were platinum electrode and a glassy carbon electrode, demonstrating the influence of the conductive substrate in the electropolymerization and was found that the platinum electrode showed a higher electron transfer efficiency when compared to the carbon electrode vitreous due to amorphous nature of glassy carbon for these polymer films studied. The platinum modified electrodes with these polymer films were also used to study their electrochemical properties for the detection of analytes of analytical interest as L-dopa, dithionite, pyridoxine, sulphite, nitrite, L-thyroxine and gallic acid presented higher application as chemical sensors for these analytes.

Keywords: *Schiff* Bases, thiophene-*Salen*, Electropolymerization, Modified Electrode, Electrochemical Behaviour, Chemical Sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Síntese e estrutura da base de <i>Schiff</i> do tipo <i>Salen</i>	36
Figura 1.2 – Síntese do polímero complexo à base de tiofeno- <i>Schiff</i> [40].	38
Figura 1.3 – Polímero à base de tiofeno- <i>Schiff</i> , M representam os cátions metálicos Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , VO ²⁺ , Fe ³⁺ , Ru ³⁺ e Ce ⁴⁺	40
Figura 4.1 – Representação esquemática de uma célula eletroquímica utilizada nas medidas voltamétricas. ER – eletrodo de referência (ECS); ET – eletrodo de trabalho (carbono vítreo e platina); EA – eletrodo auxiliar (Pt).	45
Figura 4.2 – Representação esquemática da preparação do precursor 5-(2-tienil)salicilaldeído.	47
Figura 4.3 – Representação esquemática da preparação do ligante <i>N,N'</i> -Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato).	48
Figura 4.4 – Representação esquemática da preparação dos monômeros complexos metálicos-tiofeno- <i>Salen</i>	48
Figura 5.1 – Espectro de absorção UV-Vis do ligante tiofeno- <i>Salen</i> (1,0 x 10 ⁻⁴ mol/L) em acetonitrila.	51
Figura 5.2 – Espectro FTIR para o ligante tiofeno- <i>Salen</i> (KBr) obtido entre 4000 a 400 cm ⁻¹	52
Figura 5.3 – Espectro de absorção UV-Vis do monômero complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) (1,0 x 10 ⁻⁴ mol/L) em acetonitrila.	54
Figura 5.4 – FTIR entre 4000 a 400 cm ⁻¹ para o monômero complexo metálico [Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)].	55
Figura 5.5 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de platina em 0,1 mol/L Bu ₄ NPF ₆ a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em (A) ACN, em (B) CH ₂ Cl ₂ e em (C) acetona.	58
Figura 5.6 – Voltamograma cíclico do eletrodo de platina modificado em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	59
Figura 5.7 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de platina em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em 0,1 mol/L de (A) Bu ₄ NClO ₄ , (B) Bu ₄ NBF ₄ e (C) Bu ₄ NPF ₆	61

Figura 5.8 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	62
Figura 5.9 – Relação da I_{PA} (Figura 5.8) em função do raio iônico dos ânions de tetrabutylamônio utilizados na etapa de eletropolimerização.	63
Figura 5.10 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de platina em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em 0,1 mol/L de Bu ₄ NBF ₄ . Intervalo de varredura de potenciais (A) 0 a 1,4 V; (B) 0 a 1,5 V e (C) 0 a 1,6 V vs. ECS.	64
Figura 5.11 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	65
Figura 5.12 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	66
Figura 5.13 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de platina em diclorometano e 0,1 mol/L de Bu ₄ NBF ₄ , em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS a uma velocidade de varredura de potenciais de (A) 25 mV/s, (B) 50 mV/s, (C) 100 mV/s, (D) 200 mV/s e (E) 300 mV/s. ...	67
Figura 5.14 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em KCl a 0,5 mol/L obtidos a diferentes velocidades de varredura durante a etapa de eletropolimerização.	68
Figura 5.15 – Relação da concentração de polímero formado na superfície do eletrodo (I) em função da velocidade de varredura de potenciais durante o processo de eletropolimerização.	69
Figura 5.16 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de (A) 0,1 mmol; (B) 0,5 mmol e (C) 1,0 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de platina em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s em 0,1 mol/L de Bu ₄ NBF ₄ . Intervalo de varredura de potenciais 0 a 1,5 V.	70
Figura 5.17 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s em diferentes concentrações do monômero.	71
Figura 5.18 – Relação da concentração de polímero na superfície do eletrodo (I) em função da concentração de monômero em solução durante o processo de eletropolimerização.	72
Figura 5.19 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de platina em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s em 0,1 mol/L de Bu ₄ NBF ₄ , em um intervalo de varredura de	

potenciais de 0 a 1,5 V a diferentes ciclos: (A) 5, (B) 20, (C) 50, e (D) 100 ciclos, respectivamente.	73
Figura 5.20 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	74
Figura 5.21 – Relação da Γ em função do número de ciclos durante a etapa de eletropolimerização.	75
Figura 5.22 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de carbono vítreo em 0,1 mol/L Bu ₄ NPF ₆ a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em (A) acetonitrila, em (B) diclorometano e (C) acetona.	77
Figura 5.23 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. No detalhe: voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo modificado quando utilizado diclorometano como solvente na etapa de eletropolimerização.	78
Figura 5.24 – Relação entre ΔE_p em função da constante dielétrica e momento dipolo dos solventes utilizados na etapa de eletropolimerização.	79
Figura 5.25 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de carbono vítreo em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em 0,1 mol/L de (A) Bu ₄ NClO ₄ , (B) Bu ₄ NBF ₄ e (C) Bu ₄ NPF ₆	80
Figura 5.26 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	82
Figura 5.27 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de carbono vítreo em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em 0,1 mol/L de Bu ₄ NClO ₄ . Intervalo de varredura de potenciais (A) 0 a 1,1 V; (B) 0 a 1,2 V; (C) 0 a 1,3 V; (D) 0 a 1,4 V; (E) 0 a 1,5 V; e (F) 0 a 1,6 V vs. ECS, respectivamente.	83
Figura 5.28 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	84
Figura 5.29 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de carbono vítreo em diclorometano e 0,1 mol/L de Bu ₄ NBF ₄ em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS a uma velocidade de varredura de potenciais de (A) 10, (B) 25, (C) 50, (D) 100, (E) 200 e (F) 300 mV/s, respectivamente.	85

Figura 5.30 – Relação da concentração de polímero formado na superfície do eletrodo (I) em função da velocidade de varredura de potenciais durante o processo de eletropolimerização.	86
Figura 5.31 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de (A) 0,1 mmol; (B) 0,5 mmol e (C) 1 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de carbono vítreo em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 25 mV/s em 0,1 mol/L de Bu ₄ NClO ₄ . Intervalo de varredura de potenciais 0 a 1,5 V.	87
Figura 5.32 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 25 mV/s em diferentes concentrações do monômero.	88
Figura 5.33 – Relação da concentração de polímero na superfície do eletrodo (I) em função da concentração de monômero em solução durante o processo de eletropolimerização.	89
Figura 5.34 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1 mmol de complexo Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) com eletrodo de platina em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s em 0,1 mol/L de Bu ₄ NBF ₄ , em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V a diferentes ciclos: (A) 5, (B) 10, (C) 15 e (D) 20, (E) 25 e (F) 50 ciclos, respectivamente.	90
Figura 5.35 – Relação da I em função do número de ciclos utilizados na etapa de eletropolimerização.	91
Figura 5.36 – Mecanismo de eletropolimerização do Ni(tiofeno- <i>Salen</i>) [Erro! Indicador não definido].	93
Figura 5.37 – Formas de ressonância para o cátion radical formado no processo de eletropolimerização.	94
Figura 5.38 – Esquema representativo do acoplamento α - α' e α - β' durante o processo de eletropolimerização.	94
Figura 5.39 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	96
Figura 5.40 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	97
Figura 5.41 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	98

Figura 5.42 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.	99
Figura 5.43 – Dependência das correntes de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de platina modificado.	100
Figura 5.44 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] <i>versus</i> o logaritmo da velocidade de varredura.	101
Figura 5.45 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.	102
Figura 5.46 – Dependência da raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl (0,5 mol/L).	103
Figura 5.47 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.	104
Figura 5.48 – Dependência da corrente de pico anódica (I_{PA}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.	105
Figura 5.49 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] <i>versus</i> o logaritmo da velocidade de varredura.	106
Figura 5.50 – Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de (A) sulfito, (B) L-dopa e (C) nitrito, respectivamente, empregando o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em uma solução de KCl a 0,5 mol L ⁻¹ (pH = 5,6) na ausência e na presença de 1,996 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ dos analitos, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	107
Figura 5.51 – As curvas analíticas obtidas em função da concentração dos analitos.	109
Figura 5.52 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Cu(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	111
Figura 5.53 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Cu(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	112

Figura 5.54 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Cu(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.	113
Figura 5.55 – Dependência do inverso da corrente de pico catódica ($-I_{PC}$) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.....	114
Figura 5.56 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de platina modificado com poli[Cu(tiofeno- <i>Salen</i>) <i>versus</i> o logaritmo da velocidade de varredura.....	115
Figura 5.57 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Cu(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.	116
Figura 5.58 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.....	117
Figura 5.59 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Cu(tiofeno- <i>Salen</i>) <i>versus</i> o logaritmo da velocidade de varredura.	118
Figura 5.60 – Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de (A) sulfito, (B) L-dopa e (C) piridoxina, respectivamente, empregando o eletrodo de platina modificado com poli[Cu(tiofeno- <i>Salen</i>)] em uma solução de KCl a 0,5 mol L ⁻¹ (pH = 5,6) na ausência e na presença de 1,996 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ dos analitos, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	119
Figura 5.61 – Voltamogramas e cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Cu(tiofeno- <i>Salen</i>)] na presença de diferentes concentrações de (A) sulfito, (B) L-dopa e (C) piridoxina em KCl 0,5 mol/L a 25 mV/s. Em detalhe estão ilustradas as curvas analíticas obtidas pela corrente de pico catódico em função da concentração dos analitos.....	120
Figura 5.62 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de platina modificado com poli[VO(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s na ausência e na presença de oxigênio.....	121
Figura 5.63 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[VO(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.....	123
Figura 5.64 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[VO(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.	124

Figura 5.65 – Dependência das correntes de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de platina modificado com o poli[VO(tiofeno- <i>Salen</i>)].	125
Figura 5.66 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de platina modificado com poli[VO(tiofeno- <i>Salen</i>)] versus o logaritmo da velocidade de varredura.	126
Figura 5.67 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[VO(tiofeno- <i>Salen</i>)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.	127
Figura 5.68 – Dependência das correntes de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.	128
Figura 5.69 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[VO(tiofeno- <i>Salen</i>)] versus o logaritmo da velocidade de varredura.	129
Figura 5.70 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Fe(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	131
Figura 5.71 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Fe(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, na ausência e na presença de oxigênio dissolvido.	132
Figura 5.72 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Fe(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	133
Figura 5.73 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Fe(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L.	134
Figura 5.74 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de platina modificado.	135
Figura 5.75 – Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de (A) ácido gálico, (B) L-tiroxina e (C) piridoxina, respectivamente, empregando o eletrodo de platina modificado com poli[Fe(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl em uma solução de KCl a 0,5 mol L ⁻¹ (pH = 5,6) na ausência e na presença de 1,996 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ dos analitos, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	136
Figura 5.76 – As curvas analíticas obtidas em função da concentração dos analitos.	137

Figura 5.77 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Fe(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L.....	138
Figura 5.78 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.	139
Figura 5.79 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Fe(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl <i>versus</i> o logaritmo da velocidade de varredura.....	140
Figura 5.80 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Ru(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	142
Figura 5.81 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ru(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.....	143
Figura 5.82 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Ru(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L.	144
Figura 5.83 – Dependência da raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo de platina modificado com poli[Ru(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl em solução de KCl (0,5 mol/L).....	145
Figura 5.84 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Ru(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L.....	146
Figura 5.85 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.....	147
Figura 5.86 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ru(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl <i>versus</i> o logaritmo da velocidade de varredura.....	148
Figura 5.87 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Ce(tiofeno- <i>Salen</i>)](SO ₄) ₂ em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, na ausência de oxigênio dissolvido.....	150

Figura 5.88 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ce(tiofeno- <i>Salen</i>)](SO ₄) ₂ em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.	151
Figura 5.89 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Ce(tiofeno- <i>Salen</i>)](SO ₄) ₂ em solução de KCl a 0,5 mol/L.	152
Figura 5.90 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de platina modificado.	153
Figura 5.91 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de platina modificado com poli[Ce(tiofeno- <i>Salen</i>)](SO ₄) ₂ <i>versus</i> o logaritmo da velocidade de varredura.	154
Figura 5.92 – Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de (A) L-tiroxina e (B) ditionito, respectivamente, empregando o eletrodo de platina modificado com poli[Ce(tiofeno- <i>Salen</i>)](SO ₄) ₂ em uma solução de KCl a 0,5 mol L ⁻¹ (pH = 5,6) na ausência e na presença de 1,996 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ dos analitos, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	155
Figura 5.93 – Voltamogramas (A) e (B) cíclicos e (C) lineares para o eletrodo de platina modificado com poli[Ce(tiofeno- <i>Salen</i>)](SO ₄) ₂ na presença de diferentes concentrações de L-tiroxina (A) e (C) e ditionito (B) em KCl 0,5 mol/L a 25 mV/s. Em detalhe estão ilustradas as curvas analíticas obtidas pela corrente de pico anódico em função da concentração dos analitos.	157
Figura 5.94 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Ce(tiofeno- <i>Salen</i>)](SO ₄) ₂ em solução de KCl a 0,5 mol/L.	158
Figura 5.95 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.	159
Figura 5.96 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ce(tiofeno- <i>Salen</i>)](SO ₄) ₂ <i>versus</i> o logaritmo da velocidade de varredura.	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Atribuições das principais bandas observadas no espectro FTIR da Figura 5.2.	53
Tabela 5.2 – Valores de viscosidade, constante dielétrica e condutividade dos solventes orgânicos comumente utilizados para eletropolimerização [72].	57
Tabela 5.3 – Parâmetros eletroquímicos para a etapa de eletropolimerização.	75
Tabela 5.4 – Parâmetros eletroquímicos para a etapa de eletropolimerização.	92
Tabela 5.5 – Figuras de mérito obtidas para cada analito testado.	109
Tabela 5.6 – Figuras de mérito obtidas para cada analito testado.	137
Tabela 5.7 – Figuras de mérito obtidas para cada analito testado.	156

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>Salen</i>	<i>N,N'</i> -etilenobis(salicilidenoiminato)
Bu ₄ NPF ₆	Hexafluorfosfato de tetrabutilamônio
Bu ₄ NClO ₄	Perclorato de tetrabutilamônio
Bu ₄ NBF ₄	Tetrafluorborato de tetrabutilamônio
Tiofeno-Salen	<i>N,N'</i> -etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato)
ACN	Acetonitrila
vs.	Versus
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
ΔE_p	Diferença dos potenciais de pico anódico e catódico
E_{pA}	Potencial de pico anódico
E_{pC}	Potencial de pico catódico
ϵ	Constante dielétrica
D	Momento de dipolo
PF ₆ ⁻	ânion hexafluorfosfato
ClO ₄ ⁻	ânion perclorato
BF ₄ ⁻	ânion tetrafluorborato
ΔI_p	Diferença de corrente de pico anódica e catódica
I_{pA}	Corrente de pico anódica
I_{pC}	Corrente de pico catódica
Γ	Concentração eletroativa na superfície do eletrodo
v	Velocidade de varredura
Θ	Coeficiente angular
Eq.	Equação
λ	Comprimento de onda
μ	Micro
R	Constante dos gases
T	Temperatura
n	Número de elétrons
LB	Langmuir Blodgett

LbL	“ <i>Layer-by-Layer</i> ” (camada sobre camada)
UV-Vis	Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível
FTIR	Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier
RMN	Ressonância magnética nuclear
EM	Espectrometria de massas
DMF	Dimetilformamida
N ₂	Nitrogênio
O ₂	Oxigênio
[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)]	<i>N,N'</i> -Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato) de níquel (II)
[Cu(tiofeno- <i>Salen</i>)]	<i>N,N'</i> -Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato) de cobre (II)
[VO(tiofeno- <i>Salen</i>)]	<i>N,N'</i> -Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato) de vanádio (II)
[Fe(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl	<i>N,N'</i> -Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato) de ferro (III)
[Ru(tiofeno- <i>Salen</i>)]Cl	<i>N,N'</i> -Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato) de rutênio (III)
[Ce(tiofeno- <i>Salen</i>)](SO ₄) ₂	<i>N,N'</i> -Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato) de cério (IV)

SUMÁRIO

1. Introdução.....	35
1.1 Bases de Schiff.....	35
1.2 Polímeros Condutores.....	37
1.2.1 Eletropolimerização de Tiofenos.....	38
2. Métodos de Caracterização.....	40
2.1 Métodos Espectrofotométricos.....	40
2.1.1 Espectrofotometria Na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	40
2.1.2 Espectrofotometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier ..	41
2.2 Técnicas Eletroquímicas ^[65]	42
2.2.1 Voltametria Cíclica.....	42
3. Objetivos.....	43
3.1 Objetivos Gerais.....	43
3.2 Objetivos Específicos.....	43
4. Seção Experimental.....	44
4.1 Instrumentação Básica.....	44
4.1.1 Balança Analítica.....	44
4.1.2 Medidas Espectrofotométricas.....	44
4.1.3 Medidas Voltamétricas.....	44
4.2 Reagentes e Soluções.....	45
4.3 Síntese dos Monômeros Complexos Metálicos-Tiofeno- <i>Salen</i> (<i>N,N'</i> -Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato)).....	46
4.3.1 Síntese do Precursor 5-(2-tienil)salicilaldeído.....	46
4.3.2 Síntese do Ligante <i>N,N'</i> -Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato) – Tiofeno- <i>Salen</i>	47
4.3.3 Síntese dos Monômeros Complexos Metálicos-Tiofeno- <i>Salen</i> (<i>N,N'</i> -Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato)).....	48
4.4 Caracterização Físico-Química.....	49
4.5 Eletropolimerização do Complexo Metálico Tiofeno- <i>Salen</i>	49
4.6 Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos Modificados.....	50

5.	Resultados e Discussões	50
5.1	Caracterização do Monômero Complexo N,N' -Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato) – tiofeno- <i>Salen</i>	50
5.1.1	Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	50
5.1.2	Espectrofotometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier ..	51
5.2	Caracterização do Monômero Complexo Metálico N,N' -Etilenebis(5-(2-tienil)salicilideniminato) de níquel (II) – [Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)]	53
5.2.1	Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível	53
5.2.2	Espectrofotometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier ..	54
5.3	Eletropolimerização	55
5.3.1	Eletrodo de Platina	56
5.3.1.1	Influência do Solvente Orgânico na Eletropolimerização	56
5.3.1.2	Influência do Eletrólito de Suporte na Eletropolimerização	60
5.3.1.3	Influência do Intervalo de Varredura de Potenciais na Eletropolimerização ...	64
5.3.1.5	Influência da Velocidade de Varredura na Eletropolimerização	66
5.3.1.4	Influência da Concentração do Monômero na Eletropolimerização	70
5.3.1.5	Influência do Número de Ciclos na Eletropolimerização	73
5.3.2	Eletrodo de Carbono Vítreo	76
5.3.2.1	Influência do Solvente na Eletropolimerização	76
5.3.2.2	Influência do Eletrólito de Suporte na Eletropolimerização	80
5.3.2.3	Influência do Intervalo de Varredura de Potenciais na Eletropolimerização	82
5.3.2.5	Influência da Velocidade de Varredura na Eletropolimerização	84
5.3.2.4	Influência da Concentração do Monômero na Eletropolimerização	87
5.3.2.6	Influência do Número de Ciclos na Eletropolimerização	89
5.3.3	Mecanismo de Eletropolimerização	92
5.4	Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)] em Meio Aquoso	95
5.4.1	Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[Ni(tiofeno- <i>Salen</i>)]	95
5.4.1.1	Eletrodo de Platina	95
5.4.1.2	Eletrodo de Carbono Vítreo	97
5.4.2	Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais	98
5.4.2.1	Eletrodo de Platina	98
5.4.2.2	Eletrodo de Carbono Vítreo	103

5.4.3	Aplicabilidade.....	106
5.4.3.1	Curva analítica.....	109
5.5	Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[Cu(tiofeno-Salen)] em Meio Aquoso	110
5.5.1	Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[Cu(tiofeno-Salen)]	110
5.5.1.1	Eletrodo de Platina	110
5.5.1.2	Eletrodo de Carbono Vítreo	111
5.5.2	Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais.....	112
5.5.2.1	Eletrodo de Platina	112
5.5.2.1	Carbono Vítreo	115
5.5.3	Aplicabilidade.....	118
5.6	Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[VO(tiofeno-Salen)] em Meio Aquoso	120
5.6.1	Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[VO(tiofeno-Salen)]	121
5.6.1.1	Eletrodo de Platina	121
5.6.1.2	Eletrodo de Carbono Vítreo	122
5.6.2	Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais.....	123
5.6.2.1	Eletrodo de Platina	123
5.6.2.1	Eletrodo de Carbono Vítreo.....	126
5.7	Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[Fe (tiofeno-Salen)]Cl em Meio Aquoso	130
5.7.1	Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[Fe(tiofeno-Salen)]Cl	130
5.7.1.1	Eletrodo de Platina	130
5.7.1.2	Eletrodo de Carbono Vítreo	132
5.7.2	Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais.....	133
5.7.2.1	Eletrodo de Platina	133
5.7.3	Aplicabilidade.....	135
5.7.3.1	Curva analítica.....	137
5.7.2.2	Carbono Vítreo	137
5.8	Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[Ru(tiofeno-Salen)]Cl em Meio Aquoso	141
5.8.1	Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[Ru(tiofeno-Salen)]Cl.....	141
5.8.1.1	Eletrodo de Platina	141
5.8.1.2	Eletrodo de Carbono Vítreo	142

5.8.2	Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais.....	143
5.8.2.1	Eletrodo de Platina	143
5.8.2.2	Eletrodo de Carbono Vítreo	145
5.9	Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[Ce (tiofeno- <i>Salen</i>)](SO ₄) ₂ em Meio Aquoso	149
5.9.1	Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[Ce(tiofeno- <i>Salen</i>)](SO ₄) ₂	149
5.9.1.1	Eletrodo de Platina	149
5.9.1.2	Eletrodo de Carbono Vítreo	150
5.9.2	Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais.....	151
5.9.2.1	Eletrodo de Platina	151
5.9.3	Aplicabilidade.....	154
5.9.3.1	Curva analítica.....	156
5.9.3.2	Carbono Vítreo	157
6.	Conclusões.....	161
7.	Perspectivas Futuras	163
8.	Referências Bibliográficas.....	165

1. Introdução

A importância tecnológica dos sensores advém de sua ampla variedade de aplicações, dentre as quais podem ser citadas as atividades de análise e controle na área industrial, ambiental, química clínica, farmacêutica, médica e militar ^{1, 2, 3, 4}. Diversos tipos de sensores, tais como calorimétricos, ópticos, piezoelétricos, térmicos e eletroquímicos têm sido desenvolvidos ao longo dos últimos 50 anos devido ao grande avanço tecnológico e industrial observado nesses anos ^{1, 5, 6, 7, 8}. Os sensores eletroquímicos têm se destacado dentre esses diversos tipos de sensores, consequência da sua relativa facilidade de obtenção, da sua eficiência na detecção de analitos e da ampla quantidade de materiais que podem ser utilizados na sua fabricação ^{1, 9, 10, 11, 12}. Esses sensores eletroquímicos podem ser definidos como dispositivos sensíveis a estímulos produzidos por compostos ou reações químicas. A função desses dispositivos é fornecer informações qualitativas e/ou quantitativas de espécies químicas eletroativas.

A busca por novos sensores eletroquímicos tem aumentado nos últimos anos de forma intensa, como pode ser observado por uma rápida inspeção da literatura disponível ^{1, 13, 14, 15}. Dentre as inúmeras classes de materiais com propriedades adequadas para essa finalidade, os polímeros nanoestruturados têm recebido considerável atenção pela combinação de propriedades que apresentam: versatilidade na detecção de diferentes analitos como ditionito, nitrito, sulfito, L-dopa, L-tiroxina e piridoxina; processabilidade em solução e a baixas temperaturas; possibilidade de construção de dispositivos nanoestruturados por técnicas simples tais como: Langmuir Blodgett (LB), Layer-by-Layer (LbL), eletrodeposição e eletropolimerização; propriedades óticas e elétricas ajustáveis quimicamente e baixa densidade, dentre outras ^{16, 17, 18, 19, 20}.

1.1 Bases de Schiff

Bases de *Schiff* ou azometina são um grupo funcional que contém uma dupla ligação carbono-nitrogênio com o átomo de nitrogênio ligado a um grupo arila ou alquila. Bases de *Schiff* são tipicamente formadas pela condensação de uma amina e uma carbonila ativa, assim como aldeídos ou cetonas, pela adição nucleofílica formando um intermediário carbinolamina, seguido por uma desidratação para gerar uma imina estável. Esses compostos recebem esse nome em homenagem a Hugo Schiff que, em 1864, descreveu a condensação

entre um aldeído e uma amina, levando a uma base de *Schiff*^{3, 4, 21, 22}. Bases de *Schiff* que contêm substituintes arila são substancialmente mais estáveis e mais facilmente sintetizadas. Em geral, aldeídos reagem mais rápido em relação a cetonas em reações de condensação, pois levam a formação de bases de *Schiff* com menor impedimento estérico no centro metálico do ligante formado. Além disso, o carbono extra da cetona doa a densidade eletrônica ao carbono azometina tornando-a, assim, menos eletrofílica em relação ao aldeído²².

As bases de *Schiff* derivadas de salicialdeído são ligantes polidentados e são consideradas “ligantes privilegiados” pela eficácia como ligantes capazes de coordenar diferentes metais, formando diversos complexos estáveis com diferentes cátions metálicos de transição. Esses complexos têm sido frequentemente estudados como catalisadores^{5, 6, 23, 24}, mediadores redox em reações orgânicas^{7, 8, 25, 26} e em eletrocatalise^{9, 10, 27, 28}. Muitas dessas bases apresentam um segundo grupo funcional, geralmente um grupo OH, próximo à função amina. Essa proximidade dos grupos funcionais permite a formação de 5 ou 6 anéis quelantes quando coordenados com íons metálicos atribuindo-as um desempenho muito importante em química de coordenação por formarem facilmente complexos estáveis com muitos íons metálicos de transição^{21, 22}. Devido a diversos métodos de síntese, numerosas bases de *Schiff* de vários tipos de estruturas podem ser sintetizadas.

Provavelmente, o melhor ligante é a base de *Schiff*, conhecido como *N,N'*-etilenobis(salicilidenoiminato) ou *Salen*. As propriedades desses ligantes podem ser acompanhadas pelos efeitos eletrônicos e estéricos dos grupos substituintes²¹. A base de *Schiff* do tipo *Salen* (Figura 1.1) é um ligante simétrico derivado da etilenodiamina de fácil preparação com baixo custo, apresentando excelentes propriedades quelantes pela fácil incorporação de íons metálicos e facilidade em adotar diferentes geometrias no estudo de modelagem^{11, 12, 29, 30}.

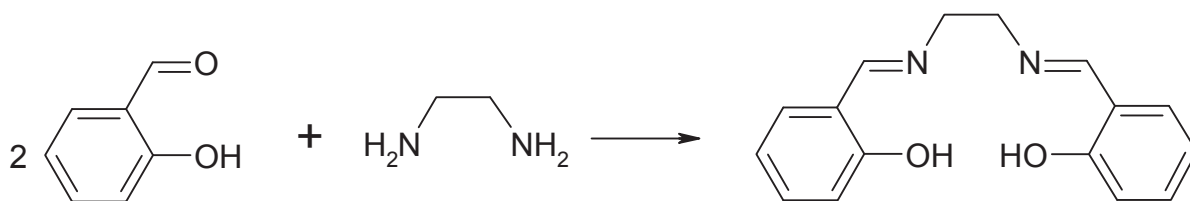


Figura 1.1 – Síntese e estrutura da base de *Schiff* do tipo *Salen*.

1.2 Polímeros Condutores

Nos últimos anos, uma nova classe de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, e sua importância está relacionada à característica de condutores. Todos os membros dessa classe de materiais, denominados de polímeros condutores, possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia ³¹. Porém, quando ocorre um desbalanceamento de cargas ao longo da cadeia polimérica principal, as duplas ligações adquirem “mobilidade”, ou seja, podem deslocar-se ao longo da cadeia, através da ressonância entre a dupla ligação e o excesso ou deficiência de elétrons.

A velocidade desses “saltos” eletrônicos (*hopping*) é extremamente alta e, na prática, o fenômeno que se observa é uma *deslocalização* dos elétrons das ligações do tipo π . Um exemplo clássico desse fenômeno é a deslocalização que ocorre no anel do benzeno, onde os elétrons das ligações π encontram-se fracamente presos aos átomos de carbono do anel, permitindo que as conformações isoméricas do benzeno se alternem incessantemente em alta velocidade ³².

Em materiais poliméricos, o resultado dessa conjugação é satisfatório, pois o material passa a conduzir em um patamar muito maior ($10^5 - 10^{15}$ vezes) em relação a sistemas não conjugados, absorvendo fortemente radiação na faixa do visível e do infravermelho próximo e torna-se insolúvel e infusível, pela elevada rigidez estrutural adquirida ³². O interesse científico é decorrente da possibilidade de combinar, em um mesmo material, as propriedades elétricas de um metal com as vantagens de um polímero orgânico ³³.

Dentre os polímeros condutores, o politiofeno tem se tornado objeto de considerável interesse por sua alta estabilidade nas condições ambientes e sua versatilidade estrutural. Assim, pode ser desenvolvida uma variedade de estruturas através da substituição no anel tiofênico, com o objetivo de promover um maior controle das propriedades eletrônicas e eletroquímicas dos filmes poliméricos ^{23, 34}.

A preparação de polímeros contendo complexos metálicos vem sendo estudada intensivamente como macromoléculas para propriedade magnética ^{24, 35}, eletroluminescente ^{25, 36}, transportador de oxigênio ^{26, 37} e reação catalítica ^{27, 38}. Pesquisadores têm trabalhado para integração do complexo do tipo *Salen* em matrizes poliméricas e oligoméricas na obtenção de materiais nanoestruturados com favoráveis propriedades físico-químicas ^{28, 39}. Kingsborough e Swager ^{29, 30, 40, 41} foram os primeiros a reportar a obtenção de polímeros à base de tiofeno-

Schiff para os cátions metálicos Co(II) e Cu(II). O monômero foi preparado pela introdução do grupo tiofeno na posição *para* na molécula de salicilaldeído (Figura 1.2) e o polímero resultante foi sequentemente obtido pela eletropolimerização do complexo em acetonitrila por varreduras de potenciais entre -0,75 V a +0,85 V vs. Ferroceno/Ferroceno⁺. Após os primeiros trabalhos de Kingsborough e Swager^{40, 41}, alguns outros trabalhos com complexos poliméricos à base de tiofeno-*Schiff* foram propostos na literatura como novos materiais para diferentes afinidades^{42, 43, 44}.

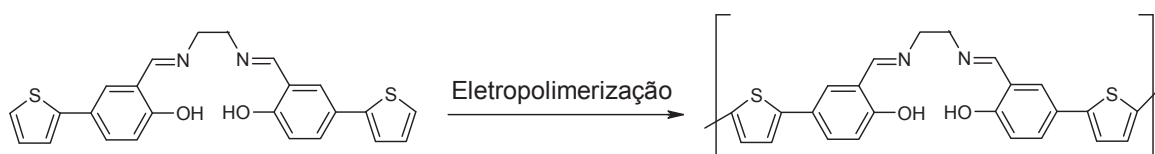


Figura 1.2 – Síntese do polímero complexo à base de tiofeno-*Schiff*⁴⁰.

1.2.1 Eletropolimerização de Tiofenos

A síntese de novos polímeros conjugados através da funcionalização das moléculas precursoras é uma ferramenta atraente para obtenção de materiais com características específicas, pois a estrutura do polímero é um fator determinante nas suas propriedades físico-químicas. Assim, a maioria dos pesquisadores tem direcionado o seu interesse na síntese de novos materiais, com estrutura e função pré-definidas para uma determinada aplicação^{34, 45, 46}.

A obtenção de materiais poliméricos a partir de derivados do tiofeno é realizada desde 1950 por Meisel *et al.*⁴⁷. Ao longo desses anos, tais derivados têm sido essencialmente obtidos a partir de dois métodos de polimerização: química e eletroquímica. A escolha por um método de síntese ocorre em função da aplicação prevista.

Na síntese química ocorre a oxidação direta dos monômeros envolvidos por um oxidante químico ou catalisador apropriado, levando à formação de um cátion radical. Um fator importante para que a reação ocorra é a utilização de um agente oxidante ou catalisador que possua um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero⁴⁸. A eletropolimerização, como forma de obtenção de polímeros é usualmente um método simples e barato, onde a síntese pode ser facilmente controlada e resulta diretamente em um eletrodo modificado. Além disso, apresenta outras vantagens sobre a síntese química, como a obtenção de um “produto limpo” na maioria dos casos, não necessitando extração da mistura inicial

monômero/oxidante/solvente; ausência de catalisador; deposição direta do polímero condutor sobre a superfície do eletrodo; controle da espessura do filme, permitindo, também, a possibilidade de acoplamento com técnicas espectroscópicas *in situ* do processo de crescimento do polímero, através de técnicas espectroeletroquímicas⁴⁹.

No caso da eletropolimerização de moléculas orgânicas heterocíclicas, como os tiofenos, ocorre com a formação de um cátion-radical do monômero, seguida pelo acoplamento α - α' dos cátions radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros que se formam. A deposição do polímero condutor sobre o substrato ocorre através da precipitação de oligômeros quando se atinge um comprimento crítico de cadeia⁵⁰.

Especificamente na eletropolimerização de tiofenos, a síntese envolve uma vasta gama de variáveis experimentais tais como: solvente, eletrólito, concentração do monômero, temperatura, geometria da cela, natureza e forma dos eletrodos, e o potencial aplicado. Consequentemente, essa diversidade de condições experimentais determina a estrutura e propriedade do polímero resultante⁵¹. Politiofenos condutores são comumente preparados em solventes apróticos rigorosamente anidros, com alta constante dielétrica e baixa nucleofilicidade tais como: acetonitrila, benzonitrila, nitrobenzeno e carbonato de propileno^{52, 53, 54}. A natureza do ânion utilizado como eletrólito afeta significativamente a morfologia e as propriedades eletroquímicas dos politiofenos. Geralmente, estes são produzidos em presença de ânions como ClO_4^- , BF_4^- ou AsF_6^- , associado a cátions lítio ou tetraalquilamônio⁵⁴.

O politiofeno e seus derivados apresentam características eletrônicas e ópticas, além de estabilidade à temperatura ambiente e relativa facilidade de modificação da estrutura do monômero³⁴. Esses fatores levam à perspectiva de que as propriedades dos derivados de politiofenos podem ser determinadas através da elaboração de novas rotas sintéticas para obtenção de novos materiais com características diferenciadas^{34, 45, 46, 55, 56, 57, 58}.

Apesar da intensa investigação ao longo da última década, poucos trabalhos são relatados na literatura sobre a construção de sensores eletroquímicos baseados nos poli-metálicos-tiofeno-*Schiff*. A incorporação de complexos metálicos-tiofeno-*Schiff* em forma de polímero oferece algumas vantagens em certas aplicações tais como: a possibilidade de controlar a espessura do filme na superfície do eletrodo, boa propriedade da membrana nanoestruturada formada, facilidade em realizar medidas eletroquímicas em meio aquoso e fácil preparação dos eletrodos modificados.

Agregando-se as principais propriedades dos ligantes do tipo *Salen* (bases de *Schiff*) às características e facilidades de obtenção de filmes poliméricos nanoestruturados dos *poli*-metálicos-tiofenos-*salen* tornam-se objeto de considerável interesse devido à alta estabilidade nas condições ambientes e à sua versatilidade estrutural. A imobilização de nanoestruturas químicas na superfície de eletrodos é uma área de pesquisa da eletroquímica que tem apresentado notável avanço na última década. O interesse nessa área é motivado por diversas aplicações tais como o desenvolvimento de sistemas eletrocatalíticos, revestimentos em semicondutores como fotossensibilizador e na montagem de sensores químicos ²¹.

A modificação do eletrodo com nanoestruturas químicas pode trazer melhoria na seletividade de reação, aceleração de transferência de carga, permeação seletiva de analitos e estabilidade do sistema catalítico ^{59, 60, 61, 62}. Nesse sentido, o presente trabalho vem contribuir apresentando novos materiais e métodos que podem ser utilizados para a obtenção de sensores eletroquímicos. Dentre os materiais estudados para essa finalidade, os polímeros conjugados nanoestruturados à base de tiofeno-*Schiff* são estudados, Figura 1.3.

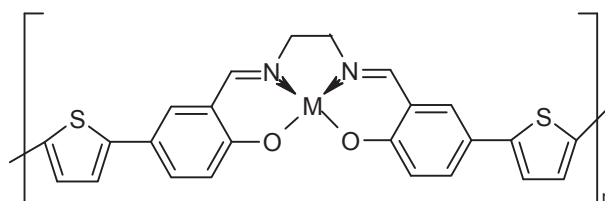


Figura 1.3 – Polímero à base de tiofeno-Schiff, M representam os cátions metálicos Ni^{2+} , Cu^{2+} , VO^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} e Ce^{4+} .

2. Métodos de Caracterização

2.1 Métodos Espectrofotométricos

2.1.1 Espectrofotometria Na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectrofotometria na região do UV-Vis é uma das técnicas mais empregadas para a caracterização óptica. Com essa técnica é possível analisar a transmissão, absorção ou reflexão da luz no material em função do comprimento de onda, permitindo estudar o que

acontece na interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ao visível e parte na região do infravermelho próximo. Sendo assim, é possível avaliar prováveis surgimentos de bandas de absorção, devido à complexação e/ou estruturas com cargas e relacioná-los com parâmetros ópticos ⁶³. Para um elétron passar de um nível de energia mais baixo para outro mais alto, deve absorver uma quantidade de energia igual ao *gap* (diferença de energia) entre esses dois níveis, sendo que, para os elétrons mais externos dos átomos, as energias necessárias para transições eletrônicas correspondem a fótons com frequência na região do UV-Vis. As bandas de energia formadas devem-se a inúmeras interações nos sólidos ou em moléculas, como a interação entre elétrons vizinhos, entre elétrons e núcleos vizinhos, entre elétrons e seus próprios núcleos. A banda de um dado material possui valores de energia muito particulares, logo, as absorções de fótons de luz em determinadas frequências também são muito particulares, sendo o espectro de absorção de um dado material é característico do mesmo.

2.1.2 Espectrofotometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

Essa técnica estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, principalmente a que se relaciona aos níveis de energia de átomos ou moléculas. O espectro infravermelho é obtido pela passagem da radiação através da amostra e determina em qual fração da radiação incidente é absorvida uma energia particular. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que essa absorção é relacionada ao tipo de ligação química existente no material. Dentre os diversos fatores que podem ser monitorados por essa técnica, pode-se citar a estrutura cristalina, coordenação do composto, massa atômica e a força de ligação ou grupos de ligações ⁶⁴.

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. O infravermelho e demais métodos espectroscópicos, como a ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de massas (EM), constituem hoje os principais recursos para identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas. Além disso, vem sendo utilizada na caracterização de diversos componentes orgânicos e com uma ampla gama de bancos de dados para esses materiais ⁶⁴. A interpretação do espectro dos compostos orgânicos

pode ser realizada atribuindo frequências de vibração a determinados grupos de átomos quando relacionados à estrutura.

2.2 Técnicas Eletroquímicas ⁶⁵

Uma grande variedade de técnicas eletroquímicas tem sido utilizada na caracterização eletroquímica. Esses métodos podem ser divididos em duas classes, os métodos eletrolíticos e não eletrolíticos. Os métodos eletrolíticos são baseados em fenômenos físico-químicos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo e a solução. Os métodos não eletrolíticos são baseados nos fenômenos que ocorrem no seio da solução. As técnicas voltamétricas estão incluídas nos métodos eletrolíticos.

2.2.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma das técnicas eletroquímicas em que se estuda a variação da relação potencial-corrente em uma célula eletrolítica apropriada, submetida a uma varredura de potencial cíclico. A célula voltamétrica é constituída por três eletrodos: um eletrodo de trabalho (eletrodo polarizável), um eletrodo de referência (Ag/AgCl ou eletrodo de calomelano saturado) e um eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo (fio ou placa de platina). Esses eletrodos se encontram imersos em uma solução da espécie eletroativa de interesse (analito) contendo um excesso de um eletrólito inerte (eletrólito suporte) responsável por diminuir a resistência da solução e garantir o controle difusional das espécies. Esses três eletrodos são conectados a um potenciostato que aplica potenciais num intervalo pré-definido e fornece o sinal de corrente.

Esse sinal de corrente registrado dá origem ao voltamograma, que se trata de uma curva de potencial *vs.* corrente. Um estudo do voltamograma pode fornecer informações do comportamento eletroquímico da espécie em estudo. Para um sistema reversível, temos algumas informações tais como:

- A corrente de pico é proporcional à concentração da espécie oxidada ou reduzida: $I_p \propto C^*$.
- A corrente de pico é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura: $I_p \propto v^{1/2}$.
- O potencial de pico independe da velocidade de varredura.
- A razão das correntes de pico (I_{pa}/I_{pc}) é igual a 1 unidade.

A variação da velocidade de varredura no perfil do voltamograma é comumente estudada para se obterem parâmetros cinéticos e de reversibilidade do sistema eletroquímico, como também determinar o processo pelo qual espécies chegam à superfície do eletrodo (adsorção e difusão) e na identificação de reações químicas homogêneas acopladas. Dentro dos métodos voltamétricos de análise, a técnica mais utilizada é a voltametria.

3. Objetivos

3.1 Objetivos Gerais

Os objetivos gerais são construir e estudar o desempenho eletroquímico de eletrodos constituídos com filmes poliméricos de complexos de tiofeno-*Schiff* com propriedade redox e avaliar suas aplicações na determinação de substâncias potencialmente oxidadas e/ou reduzidas como L-dopa, L-tiroxina, piridoxina, ácido gálico, sulfito, nitrito e ditionito.

3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos para obtenção dos *poli*-metálicos-tiofeno-*Schiff* são:

- Síntese do monômero complexo de tiofeno-*Schiff*.
- Caracterização do monômero complexo de tiofeno-*Schiff* via FTIR e UV-Vis.
- Síntese dos monômeros complexos metálicos de tiofeno-*Schiff* com os metais: Ni^{2+} , Cu^{2+} , VO^{2+} , Ru^{3+} , Fe^{3+} e Ce^{4+} .
- Caracterização dos monômeros complexos metálicos-tiofeno-*Schiff* via FTIR e por UV-Vis.
- Eletropolimerização dos monômeros-complexos-metálicos.
- Caracterização eletroquímica em solução aquosa dos eletrodos modificados com os filmes poliméricos.
- Aplicação dos eletrodos modificados em relação a espécies de interesse analítico.

4. Seção Experimental

4.1 Instrumentação Básica

4.1.1 Balança Analítica

Todas as pesagens foram realizadas utilizando-se uma balança analítica Mettler, modelo Adventurer OHAUS, com precisão de $\pm 0,1$ mg.

4.1.2 Medidas Espectrofotométricas

Medidas espectrofotométricas na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) foram realizadas em cubetas de quartzo com 1,000 cm de caminho óptico e em um Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1650PC e na região do Infravermelho por Transformada de Fourier em um Espectrofotômetro, marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1, ambos acoplados ao microcomputador. Os equipamentos utilizados estão alocados na Central de Laboratórios da FCT/UNESP.

4.1.3 Medidas Voltamétricas

As medidas voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica de 25 mL contendo três eletrodos (Figura 4.1), sendo um eletrodo de trabalho (carbono vítreo ou platina), um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um eletrodo auxiliar de platina, conectados a um Potenciostato/Galvanostato μ AUTOLAB Type III (Eco Chemie) acoplado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES 4.9.

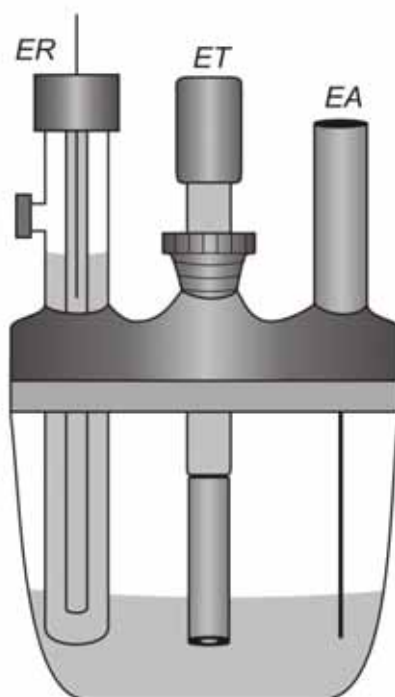


Figura 4.1 – Representação esquemática de uma célula eletroquímica utilizada nas medidas voltamétricas. **ER** – eletrodo de referência (ECS); **ET** – eletrodo de trabalho (carbono vítreo ou platina); **EA** – eletrodo auxiliar (Pt).

Os eletrodos de platina e carbono vítreo foram limpos utilizando um método desenvolvido neste trabalho. Inicialmente, os eletrodos foram imersos em uma solução piranha (3:1 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) por 30 minutos e lavados com água destilada em abundância. Em seguida, foram polidos com uma suspensão de alumina ($0,05 \mu\text{m}$), novamente lavados com água destilada em abundância e polidos novamente com algodão embebido em etanol para completa limpeza da superfície eletroativa.

4.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e foram utilizados sem prévia purificação. Para o preparo de soluções orgânicas, foram utilizados solventes previamente secos e mantidos com a presença de peneiras moleculares. As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água destilada. Os reagentes de partida foram 5-bromosalicilaldeído, bis(trifenilfosfina) dicloro paládio (II) ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$), tributilestanil tiofeno ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{SSn}$),

acetato de níquel (II), acetato de cobre (II), sulfato de vanádio (II), cloreto de ferro (III), cloreto e rutênio (III), sulfato cérico (IV), etilenodiamina, hexano, éter etílico e dimetilformamida, todos reagentes Sigma-Aldrich[®], e foram utilizados para a síntese dos complexos metálicos-tiofeno-*Salen*.

Na etapa de eletropolimerização dos monômeros complexos metálicos-tiofeno-*Salen* foram utilizadas soluções na ausência de oxigênio, contendo 1 mmol do complexo metálico-tiofeno-*Salen* e diferentes eletrólitos de suporte foram analisados tais como: perclorato de tetrabutilamônio (Bu₄NClO₄), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (Bu₄NPF₆) e tetrafluorborato de tetrabutilamônio (Bu₄NBF₄) sempre na concentração de 0,1 mol/L dissolvido em três diferentes solventes orgânicos: acetona, acetonitrila (CH₃CN) ou diclorometano (CH₂Cl₂). Todos os reagentes utilizados nesta etapa foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich[®]. Uma solução aquosa de KCl a 0,5 mol/L foi utilizada para os estudos do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados.

4.3 Síntese dos Monômeros Complexos Metálicos-Tiofeno-*Salen* (*N,N'*-Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato))

Os complexos metálicos-tiofeno-*Schiff* foram sintetizados, pois não são disponíveis comercialmente. A preparação dos monômeros complexos metálicos foi adaptada baseando-se nos procedimentos descritos na literatura^{40-44, 66, 67}.

4.3.1 Síntese do Precursor 5-(2-tienil)salicilaldeído

O método de preparação do precursor utilizado foi adaptado ao proposto por Swager *et al.*⁴⁰. Inicialmente, uma mistura foi preparada pela adição de 14,16 mmol de 5-bromosalicilaldeído; 0,71 mmol do catalisador *bis*(trifenilfosfina) dicloro paládio (II) (PdCl₂(PPh₃)₂); 21,24 mmol de tributilestanil tiofeno em 25 mL de dimetilformamida. Essa mistura foi homogeneizada em banho ultrassônico por 1 hora. A mistura reacional foi aquecida a 80 °C por 16 horas sobre atmosfera de nitrogênio. Durante esse período, a coloração da mistura altera-se de amarelo à vermelho escuro. A solução foi filtrada e transferida para um funil de separação, diluída com éter dietílico gelado e lavada com cloreto de amônio diluído.

A fase orgânica foi coletada e filtrada em papel filtro quantitativo, o sobrenadante foi coletado e o solvente foi evaporado à temperatura ambiente obtendo-se um composto amarelo. O solvente absorvido no filtrado foi removido em um dessecador à pressão reduzida para formação de uma goma sólida amarela, que foi recristalizada e lavada com pequenas porções de hexano. O sólido amarelo foi seco a vácuo para formação de um pó fino.

A Figura 4.2 apresenta uma representação esquemática da preparação do precursor 5-(2-tienil)salicilaldeído.

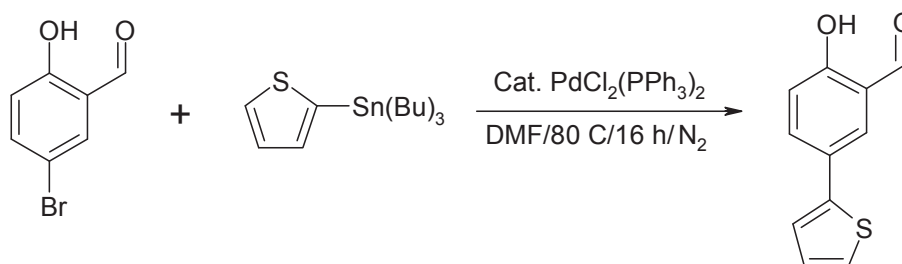


Figura 4.2 – Representação esquemática da preparação do precursor 5-(2-tienil)salicilaldeído.

4.3.2 Síntese do Ligante *N,N'*-Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato) – Tiofeno-Salen

A obtenção do ligante *N,N'*-Etilenobis(5-(2-tienil)salicilidenimina) foi baseada na condensação do precursor 5-(2-tienil)salicilaldeído com etilenodiamina⁴⁴. Uma solução contendo 2,0 mmol do precursor 5-(2-tienil)salicilaldeído e 1 mmol de etilenodiamina foi preparada em 30 mL de etanol à quente.

A mistura reacional foi mantida sob aquecimento a 60 °C durante 12 horas, em agitação constante, sobre atmosfera de nitrogênio. Após o aquecimento, a mistura reacional foi mantida em repouso por 12 horas e sob refrigeração a 5 °C, a fim de se obter um maior rendimento do produto final. A solução foi filtrada a vácuo obtendo-se um sólido amarelo, que foi lavado com pequenas porções de etanol gelado e hexano. Esse sólido foi mantido em um dessecador sob vácuo por 12 horas, para completa evaporação dos solventes. O ligante foi caracterizado por UV-Vis e FTIR para confirmação do produto final.

A Figura 4.3 apresenta uma representação esquemática da preparação do ligante *N,N'*-Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato).

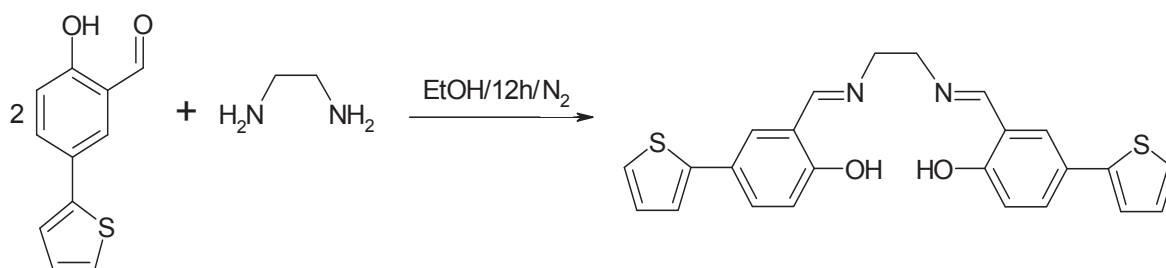


Figura 4.3 – Representação esquemática da preparação do ligante *N,N'*-Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato).

4.3.3 Síntese dos Monômeros Complexos Metálicos-Tiofeno-*Salen* (*N,N'*-Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato))

Os monômeros complexos metálicos *N,N'*-Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato) de níquel (II) ([Ni(tiofeno-*Salen*)]), de cobre (II) ([Cu(tiofeno-*Salen*)]), de vanádio (II) ([VO(tiofeno-*Salen*)]), de ferro (III) ([FeCl(tiofeno-*Salen*)]), de rutênio (III) ([RuCl(tiofeno-*Salen*)]) e de cério (IV) ([Ce(SO₄)₂(tiofeno-*Salen*))] foram preparados de acordo com o método descrito na literatura ⁶⁷.

O ligante tiofeno-*Salen* (3 mmol) foi dissolvido em 20 mL de etanol. A solução obtida foi adicionada lentamente a 50 mL de uma solução contendo 3 mmol de sal do metal (acetato de níquel (II), acetato de cobre (II), sulfato de vanádio (II), cloreto de ferro (III), cloreto de rutênio (III) e sulfato de cério (IV)) dissolvido em etanol. A mistura reacional foi aquecida a 60 °C sob refluxo e agitação constantes durante 1 hora. Os precipitados formados foram filtrados a vácuo e mantidos em um dessecador sob vácuo por 12 horas, para completa evaporação do solvente obtendo, assim, os complexos metálicos [Ni(tiofeno-*Salen*)], [Cu(tiofeno-*Salen*)], [VO(tiofeno-*Salen*)], [FeCl(tiofeno-*Salen*)], [RuCl(tiofeno-*Salen*)] e [Ce(SO₄)₂(tiofeno-*Salen*)]. Os monômeros complexos foram caracterizados por UV-Vis, FTIR e eletroquimicamente. A Figura 4.4 apresenta uma representação esquemática da preparação dos monômeros complexos metálicos-tiofeno-*Salen*.

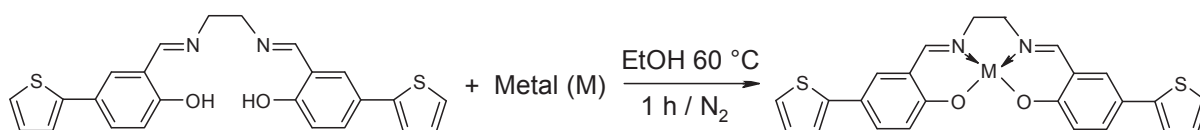


Figura 4.4 – Representação esquemática da preparação dos monômeros complexos metálicos-tiofeno-*Salen*.

4.4 Caracterização Físico-Química

Os complexos sintetizados foram caracterizados por UV-Vis e por FTIR. Os resultados obtidos foram comparados com os dados da literatura para confirmação da estrutura do complexo.

As medidas UV-Vis foram realizadas em cubetas de quartzo com 1,000 cm de caminho óptico em um Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1650PC. Uma solução contendo 1,0 mmol/L do monômero complexo foi preparada em acetonitrila e medida em uma faixa espectral de 1100 a 200 nm.

A análise de FTIR dos monômeros complexos metálicos foi realizada em um espectrofotômetro de marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1. O intervalo espectral utilizado foi de 4000 – 400 cm^{-1} , com resolução de 2.0 cm^{-1} e 100 scans. As amostras foram dispersas em KBr seco, na proporção de 1:100.

4.5 Eletropolimerização do Complexo Metálico Tiofeno-*Salen*

A eletropolimerização dos complexos metálicos tiofeno-*Schiff* foi realizada através da varredura de potenciais em diferentes substratos condutores (platina e carbono vítreo). Soluções de Bu_4NClO_4 , Bu_4NPF_6 e Bu_4NBF_4 em diferentes solventes orgânicos (acetona, acetonitrila ou diclorometano) foram estudadas como eletrólito de suporte.

Os filmes poliméricos dos complexos metálicos tiofeno-*Salen* foram obtidos aplicando-se varreduras de potenciais sobre o eletrodo de trabalho (Pt ou carbono vítreo), em um intervalo de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS, imerso em uma solução contendo 1,0 mmol do monômero complexo metálico-tiofeno-*Salen*, 0,1 mol/L de eletrólito de suporte (Bu_4NClO_4 , Bu_4NPF_6 ou Bu_4NBF_4) e 25 mL de solvente orgânico (acetona, acetonitrila ou diclorometano). As soluções foram desaeradas borbulhando-se nitrogênio puro por 2 horas, a fim de se eliminar o oxigênio eletroativo. Após a eletropolimerização, os eletrodos modificados com *poli*-[Metal(tiofeno-*Salen*)] foram lavados com água destilada em abundância e toda a caracterização eletroquímica foi realizada em solução aquosa de KCl a 0,5 mol/L.

4.6 Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos Modificados

Os eletrodos modificados foram submetidos a varreduras cíclicas de potenciais utilizando-se um potenciostato/galvanostato em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo auxiliar de platina, eletrodo modificado como trabalho e eletrodo de referência) contendo 0,5 mol/L de eletrólito de suporte (KCl). Os parâmetros eletroquímicos, tais como potenciais de oxi-redução e reversibilidade, na presença de diferentes eletrólitos suportes para uma ampla faixa de varredura de potenciais, foram definidos. O estudo da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta eletroquímica do eletrodo modificado foi empregado para estudar o mecanismo de transferência eletrônica.

5. Resultados e Discussões

Devido ao grande número de monômeros complexos-metálicos-tiofeno-*Schiff*, definiu-se o Ni(tiofeno-*Salen*) para caracterização físico-química e otimização das variáveis experimentais para obtenção do filme polimérico mais indicado para este trabalho. As condições experimentais mais indicadas para essa finalidade foram empregadas para o restante dos monômeros complexos metálicos. Variou-se apenas o número de ciclos durante a etapa de eletropolimerização pois observou-se que com o aumento da massa molecular do monômero é necessário um menor número de ciclos para obter-se o filme polimérico.

5.1 Caracterização do Monômero Complexo *N,N'*-Etilenobis(5-(2-tienil)salicilideniminato) – tiofeno-*Salen*

5.1.1 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A formação do ligante tiofeno-*Salen* foi avaliada através da técnica de espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis. As bandas apresentadas no espectro são associadas a sistemas conjugados. Os espectros de absorção dos derivados do tiofeno são caracterizados por uma região abaixo de 350 nm, associada a transições $\pi-\pi^*$ do anel tiofênico, e uma região acima de 350 nm, associada a transição $\pi-\pi^*$ interbandas das ligações insaturadas (432 nm), cujos comprimentos de onda variam de acordo com a extensão da

conjugação e da natureza do substituinte ⁶⁸. O espectro de absorção na região do UV-Vis do tiofeno-*Salen* sintetizado é apresentado na Figura 5.1.

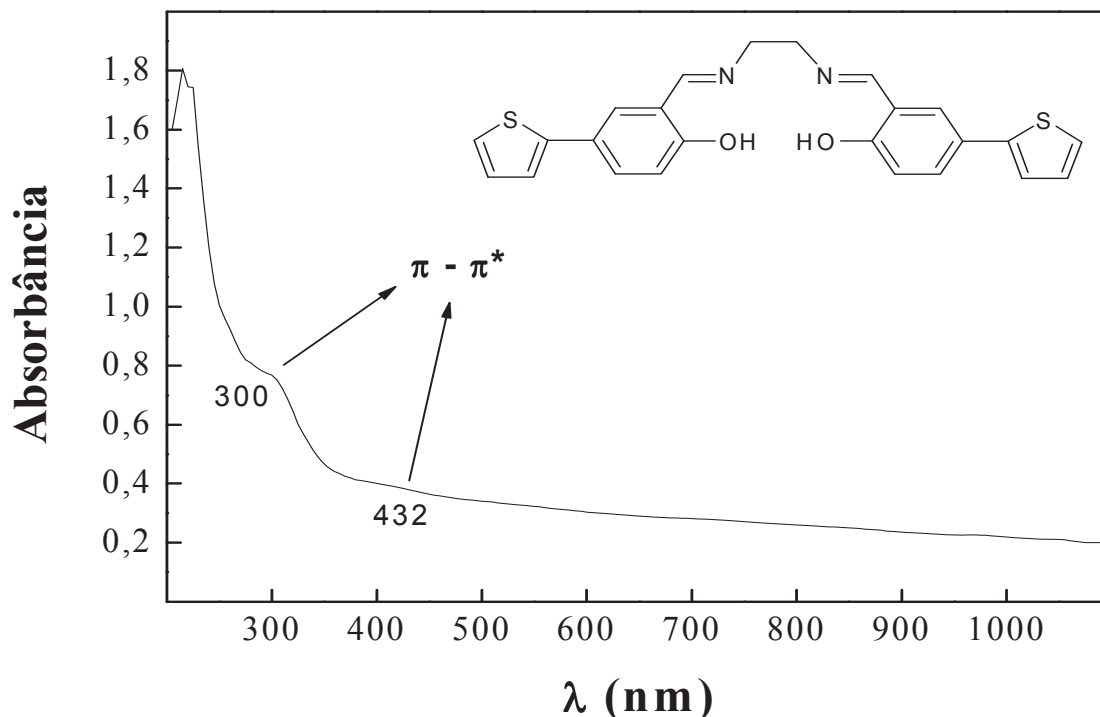


Figura 5.1 – Espectro de absorção UV-Vis do ligante tiofeno-*Salen* ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/L) em acetonitrila.

O espectro de absorção apresenta uma banda de alta energia (300 nm) atribuída à transição $\pi-\pi^*$ do sistema conjugado. Segundo Pietrangelo e colaboradores ⁶⁶, essa absorção é estreita em termos de energia para a transição $\pi-\pi^*$; além disso, os autores concluíram nesse trabalho que a conjugação está localizada principalmente sobre a unidade diarilimina, independentemente do grupo aril ser um terminal benzeno ou tiofeno substituído.

5.1.2 Espectrofotometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

A identificação das ligações químicas e a formação do ligante foram verificadas através da técnica de espectrofotometria de absorção na região do FTIR. A Figura 5.2 apresenta o espectro FTIR do ligante tiofeno-*Salen* disperso em pastilha de KBr. As atribuições das principais bandas presentes nesses espectros estão listadas na Tabela 5.1.

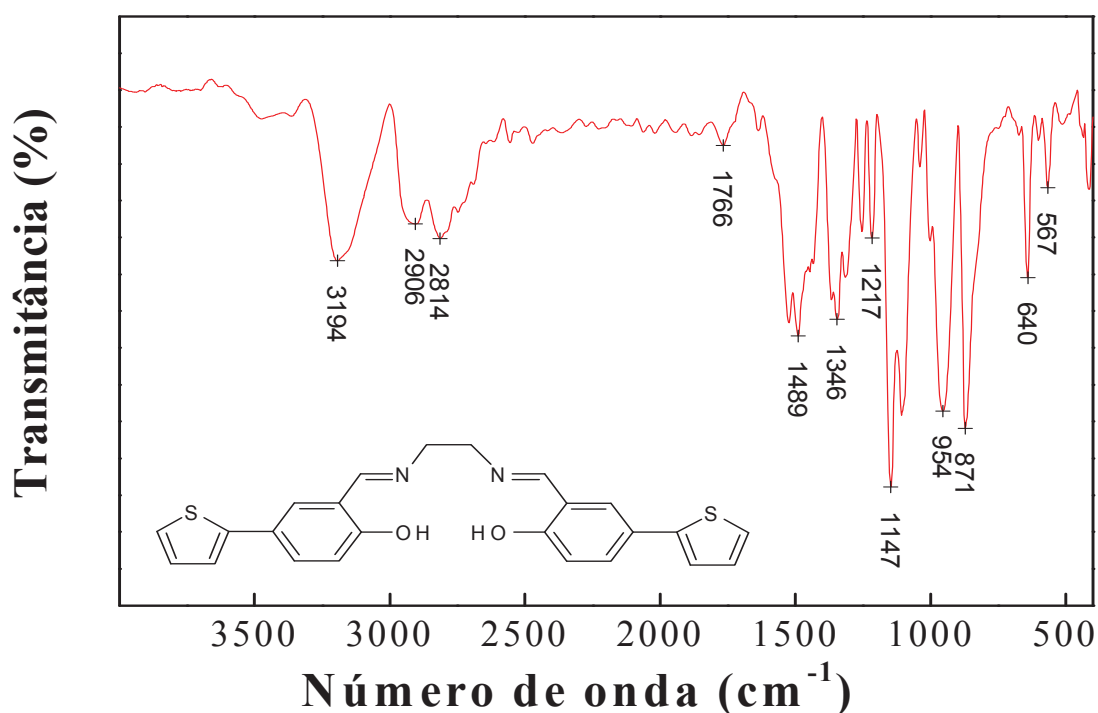


Figura 5.2 – Espectro FTIR para o ligante tiofeno-*Salen* (KBr) obtido entre 4000 a 400 cm^{-1} .

No espectro do ligante (tiofeno-*Salen*) a banda em 871 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular fora do plano das ligações ν (C–H) do anel tiofênico e benzeno *para* substituído. A banda em 3194 cm^{-1} é atribuída à energia de ligação ν (O–H) de fenóis. Uma banda de vibração característica da ligação ν (C–S) do anel tiofênico pode ser observada em 567 cm^{-1} . Bandas de vibração características desse ligante em 1489 e 1520, 2814, 2906 são atribuídas à energia de ligação ν (C=C) de aromáticos (tiofeno e benzeno), ν (C–H) de carbono primário alifático e ν (C–H) de compostos aromáticos, respectivamente. Bandas de combinação referentes ao anel benzeno *orto* e *para* substituído estão localizadas em 1766, 1884 e 1944 cm^{-1} . Em 640 cm^{-1} ocorre deformação angular de três hidrogênios adjacentes no anel aromático.

Tabela 5.1 – Atribuições das principais bandas observadas no espectro FTIR da Figura 5.2.

Bandas de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição
3194	ν (O–H) Fenol
2906	ν (C–H)
2814	ν (C–H)
1944, 1884 e 1766	Bandas de combinação <i>orto</i> e <i>para</i> substituídos
1520	ν (C=C) <i>Ar</i> _{tiofeno e benzeno}
1489	ν (C=C) <i>Ar</i> _{tiofeno e benzeno}
1346	ν (C–N) aril-alquil-amina
1217	ν (C–O) Fenol
1147	ν (C–N) aril-alquil-amina
1107	ν (C–N) aril-alquil-amina
871	ν (C–H)
640	<i>Ar</i> _{tiofeno e benzeno}
567	ν (C–S) tiofeno

5.2 Caracterização do Monômero Complexo Metálico *N,N'*-Etilenebis(5-(2-tienil)salicilideniminato) de níquel (II) – [Ni(tiofeno-*Salen*)]

5.2.1 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível

A formação do monômero complexo [Ni(tiofeno-*Salen*)] foi avaliada através da técnica de espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Como discutido previamente no item 5.1.1, as bandas presentes no espectro UV-Vis são associadas a sistemas conjugados.

O espectro de absorção na região do ultravioleta-visível no monômero complexo Ni(tiofeno-*Salen*) obtido via síntese química é apresentado na Figura 5.3.

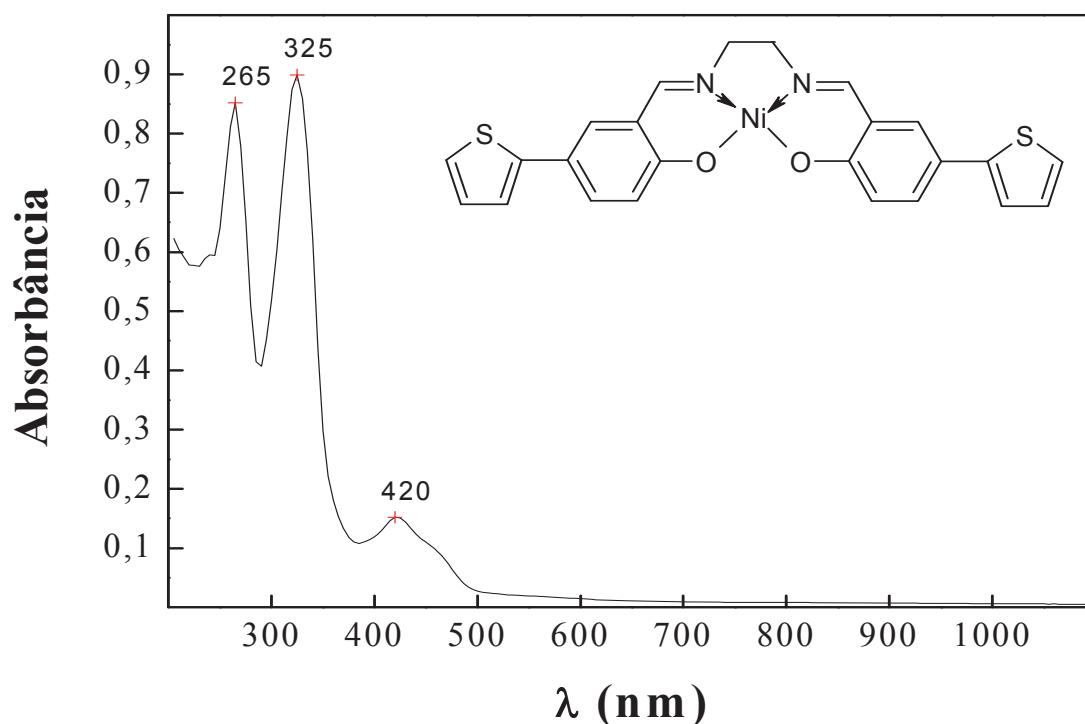


Figura 5.3 – Espectro de absorção UV-Vis do monômero complexo Ni(tiofeno-*Salen*) ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/L) em acetonitrila.

O espectro de absorção apresenta duas bandas de alta energia (265 e 325 nm) e uma de menor energia (420 nm). De acordo com o trabalho de Pietrangelo e colaboradores⁶⁶ a altas energias os picos são associados às transições $\pi-\pi^*$ do ligante; entretanto, o pico de menor energia pode ser atribuído às transições $n-\pi^*$ e às transições $d\pi-d\pi$ do metal (bandas de transferência de carga do ligante para o metal). A intensidade dessas transições é comparável a transições $\pi-\pi^*$, possivelmente devido ao aumento na transição do momento de dipolo.

5.2.2 Espectrofotometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 5.4 apresenta o espectro FTIR do monômero complexo Ni(tiofeno-*Salen*) diluído em pastilha de KBr. As principais bandas de vibrações do espectro FTIR foram discutidas previamente no item 5.1.2. Comparando-se os dois espectros vibracionais (Figura 5.2 e 5.4), é possível observar o surgimento de uma banda de vibração em 2353 cm^{-1} , que pode ser atribuído à inserção do níquel no centro metálico da molécula (tiofeno-*Salen*) ν (Ni-O). Além disso, são observados um pequeno deslocamento das bandas de vibração, uma

pequena alteração na intensidade e também uma melhor definição do espectro. Esses comportamentos podem ser atribuídos à capacidade de coordenação do níquel com a estrutura molecular do ligante (tiofeno-*Salen*); assim, o monômero complexo passará a ser coordenado pelo centro metálico.

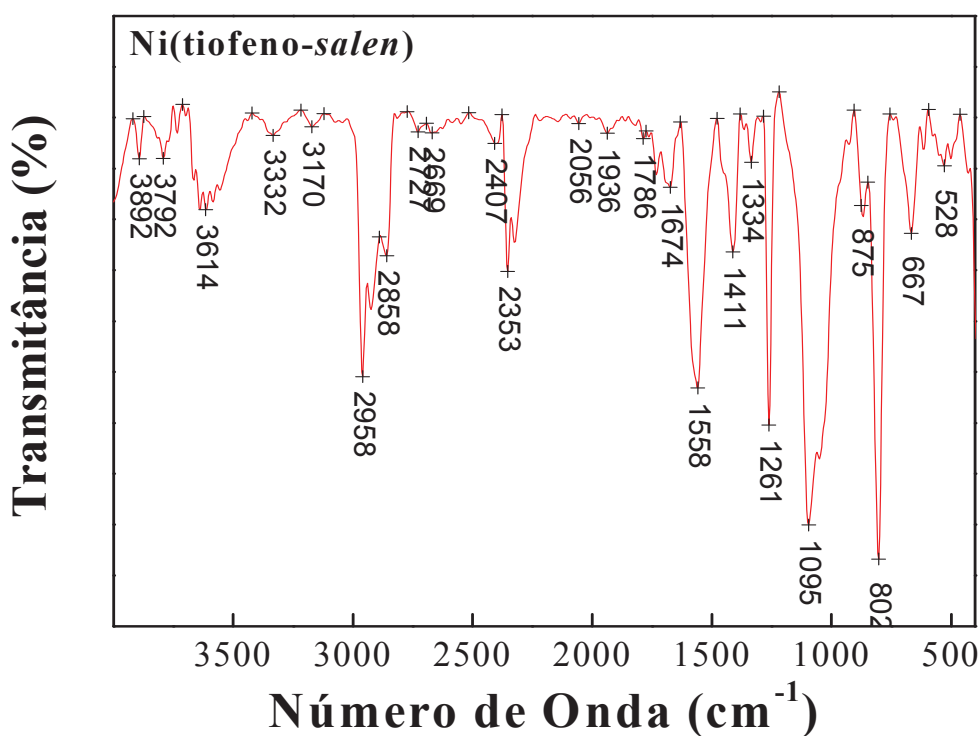


Figura 5.4 – FTIR entre 4000 a 400 cm⁻¹ para o monômero complexo metálico [Ni(tiofeno-*Salen*)].

A formação do monômero complexo de níquel [Ni(tiofeno-*Salen*)] pode ser confirmada com o desaparecimento da banda de estiramento OH em 3194 cm⁻¹, justificando a complexação do cátion metálico pelo grupo fenólico do quelante (ver Figura 4.4), bem como o aumento da intensidade da banda em 1261 cm⁻¹ (Figura 5.4) referente à ligação C–O.

5.3 Eletropolimerização

A eletropolimerização dos complexos metálicos tiofeno-*Salen* ocorre, geralmente, sobre metais nobres, como platina e ouro, ou sobre eletrodos opticamente transparentes, como o eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO). Poucos trabalhos são apresentados na literatura utilizando-se o eletrodo de carbono vítreo como

eletrodo de trabalho. De acordo com Dadamos *et al.*⁶⁷ a eletropolimerização é dificultada no eletrodo de carbono vítreo devido à maior resistência oferecida pelo material que influencia significativamente no tempo de meia vida do cátion radical, formado durante o processo de eletropolimerização. Tal comportamento não foi apresentado neste trabalho e será discutido.

A eletropolimerização de tiofenos envolve diversas variáveis experimentais tais como: solvente, eletrólito, concentração do monômero, velocidade de varredura, número de ciclos, temperatura, geometria da cela, natureza e forma dos eletrodos e condições elétricas aplicadas. Como consequência da diversidade desses parâmetros e da complexidade das etapas de eletropolimerização, as condições de eletrossíntese determinam a estrutura e propriedades do polímero resultante⁶⁹. A fim de investigar as propriedades dos filmes poliméricos sobre o substrato de platina e carbono vítreo em sistema aquoso, realizaram-se diversos estudos no processo de eletropolimerização dos filmes nanoestruturados em solvente orgânico e caracterizados por voltametria cíclica em solução aquosa de KCl a 0,5 mol/L.

5.3.1 Eletrodo de Platina

A eletropolimerização do complexo metálico tiofeno-*Salen* ocorre mais facilmente utilizando-se um eletrodo de platina. Provavelmente esse comportamento pode ser explicado pela presença de um grande número de sítios potencialmente ativos na superfície da platina, que eleva a uma alta densidade dos sítios iniciais de nucleação e, conseqüentemente, à formação de materiais mais compactos⁶⁷.

5.3.1.1 Influência do Solvente Orgânico na Eletropolimerização

O solvente orgânico utilizado na eletropolimerização exerce um forte efeito na estrutura e propriedades do filme de *poli-metálico-tiofeno-Salen*. Este deve apresentar uma alta constante dielétrica para assegurar a condutividade iônica do meio eletrolítico e a resistência eletroquímica contra decomposição no alto potencial requerido para oxidar o anel tiofênico ($\approx 1,4 - 2,3$ V vs. ECS dependendo do substituinte)³⁴. Além disso, o solvente deve ser rigorosamente anidro.

Downard e Pletcher⁷⁰ verificaram a influência da água no mecanismo de eletrodeposição do poli(tiofeno) e poli(bitiofeno) em acetonitrila. Os autores observaram que a presença de água durante a deposição dos filmes de poli(tiofeno) leva a um deslocamento de

potencial necessário à deposição para valores mais anódicos e inibe o processo de formação dos filmes de poli(tiofeno) devido à reação dos cátions radicais formados durante a eletropolimerização com água. Além disso, a presença de água forma uma camada não condutora e passivante na superfície do eletrodo, ou sobre o polímero depositado, e provoca um efeito negativo na condutividade e nas características estruturais do filme de poli(tiofeno)⁷¹.

A fim de investigar a influência dos solventes orgânicos durante o processo de eletropolimerização, três solventes foram selecionados: acetona, acetonitrila e diclorometano. A etapa de eletropolimerização foi realizada em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS, a uma velocidade de varredura de 100 mV/s.

A Tabela 5.2 apresenta alguns solventes que podem ser utilizados na etapa de eletropolimerização e seus respectivos valores de viscosidade e constante dielétrica⁷².

Tabela 5.2 – Valores de viscosidade, constante dielétrica e condutividade dos solventes orgânicos comumente utilizados para eletropolimerização⁷².

Solventes	Viscosidade (cP)	Constante dielétrica (ϵ)	Condutividade (S/cm)
THF	0,460	7,58	-
DCM	0,393	9,08	4×10^{-11}
ACETONA	0,303	20,7	5×10^{-9}
ACETONITRILA	0,341	37,5	6×10^{-10}
DMF	0,802	36,7	6×10^{-8}
DMA	0,927	37,8	1×10^{-7}
DMSO	1,99	46,7	2×10^{-9}

Solventes com alta viscosidade como DMF, DMA e DMSO não foram selecionados para os testes por não possibilitam a formação da membrana polimérica na superfície do eletrodo em estudo anterior⁶⁷. Esses solventes mais viscosos influenciam diretamente na condutividade do meio devido à capacidade de afetar a velocidade de transporte de carga no seio da solução, além de tornar o processo de difusão das espécies monoméricas na superfície do eletrodo mais lento. Outro fator importante é o caráter nucleofílico desses solventes que competem na reação de polimerização do complexo metálico.

A Figura 5.5 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos durante o processo de eletropolimerização do complexo $[\text{Ni}(\text{tiofeno-Salen})]$. A eletropolimerização foi realizada utilizando-se 1,0 mmol/L do complexo metálico tiofeno-Salen em 0,1 mol/L de Bu_4NPF_6 com eletrodo de platina em acetonitrila, diclorometano e acetona, em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS a uma velocidade de varredura de 100 mV/s.

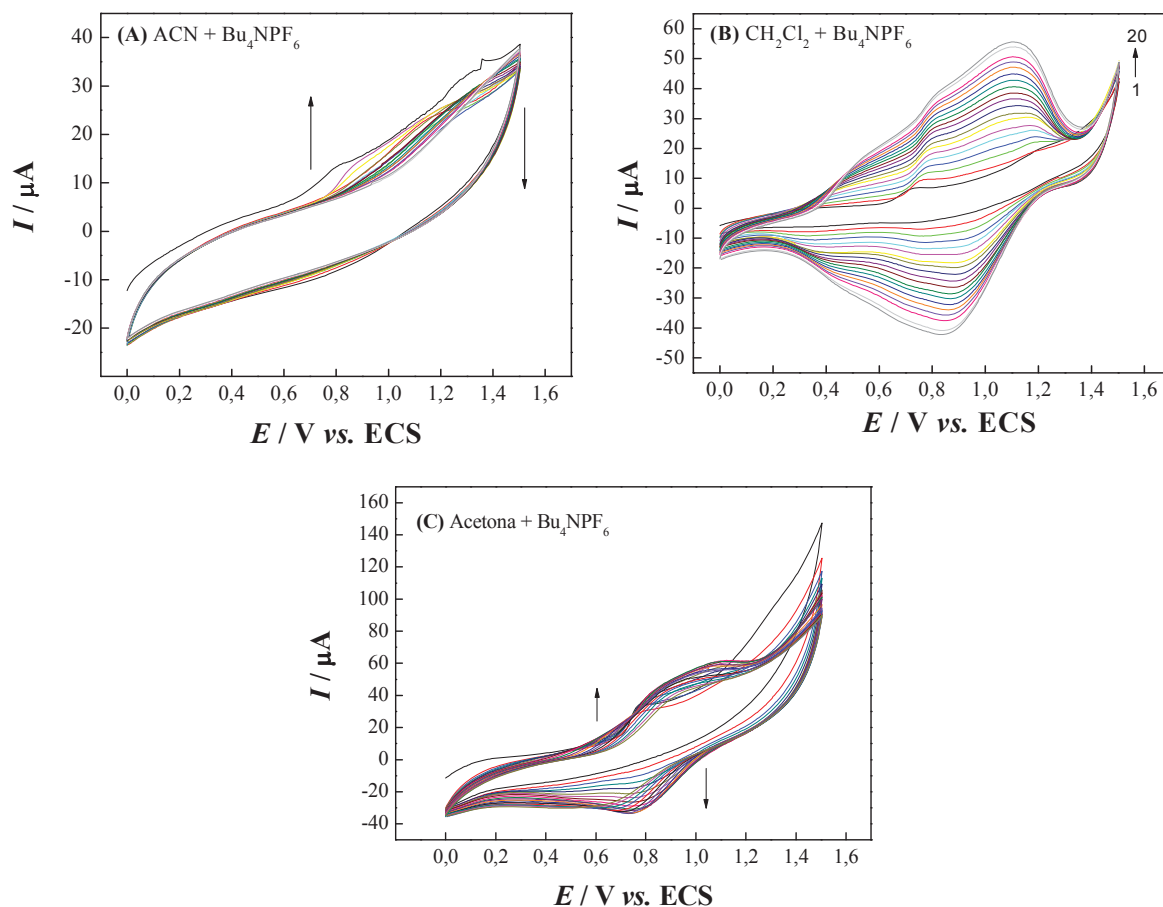


Figura 5.5 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1,0 mmol de complexo $\text{Ni}(\text{tiofeno-Salen})$ com eletrodo de platina em 0,1 mol/L Bu_4NPF_6 a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em (A) ACN, em (B) CH_2Cl_2 e em (C) acetona.

Com a utilização dos solventes: diclorometano, acetonitrila e acetona ocorre a formação da membrana polimérica do complexo metálico sobre o substrato de platina. Sabe-se que a eletropolimerização ocorre via cátion radicalar intermediário e isso impõe determinadas restrições sobre a escolha do solvente e do eletrólito de suporte em relação ao caráter nucleofílico. Por essa razão, solventes apróticos com baixa nucleofilicidade, como acetonitrila e diclorometano, são comumente escolhidos como solvente na etapa de eletropolimerização⁶⁷.

No presente estudo verificou-se que o melhor solvente para efetuar a eletropolimerização do complexo *metal-tiofeno-Salen* é o diclorometano (ver Figura 5.5). O aumento consecutivo de corrente de pico anódico e catódico indica a formação do filme polimérico na superfície do eletrodo de platina (Figura 5.5 (B)). Na Figura 5.5, os gráficos (A) e (C) não apresentaram incremento de corrente de pico anódico e catódico de acordo com o aumento de ciclos de varreduras de potenciais, não indicando, assim, o típico comportamento para eletropolimerização.

A Figura 5.6 apresenta o voltamograma cíclico para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] obtido em solução KCl a 0,5 mol/L, a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s após 20 ciclos de eletropolimerização utilizando-se 1,0 mmol do complexo metálico tiofeno-*Salen* em 0,1 mol/L de Bu₄NPF₆, com eletrodo de platina e diclorometano, em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS a uma velocidade de varredura de 100 mV/s.

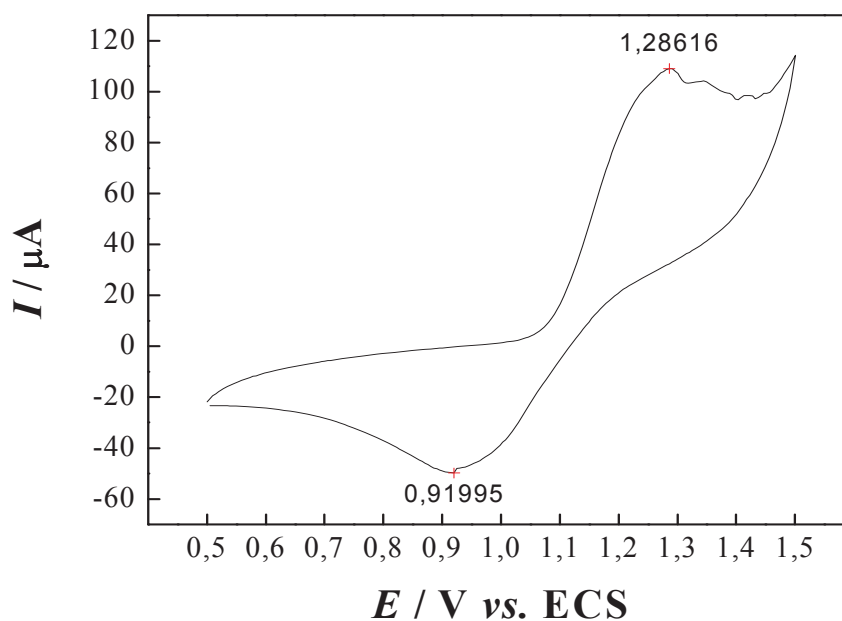


Figura 5.6 – Voltamograma cíclico do eletrodo de platina modificado em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

O comportamento eletroquímico do eletrodo modificado verificado em solução aquosa contendo 0,5 mol/L de KCl apresentou boa resposta voltamétrica, tanto para o intervalo referente ao comportamento eletroquímico do níquel quanto para o intervalo de varredura de potenciais, que compreende ao comportamento do anel tiofênico presente nas extremidades do monômero complexo. Desse modo, os pares redox são atribuídos a um processo de duas etapas, isto é, a oxidação do polímero neutro a cátions radicais (polárons) e, em seguida, a

dications (bipólarons) ^{73, 74}. Esse comportamento será detalhadamente explicado na sequência do trabalho.

5.3.1.2 Influência do Eletrólito de Suporte na Eletropolimerização

O comportamento eletroquímico dos polímeros condutores depende da natureza do ânion e do cátion usados durante sua eletropolimerização e caracterização, pois a cinética dos processos redox envolvidos é limitada pela difusão do contra-íon no seio do filme polimérico ^{71, 75}. Esse efeito foi estudado no politiofeno e seus derivados, sendo observado que o ânion é importante na formação da estrutura do polímero durante a eletropolimerização e o cátion afeta o comportamento do filme polimérico durante os processos de carga e descarga ^{76, 77}. A natureza do ânion utilizado como eletrólito afeta significativamente a morfologia e as propriedades eletroquímicas dos *poli-metálicos-tiofeno-Salen*. De uma maneira geral, estes são eletrogerados em presença de ânions como ClO_4^- ($r_{\text{iônico}} = 0,241 \text{ nm}$), PF_6^- ($r_{\text{iônico}} = 0,250 \text{ nm}$) e BF_4^- ($r_{\text{iônico}} = 0,230 \text{ nm}$), associados a cátions lítio ou tetraalquilamônio.

No estudo da influência do eletrólito de suporte durante o processo de eletropolimerização foram utilizados 0,1 mol/L de Bu_4NClO_4 , Bu_4NBF_4 e Bu_4NPF_6 solubilizados em diclorometano com 1,0 mmol/L do complexo *níquel-tiofeno-Salen*. O intervalo de varredura de potenciais utilizado foi 0 a 1,5 V vs. ECS a uma velocidade de varredura de 100 mV/s para 20 ciclos de polimerização.

A Figura 5.7 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos no presente estudo, onde (A), (B) e (C) referem-se ao Bu_4NClO_4 , Bu_4NBF_4 e Bu_4NPF_6 , respectivamente.

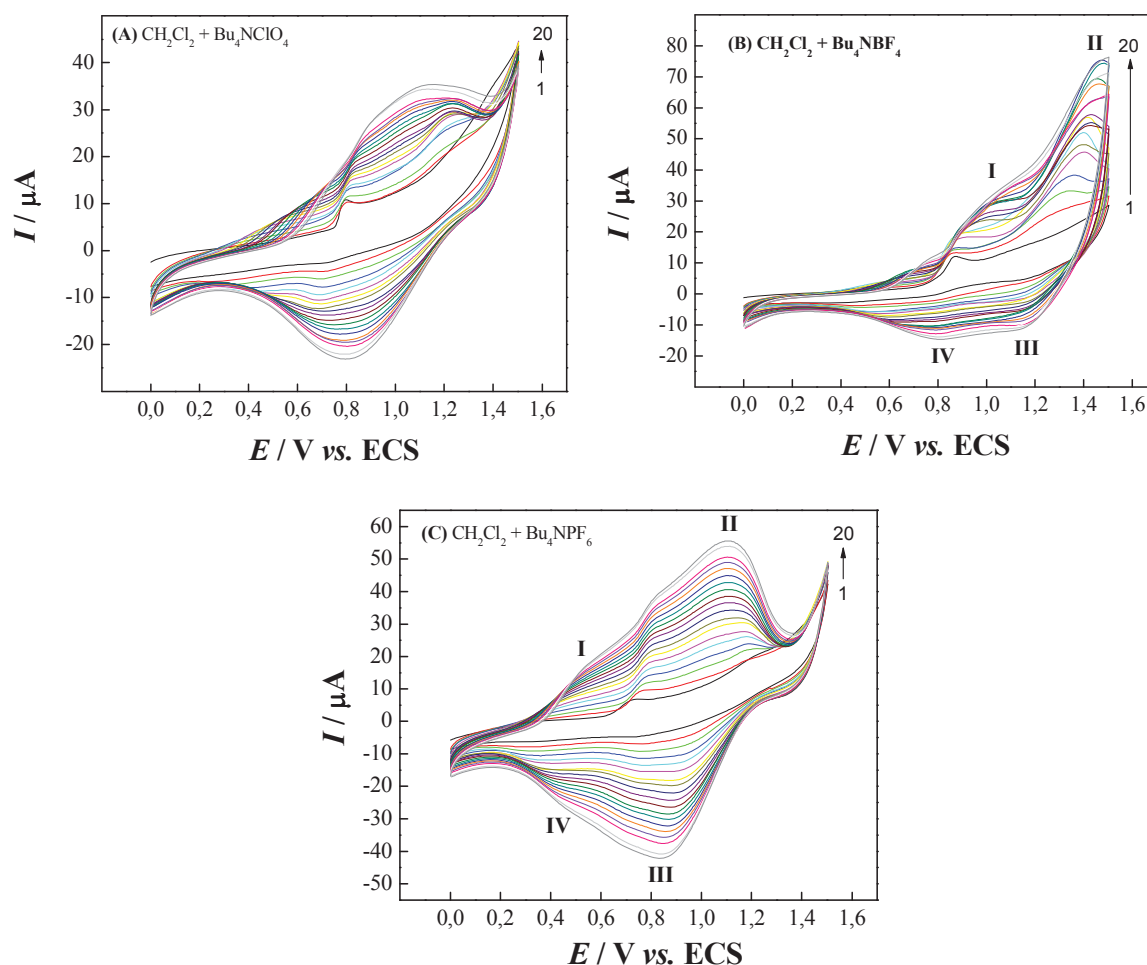


Figura 5.7 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1,0 mmol de complexo Ni(tiofeno-*Salen*) com eletrodo de platina em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em 0,1 mol/L de **(A)** Bu_4NClO_4 , **(B)** Bu_4NBF_4 e **(C)** Bu_4NPF_6 .

Os voltamogramas cíclicos do complexo *níquel-tiofeno-Salen* durante o processo de eletropolimerização apresentaram duas ondas anódicas com suas respectivas ondas catódicas. Os processos (I)/(IV) e (II)/(III) são atribuídos aos pares redox do Ni(I)/Ni(II) e Ni(II)/Ni(III)^{78, 79}. O processo de polimerização anódica do complexo metálico na superfície do eletrodo inicia para potenciais maiores do que 1,0 V vs. ECS, indicando que o mecanismo de crescimento envolve o ataque dos monômeros ao polímero oxidado. Com o aumento do número de ciclos não se observou estabilização das correntes de pico para o processo redox do par Ni(I)/Ni(II), como pode ser observado na Figura 5.7 (C). Esse comportamento está relacionado a superfície do eletrodo indicando que não atingiu a saturação dos sítios ativos.

Trabalhos relatados na literatura mostraram que ocorrem mudanças na forma e posição das curvas voltamétricas desses polímeros em função do eletrólito em virtude das modificações na cinética dos processos redox^{71, 80}. Análises sistemáticas onde apenas o ânion foi trocado por outro durante os experimentos voltamétricos mostraram que o ânion afeta o processo de eletropolimerização e a estrutura do polímero^{71, 75}.

A Figura 5.8 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em KCl a 0,5 mol/L, demonstrando um incremento de corrente com o aumento da condutividade do ânion do eletrólito de suporte. Os voltamogramas apresentam um par redox; esses picos (anódico e catódico) são atribuídos ao processo de oxidação do polímero neutro a cátions radicais (pólarons).

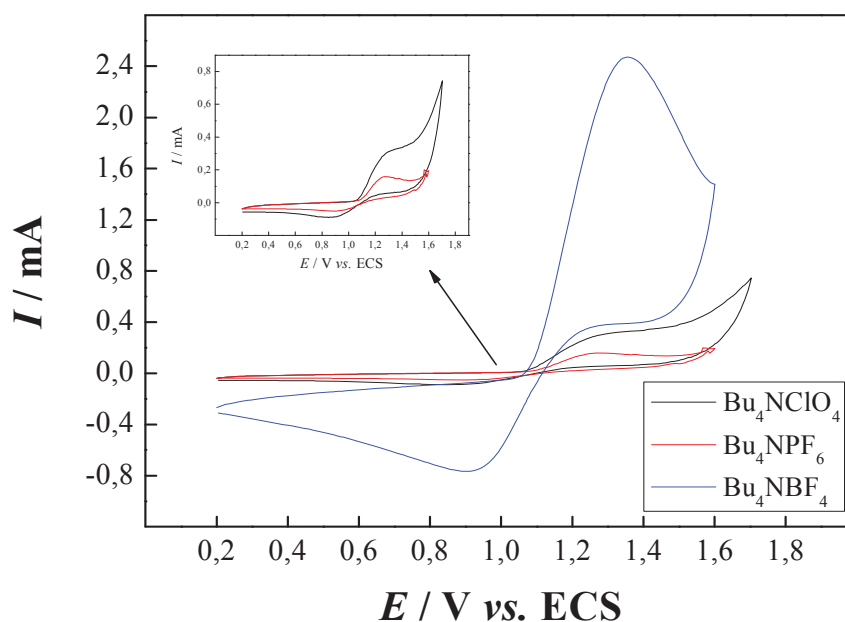


Figura 5.8 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

Quando utilizado o eletrólito de suporte Bu_4NPF_6 , observou-se um perfil voltamétrico definido; porém, quando o eletrólito Bu_4NBF_4 foi utilizado, observou-se um perfil melhor definido e o processo redox do filme polimérico apresentou maior magnitude de corrente. Söderholm e colaboradores⁸¹ verificaram experimentalmente as propriedades elétricas e magnéticas dos ânions BF_4^- , ClO_4^- , AsF_6^- e PF_6^- e concluíram que esses ânions apresentaram energia da ordem de 105, 95, 60 e 70 meV, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados, quanto maior a energia (meV) do ânion, melhor a resposta eletroquímica do eletrodo modificado em solução aquosa (ver Figura 5.8). Neste estudo verificou-se que o melhor eletrólito de suporte para realizar a eletropolimerização do complexo *metal-tiofeno-Salen* é o Bu_4NBF_4 .

A deposição de filmes poli-tiofeno-*Salen* sobre substratos condutores ocorrem rapidamente, indicando um eficiente processo de formação de filme. A proporcionalidade direta da quantidade de polímero a corrente de pico é fundamentalmente importante para estudos dos processos de eletropolimerização^{82, 83}.

A Figura 5.9 apresenta a relação da corrente de pico anódico em função do raio iônico dos ânions utilizados na etapa de eletropolimerização; os respectivos valores de corrente de pico anódico foram obtidos da Figura 5.8. Quando utilizado o eletrólito Bu_4NBF_4 observou-se maior magnitude de corrente de pico anódico em decorrência da maior formação de filme polimérico comparando-se aos demais eletrólitos utilizados. Esse comportamento ocorre devido ao ânion BF_4^- apresentar menor raio iônico (0,230 nm), não competindo, assim, na difusão do monômero durante o processo de eletropolimerização. Portanto, o eletrólito mais apropriado é o Bu_4NBF_4 .

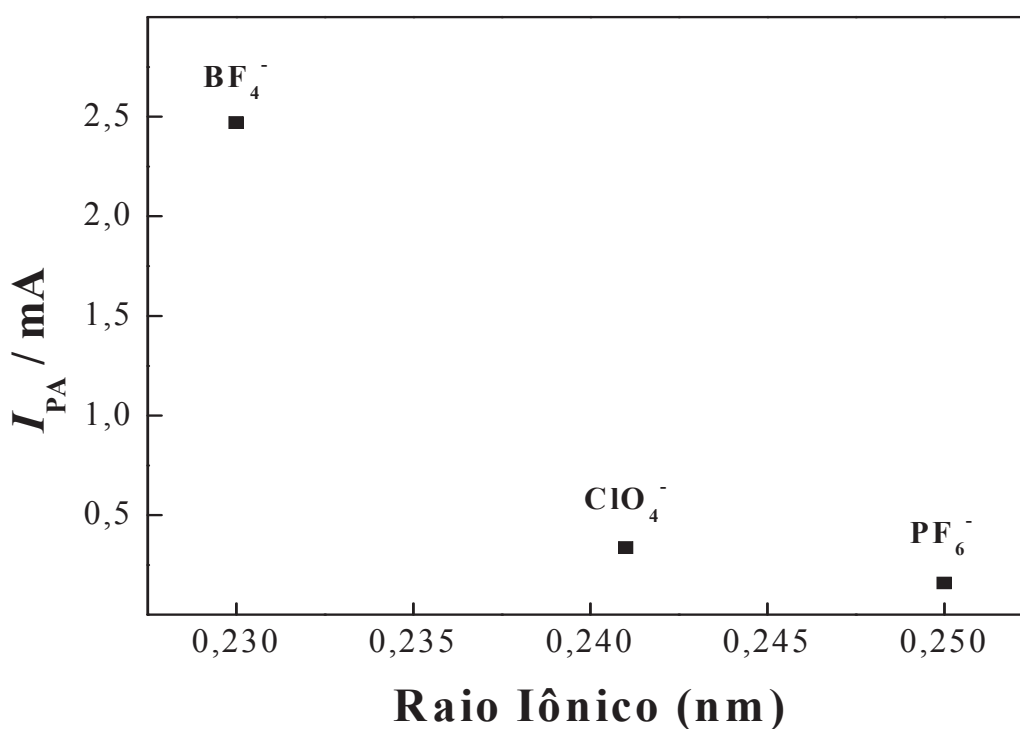


Figura 5.9 – Relação da I_{PA} (Figura 5.8) em função do raio iônico dos ânions de tetrabutilamônio utilizados na etapa de eletropolimerização.

5.3.1.3 Influência do Intervalo de Varredura de Potenciais na Eletropolimerização

As condições elétricas aplicadas exercem considerável efeito na estrutura e nas propriedades dos *poli-metálicos-tiofeno-Salen* eletrogerados. Estes podem ser depositados sob condições potenciostáticas (aplicação de um potencial constante)^{52, 84}, galvanostáticas (passagem de uma corrente constante)^{54, 85, 86} e potenciodinâmicas (varredura de potenciais em ciclos múltiplos e a velocidade de varredura controlada)⁸⁷. Especificamente nos métodos potenciodinâmicos, a faixa de varredura de potenciais influencia na formação do filme polimérico⁸².

A Figura 5.10 apresenta os voltamogramas cíclicos para eletropolimerização de 1,0 mmol do monômero Ni(tiofeno-*Salen*) em diclorometano e Bu₄NBF₄ para 20 ciclos a 100 mV/s, em três intervalos de varredura de potenciais distintos: **(A)** 0 a 1,4 V vs. ECS; **(B)** 0 a 1,5 V vs. ECS e **(C)** 0 a 1,6 V vs. ECS.

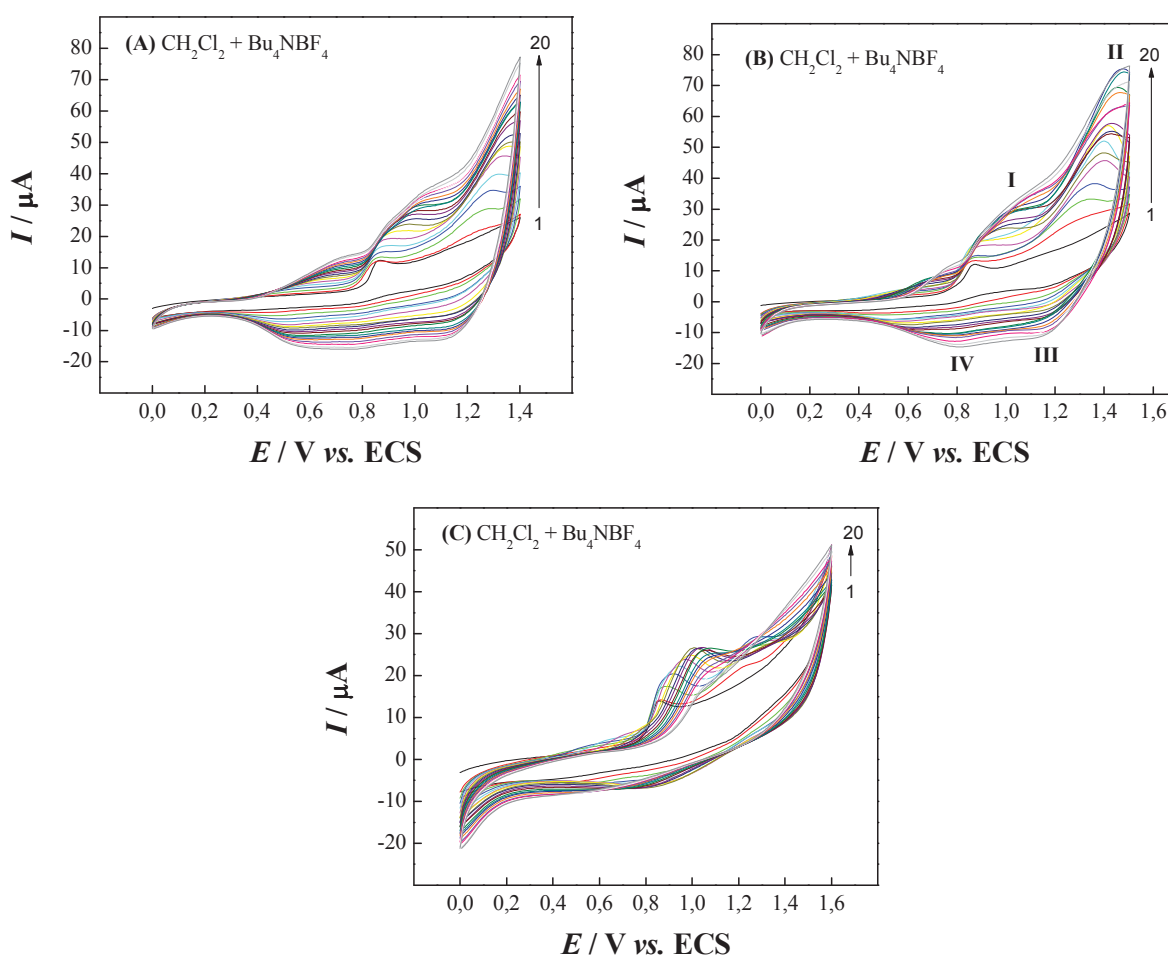


Figura 5.10 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1,0 mmol de complexo Ni(tiofeno-*Salen*) com eletrodo de platina em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em 0,1 mol/L de Bu₄NBF₄. Intervalo de varredura de potenciais **(A)** 0 a 1,4 V; **(B)** 0 a 1,5 V e **(C)** 0 a 1,6 V vs. ECS.

A Figura 5.11 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em KCl a 0,5 mol/L, demonstrando a influência do intervalo de varredura de potenciais durante o processo de eletropolimerização. Um aumento da magnitude de corrente dos picos anódico e catódico com o aumento do intervalo de varredura de potenciais pode ser observado; porém, o melhor perfil voltamétrico com melhor definição dos picos anódico e catódico e a menor variação de potenciais de pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) ocorreu no intervalo de varredura de potenciais durante a eletropolimerização de 0 a 1,5 V vs. ECS. Assim, esse intervalo de varredura de potenciais foi adotado para a sequência do trabalho.

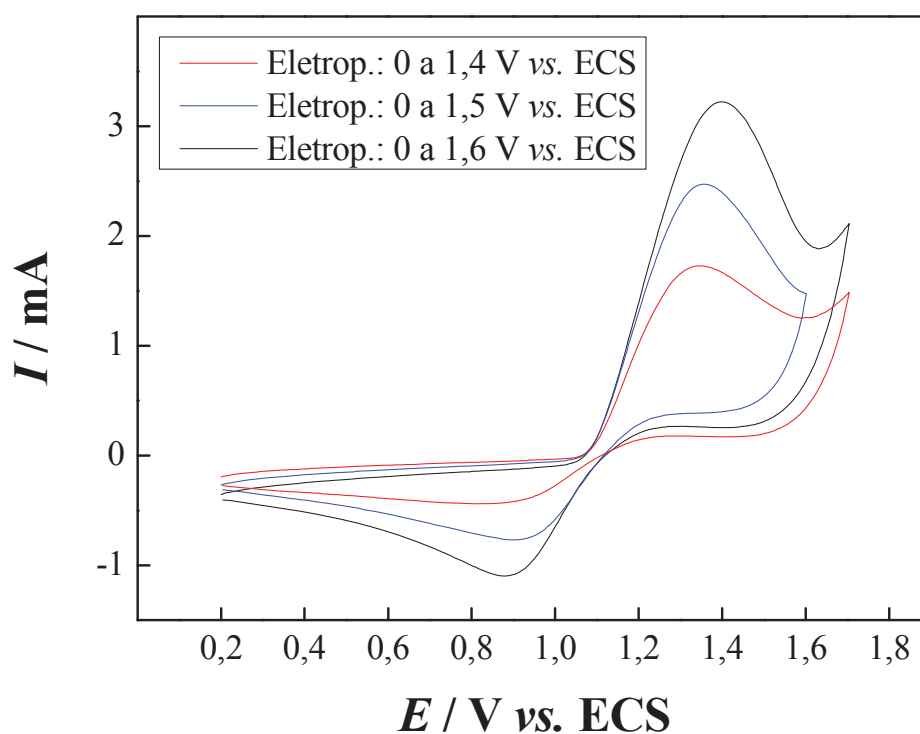


Figura 5.11 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-Salen)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

A Figura 5.12 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em KCl a 0,5 mol/L para as condições de eletropolimerização descritas anteriormente. O intervalo de potenciais compreendido de 0,1 a 0,8 V vs. ECS refere-se ao par redox do centro metálico do polímero (NiII/III). O perfil voltamétrico referente ao intervalo de varredura de potenciais durante a etapa de eletropolimerização compreendido entre 0 e 1,5 V vs. ECS foi o único que apresentou definição dos picos anódico e catódico, confirmando que o melhor intervalo de varredura de potenciais é de 0 a 1,5 V vs. ECS.

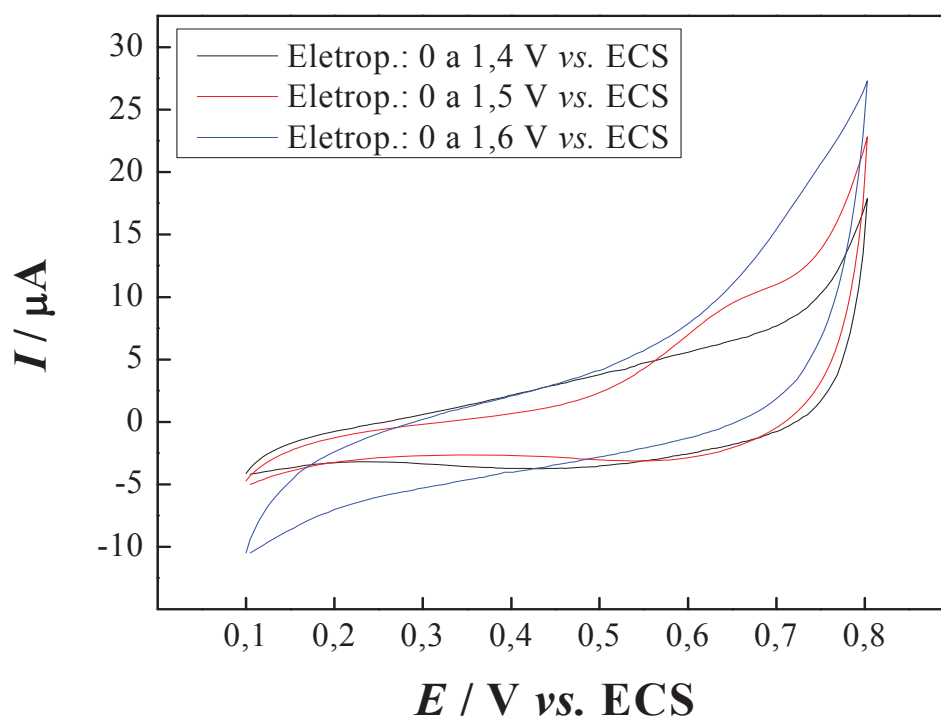


Figura 5.12 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-Salen)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

5.3.1.5 Influência da Velocidade de Varredura na Eletropolimerização

A Figura 5.13 apresenta os voltamogramas cíclicos para eletropolimerização de 1,0 mmol do monômero Ni(tiofeno-Salen) em diclorometano e Bu_4NBF_4 para 20 ciclos, em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS a uma velocidade de varredura de potenciais de: **(A)** 25 mV/s, **(B)** 50 mV/s, **(C)** 100 mV/s, **(D)** 200 mV/s e **(E)** 300 mV/s.

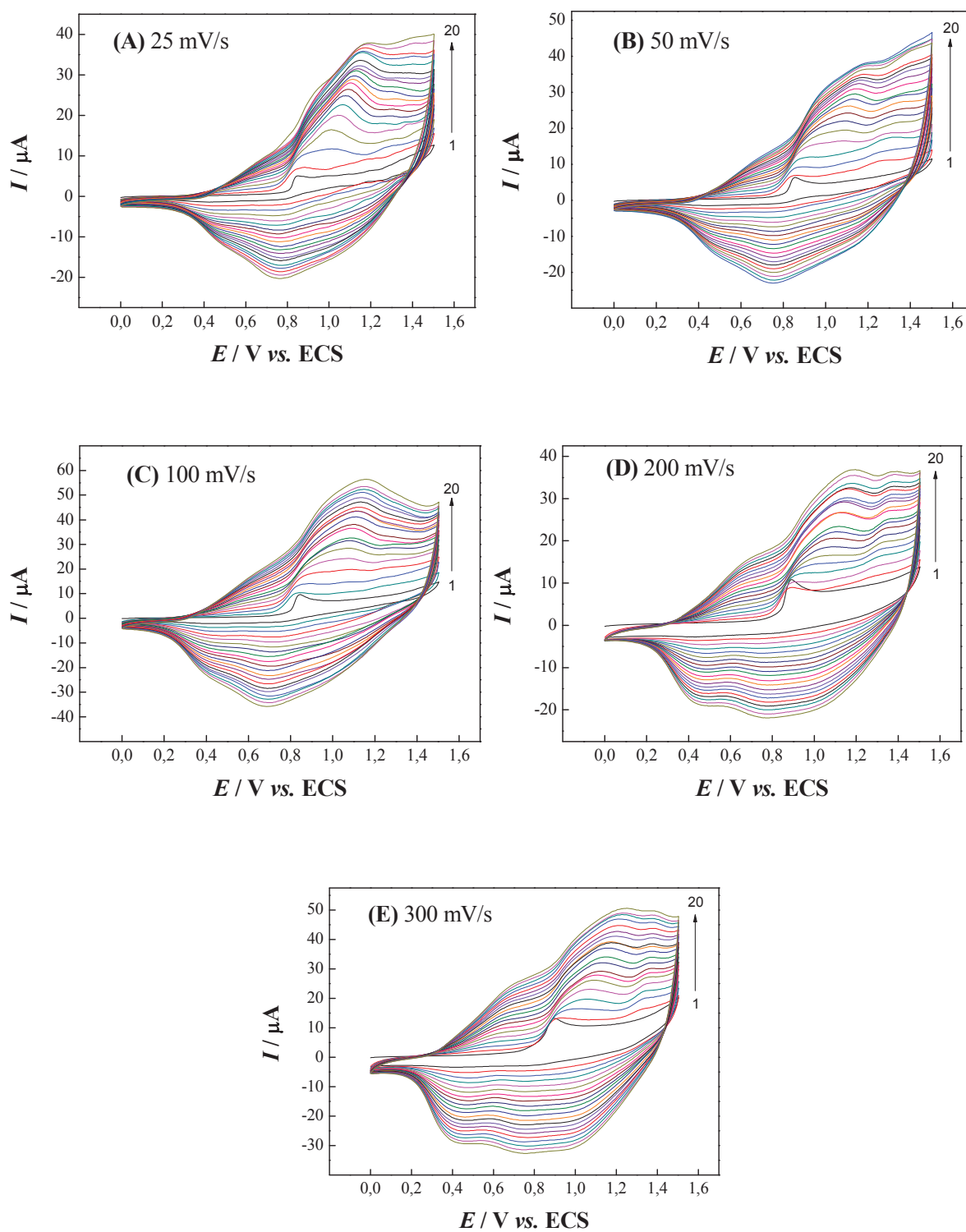


Figura 5.13 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1,0 mmol de complexo Ni(tiofeno-Salen) com eletrodo de platina em diclorometano e 0,1 mol/L de Bu_4NBF_4 , em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS a uma velocidade de varredura de potenciais de (A) 25 mV/s, (B) 50 mV/s, (C) 100 mV/s, (D) 200 mV/s e (E) 300 mV/s.

A Figura 5.14 apresenta a resposta eletroquímica do eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L, demonstrando a influência da velocidade de varredura de potenciais aplicada no processo de eletropolimerização. Na Figura 5.14 observa-se um decréscimo nas correntes de pico de acordo com o aumento da velocidade de varredura. Em 25 mV/s é possível observar claramente que os potenciais de pico anódico e catódico foram deslocados para valores mais positivos, ou seja, para uma região mais anódica, por consequência da concentração de filme polimérico formado na superfície do eletrodo.

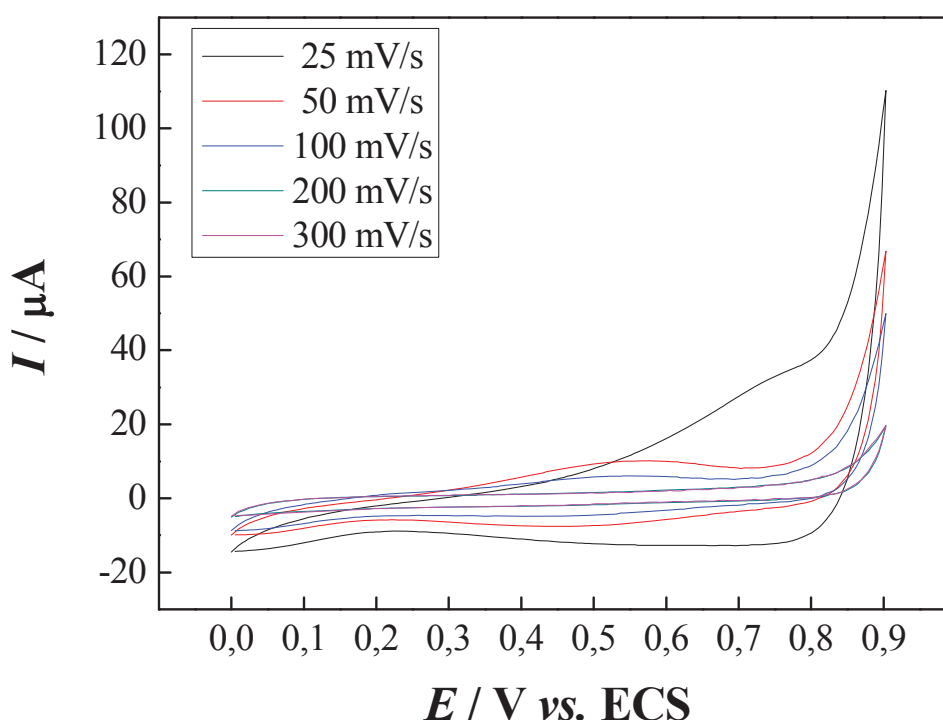


Figura 5.14 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em KCl a 0,5 mol/L obtidos a diferentes velocidades de varredura durante a etapa de eletropolimerização.

Voltamogramas cíclicos obtidos em solução aquosa fornecem informações básicas sobre o potencial de oxidação, crescimento de filmes, comportamento redox do polímero e da concentração eletroativa na superfície do eletrodo. Em sistemas reversíveis, a corrente de pico (i_p) é diretamente proporcional à velocidade de varredura de potenciais (v) e à concentração eletroativa na superfície do eletrodo (Γ)⁸⁸:

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma \quad \text{Eq. (5.1)}$$

onde: n é o número de elétrons envolvidos no par redox; F é a constante de Faraday (96 485 C/mol); A é a área da superfície do eletrodo de platina (0,071 cm²); R é a constante dos gases (8 314 V C/K mol) e T é a temperatura (K). A Γ será diretamente proporcional ao coeficiente angular da relação i_p - v (somente para sistemas adsorptivos).

A Figura 5.15 apresenta a relação da concentração eletroativa de filme polimérico formado na superfície do eletrodo (Γ) em função da velocidade de varredura de potenciais. A Γ decresce de acordo com o aumento da velocidade de varredura de potenciais até 200 mV/s e, então, a estabilização da Γ é atingida ^{82, 89}. Em baixas velocidades de varredura, a permanência por um maior período de tempo no potencial de oxidação do monômero favorece o processo de geração de cátions radicalares, proporcionando, desse modo, um tempo suficiente para as moléculas se organizarem na superfície do eletrodo ⁹⁰. Assim, o perfil voltamétrico que apresentou, simultaneamente, definição de picos anódico e catódico e maiores valores de Γ foi o correspondente a velocidade de varredura de 50 mV/s, sendo esta a adotada para a sequência dos trabalhos.

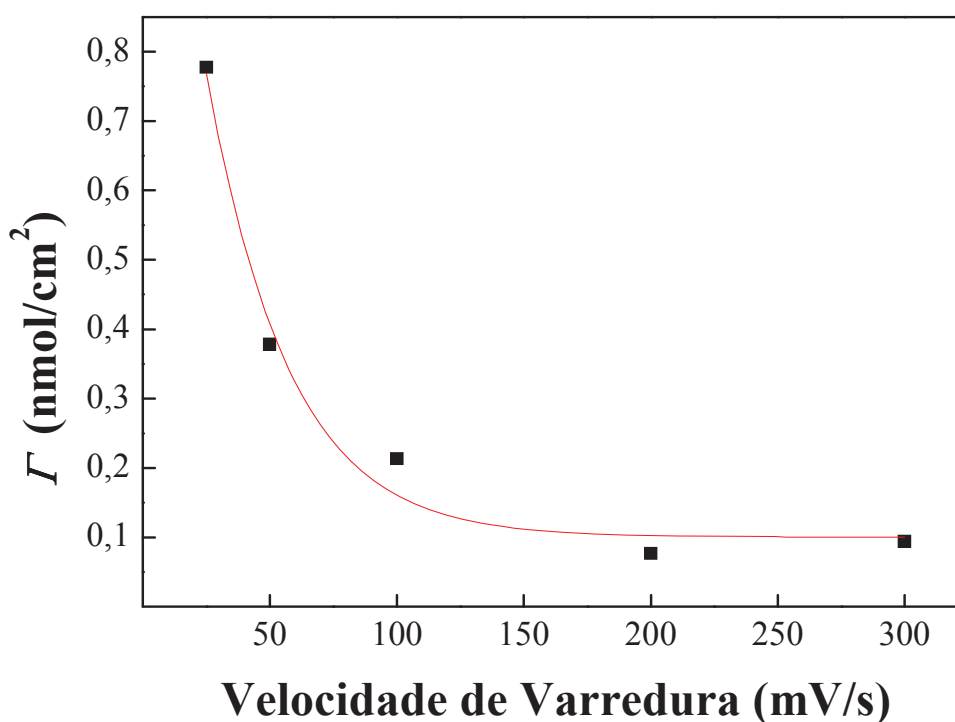


Figura 5.15 – Relação da concentração de polímero formado na superfície do eletrodo (Γ) em função da velocidade de varredura de potenciais durante o processo de eletropolimerização.

5.3.1.4 Influência da Concentração do Monômero na Eletropolimerização

O efeito da concentração do monômero sobre o processo de eletropolimerização foi estudado. A Figura 5.16 apresenta os voltamogramas cíclicos para eletropolimerização do monômero Ni(tiofeno-*Salen*) em diferentes concentrações: **(A)** 0,1 mmol/L; **(B)** 0,5 mmol/L e **(C)** 1,0 mmol/L em diclorometano e Bu_4NBF_4 para 20 ciclos a 50 mV/s, no intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS.

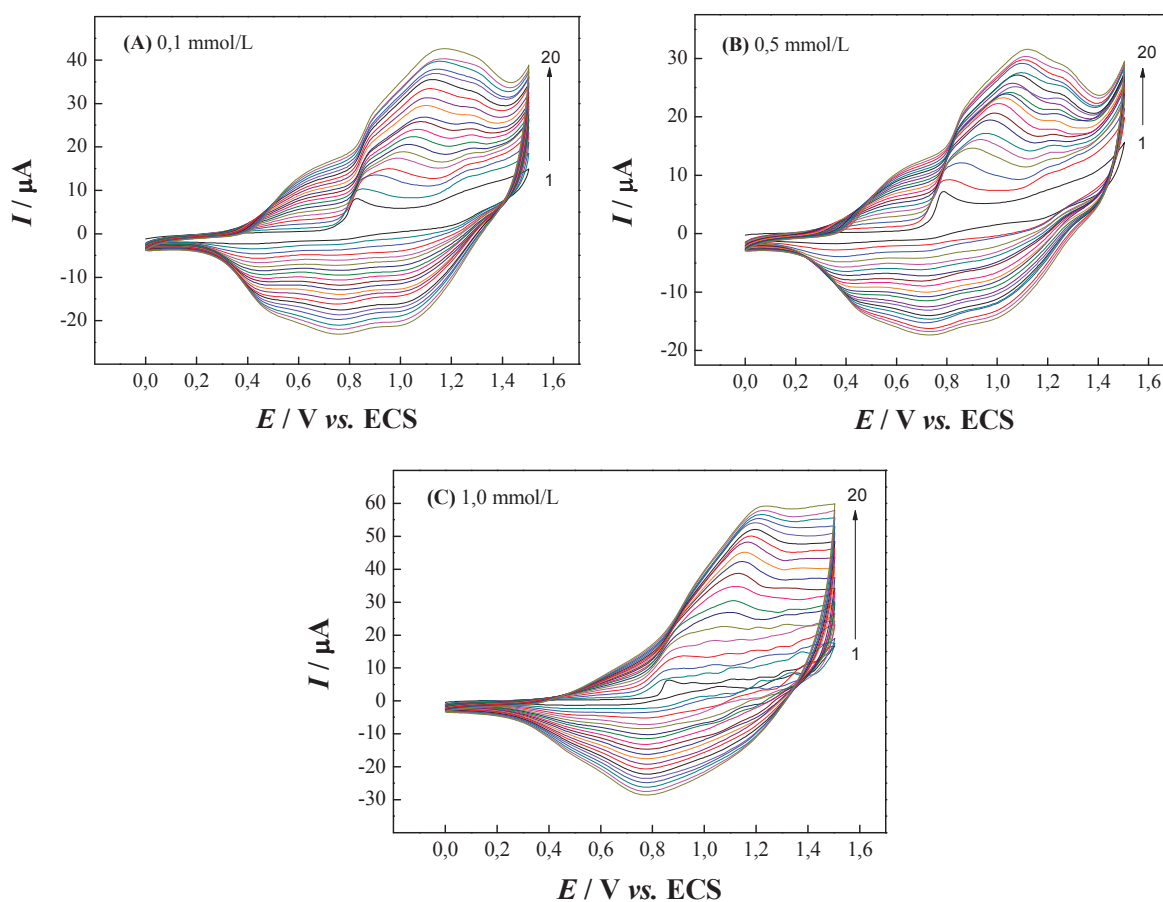


Figura 5.16 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de **(A)** 0,1 mmol; **(B)** 0,5 mmol e **(C)** 1,0 mmol de complexo Ni(tiofeno-*Salen*) com eletrodo de platina em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s em 0,1 mol/L de Bu_4NBF_4 . Intervalo de varredura de potenciais 0 a 1,5 V.

A Figura 5.17 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para cada concentração do monômero Ni(tiofeno-*Salen*) utilizado na etapa de eletropolimerização, um incremento da magnitude de corrente com o aumento da concentração do monômero Ni(tiofeno-*Salen*) é observado, assim como a menor ΔE_p e maior

I_{PA} caracterizando o melhor filme polimérico, o obtido com 1,0 mmol/L do monômero complexo metálico.

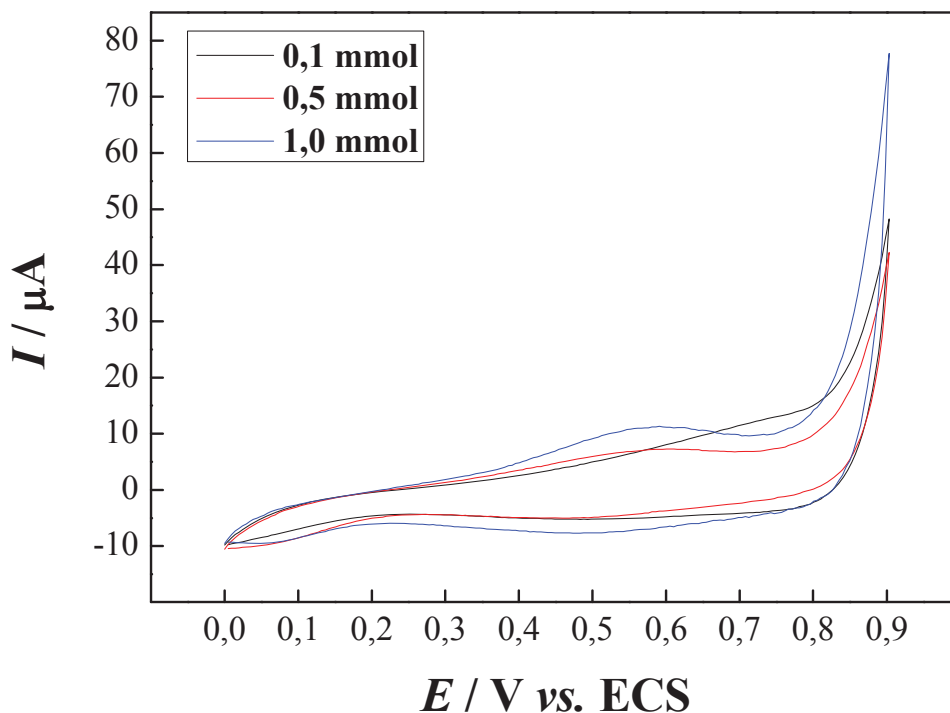


Figura 5.17 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-Salen)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s em diferentes concentrações do monômero.

A Figura 5.18 apresenta concentração de espécie ativa na superfície do eletrodo em função da concentração de monômero em solução durante o processo de eletropolimerização. Nesta figura observa-se que um aumento na concentração de Ni(tiofeno-Salen) proporciona um aumento na concentração de filme polimérico formado na superfície do eletrodo. Quando a concentração de monômero aumenta 10 vezes, de 0,1 mmol para 1,0 mmol, a concentração eletroativa na superfície do eletrodo aumenta significativamente de 0,21 para 1,10 nmol/cm². Além disso, é evidente que um aumento na concentração do monômero aumenta a formação de cátions radicais durante a varredura de potenciais, facilitando o aumento da cadeia polimérica⁸².

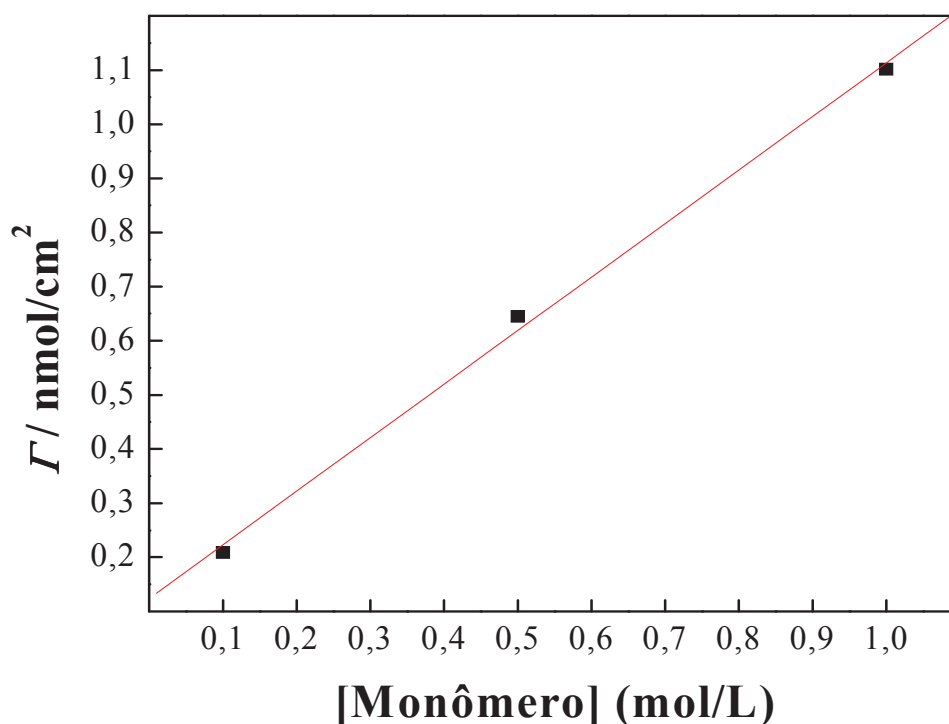


Figura 5.18 – Relação da concentração de polímero na superfície do eletrodo (Γ) em função da concentração de monômero em solução durante o processo de eletropolimerização.

Nesta Figura (5.18) observa-se que a Γ do filme polimérico formado aumenta linearmente com a concentração do monômero entre 0,1 e 1,0 mmol/L, indicando um aumento na concentração do filme polimérico formado. O coeficiente angular dessa relação está de acordo com as previsões teóricas para espécies adsorvidas em eletrodos modificados com filmes finos⁸².

Sob essas condições, quando a taxa de eletropolimerização é diretamente proporcional à concentração do monômero, duas possibilidades podem ser consideradas. A primeira é que a taxa de polimerização é dependente da difusão do monômero à superfície do eletrodo para participar no processo de polimerização e a reação é então controlada por difusão. Na segunda possibilidade, a taxa de reação é diretamente proporcional à transferência de carga na molécula monomérica e o processo é controlado por transferência de carga⁹¹.

5.3.1.5 Influência do Número de Ciclos na Eletropolimerização

A Figura 5.19 apresenta os voltamogramas cíclicos para eletropolimerização do monômero Ni(tiofeno-*Salen*) a 1,0 mmol/L em diclorometano e Bu₄NBF₄, a 50 mV/s, no intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS para diferentes ciclos: (A) 5, (B) 20, (C) 50 e (D) 100 ciclos, respectivamente.

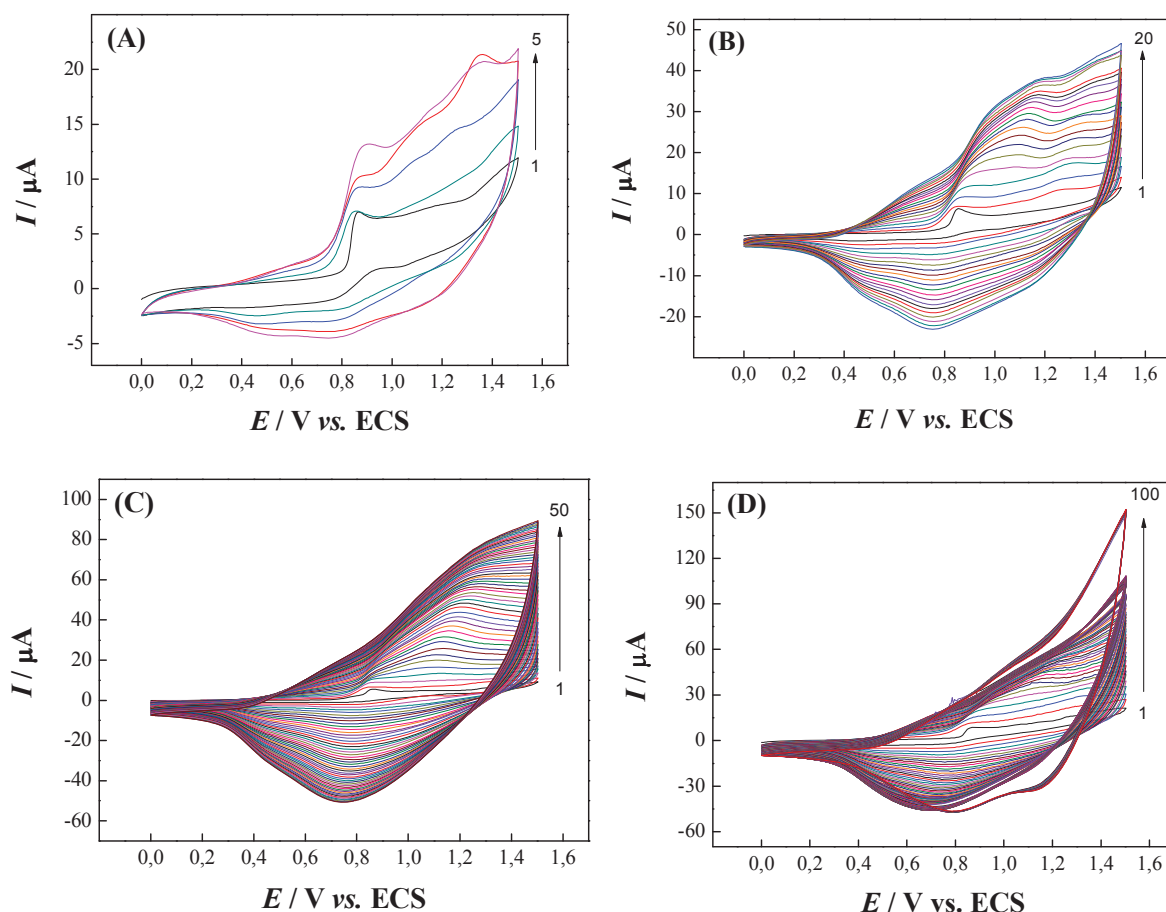


Figura 5.19 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1,0 mmol de complexo Ni(tiofeno-*Salen*) com eletrodo de platina em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s em 0,1 mol/L de Bu₄NBF₄, em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V a diferentes ciclos: (A) 5, (B) 20, (C) 50, e (D) 100 ciclos, respectivamente.

A Figura 5.20 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L após cada etapa de eletropolimerização. Nesses voltamogramas observa-se um aumento na magnitude de corrente de pico anódico e catódico de acordo com o aumento do número de ciclos de eletropolimerização de cinco até 50 ciclos. A 100 ciclos observa-se um deslocamento dos picos redox para valores de potenciais mais positivos, claramente observado para o pico catódico (aproximadamente 0,7 V).

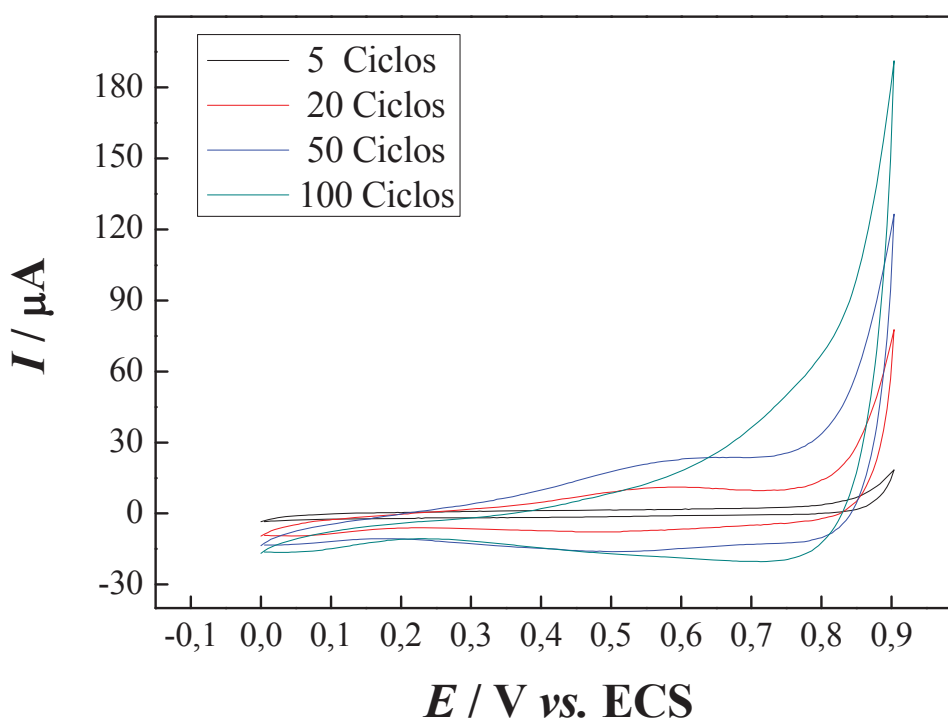


Figura 5.20 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-Salen)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

A Figura 5.21 apresenta a relação da Γ com o número de ciclos durante o processo de eletropolimerização. A 100 ciclos não foi possível calcular a Γ porque o filme polimérico obtido não apresentou pico anódico definido. O coeficiente angular dessa relação linear indica a taxa de formação de polímero ao tempo de reação correspondente, implicando que o processo de eletropolimerização está obedecendo cinética de primeira ordem na concentração de monômero até 50 ciclos de eletropolimerização⁹².

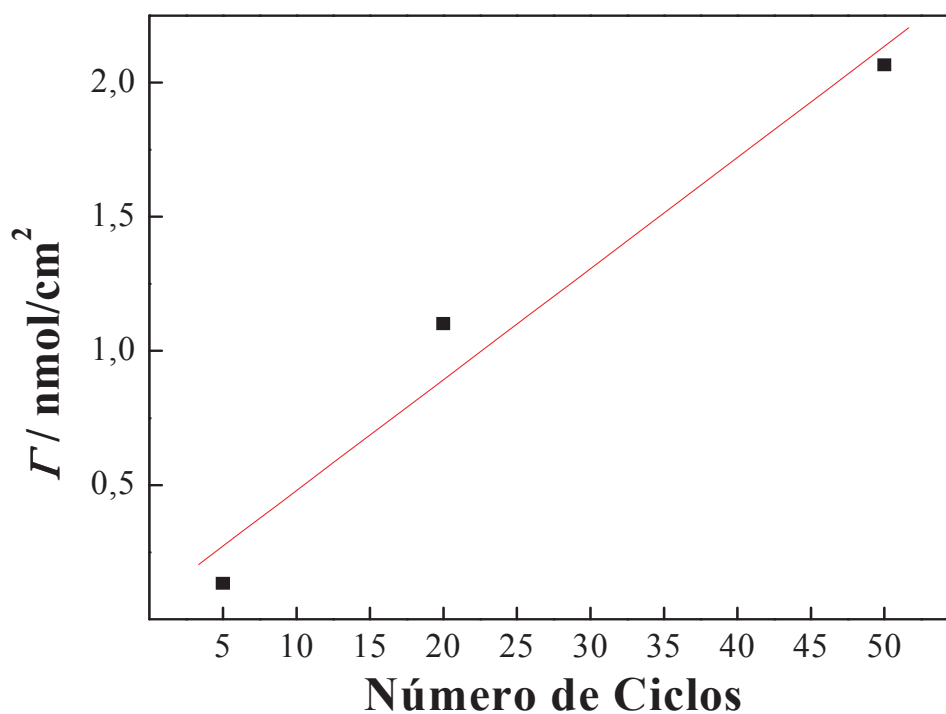


Figura 5.21 – Relação da Γ em função do número de ciclos durante a etapa de eletropolimerização.

Analisando os resultados conjuntamente (Γ , ΔE_p e número de ciclos), é possível concluir que 20 de ciclos para eletropolimerização é o mais indicado para a sequência dos trabalhos, pois apresenta Γ e ΔE_p intermediários (1,10 nmol/cm² e 0,112 V) e potenciais de pico anódico e catódico muito bem definidos (ver Figura 5.20).

A Tabela 5.3 lista a otimização do eletrodo de platina modificado, ou seja, os parâmetros definidos para a etapa de eletropolimerização.

Tabela 5.3 – Parâmetros eletroquímicos para a etapa de eletropolimerização.

Variáveis Experimentais	Parâmetros Definidos
Solvente	Diclorometano
Eletrólito de Transporte	Bu ₄ NBF ₄
Intervalo de Varredura de Potenciais	0 a 1,5 V vs. ECS
Velocidade de Varredura	50 mV/s
Concentração	1,0 mmol/L
Número de Ciclos	20

5.3.2 Eletrodo de Carbono Vítreo

Analogamente ao esperado, utilizando-se o eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho foi possível realizar a eletropolimerização do monômero complexo Ni(tiofeno-*Salen*). Grande parte da discussão utilizada para o eletrodo de platina também pode ser aplicada ao eletrodo de carbono vítreo como, por exemplo, a influência do solvente no processo de eletropolimerização.

5.3.2.1 Influência do Solvente na Eletropolimerização

A Figura 5.22 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos durante a etapa de eletropolimerização do monômero complexo Ni(tiofeno-*Salen*). A eletropolimerização foi realizada utilizando-se 1,0 mmol do complexo metálico tiofeno-*Salen* em 0,1 mol/L de Bu_4NPF_6 com eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila, diclorometano e acetona, em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS a uma velocidade de varredura de 100 mV/s para 20 ciclos. O aumento consecutivo de corrente de pico anódico e catódico indica a formação do filme polimérico na superfície do eletrodo de carbono vítreo (Figura 5.22 **(B)**). Na Figura 5.22, os gráficos **(A)** e **(C)** não apresentaram incremento de corrente de pico anódico e catódico de acordo com o aumento de ciclos de varreduras de potenciais, não indicando, assim, um comportamento típico para eletropolimerização.

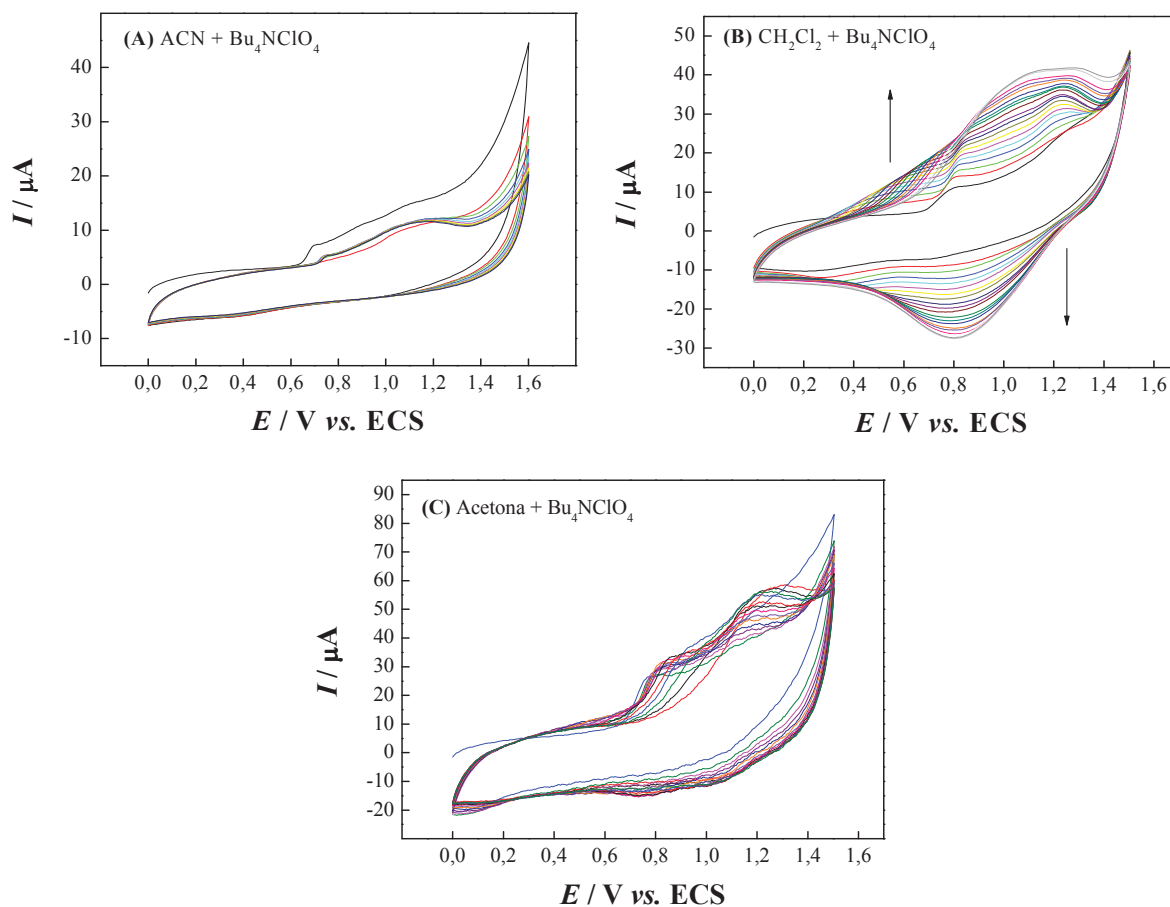


Figura 5.22 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1,0 mmol de complexo Ni(tiofeno-*Salen*) com eletrodo de carbono vítreo em 0,1 mol/L Bu_4NPF_6 a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em (A) acetonitrila, em (B) diclorometano e (C) acetona.

A Figura 5.23 apresenta os respectivos voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L, a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)].

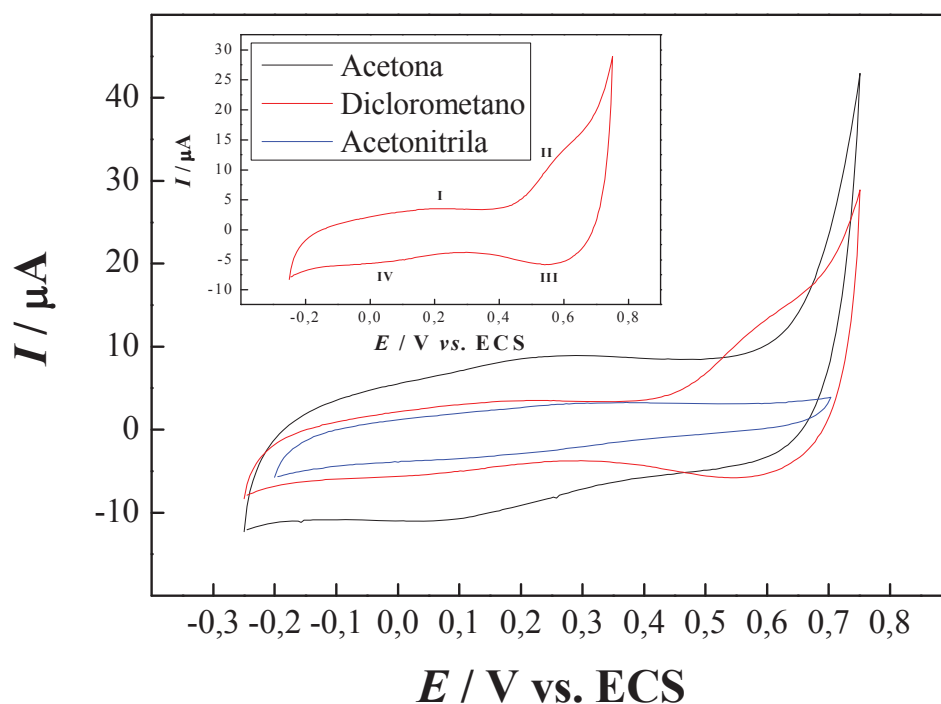


Figura 5.23 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. No detalhe: voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo modificado quando utilizado diclorometano como solvente na etapa de eletropolimerização.

O voltamograma cíclico obtido em acetonitrila e acetona apresentou apenas um par redox, enquanto o obtido em diclorometano apresentou dois pares redox. Esse comportamento pode estar relacionado à formação do filme obtido com as propriedades físico-químicas dos solventes utilizados. Os processos I/IV e II/III observados no *insert* da Figura 5.23 são atribuídos aos pares redox de N(I)/Ni(II) e Ni(II)/Ni(III) ^{78, 79}.

No presente estudo verificou-se que o melhor solvente para efetuar a eletropolimerização do complexo *metal-tiofeno-Salen* com eletrodo de carbono vítreo é o diclorometano, por apresentar melhor definição do perfil voltamétrico (dois pares redox), menor variação de potenciais de pico anódico e catódico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) e menores valores de potenciais de pico anódico e catódico (ver Figura 5.23).

O comportamento eletroquímico do eletrodo modificado verificado em solução aquosa contendo 0,5 mol/L de KCl não apresentou resposta voltamétrica satisfatória para o intervalo de varredura de potenciais (0 a 1,5 V vs. ECS) referente à oxidação dos anéis tiofeno presente nas extremidades do monômero complexo. Assim, os pares redox estão em função apenas dos

estados de oxidação do níquel. Essa observação é atribuída à eficiência de transferência eletrônica no eletrodo de carbono vítreo por ser menos efetiva devido à natureza amorfa do carbono vítreo^{82, 91, 93}, ou seja, a cinética de transferência eletrônica é dificultada quando comparada ao eletrodo de platina. Esse comportamento será confirmando durante a sequência da discussão dos demais resultados.

A Figura 5.24 apresenta a relação da diferença dos potenciais de pico anódico e catódico em função da constante dielétrica e do momento de dipolo dos solventes orgânicos utilizados na etapa de eletropolimerização.

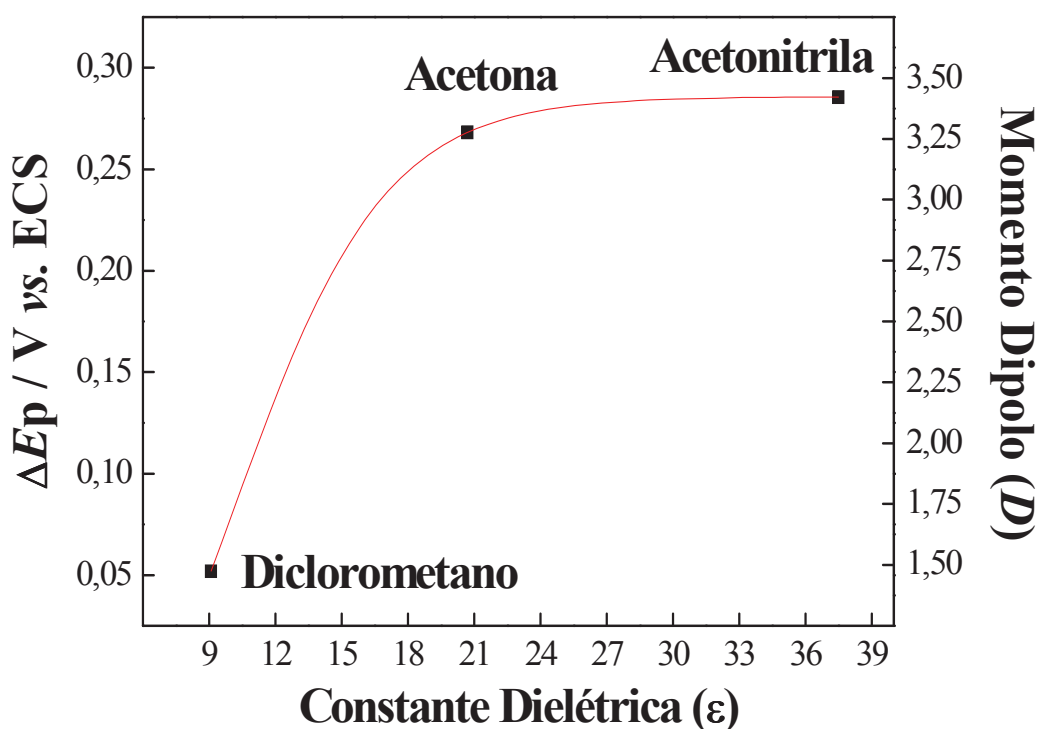


Figura 5.24 – Relação entre ΔE_p em função da constante dielétrica e momento dipolo dos solventes utilizados na etapa de eletropolimerização.

A constante dielétrica, o momento de dipolo e a viscosidade do solvente afetam a eletropolimerização do monômero complexo Ni(tiofeno-*Salen*); consequentemente, a espessura do filme e as propriedades redox também são afetados em virtude da interação polímero/solvente. A escolha pelo solvente diclorometano deve-se a dois fatores: primeiro, por apresentar menor constante dielétrica (9,08 ϵ) e momento de dipolo (1,5 D) e, segundo, por apresentar alta viscosidade. Esses parâmetros influenciam a condutividade do meio devido a sua capacidade de afetar a velocidade do transporte de carga, além de tornar o processo de difusão das espécies monoméricas na superfície do eletrodo mais lentos^{94, 95, 96}. Os resultados obtidos estão de acordo com o substrato utilizado⁸².

5.3.2.2 Influência do Eletrólito de Suporte na Eletropolimerização

No estudo da influência do eletrólito de suporte durante o processo de eletropolimerização foram utilizados 0,1 mol/L de Bu_4NClO_4 , Bu_4NBF_4 e Bu_4NPF_6 solubilizados em diclorometano com 1,0 mmol do complexo Ni(tiofeno-*Salen*). O intervalo de varredura de potenciais utilizado foi de 0 a 1,5 V vs. ECS, a uma velocidade de varredura de 100 mV/s para 20 ciclos de polimerização.

A Figura 5.25 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos no presente estudo, onde (A), (B) e (C) referem-se ao Bu_4NClO_4 , Bu_4NBF_4 e Bu_4NPF_6 , respectivamente.

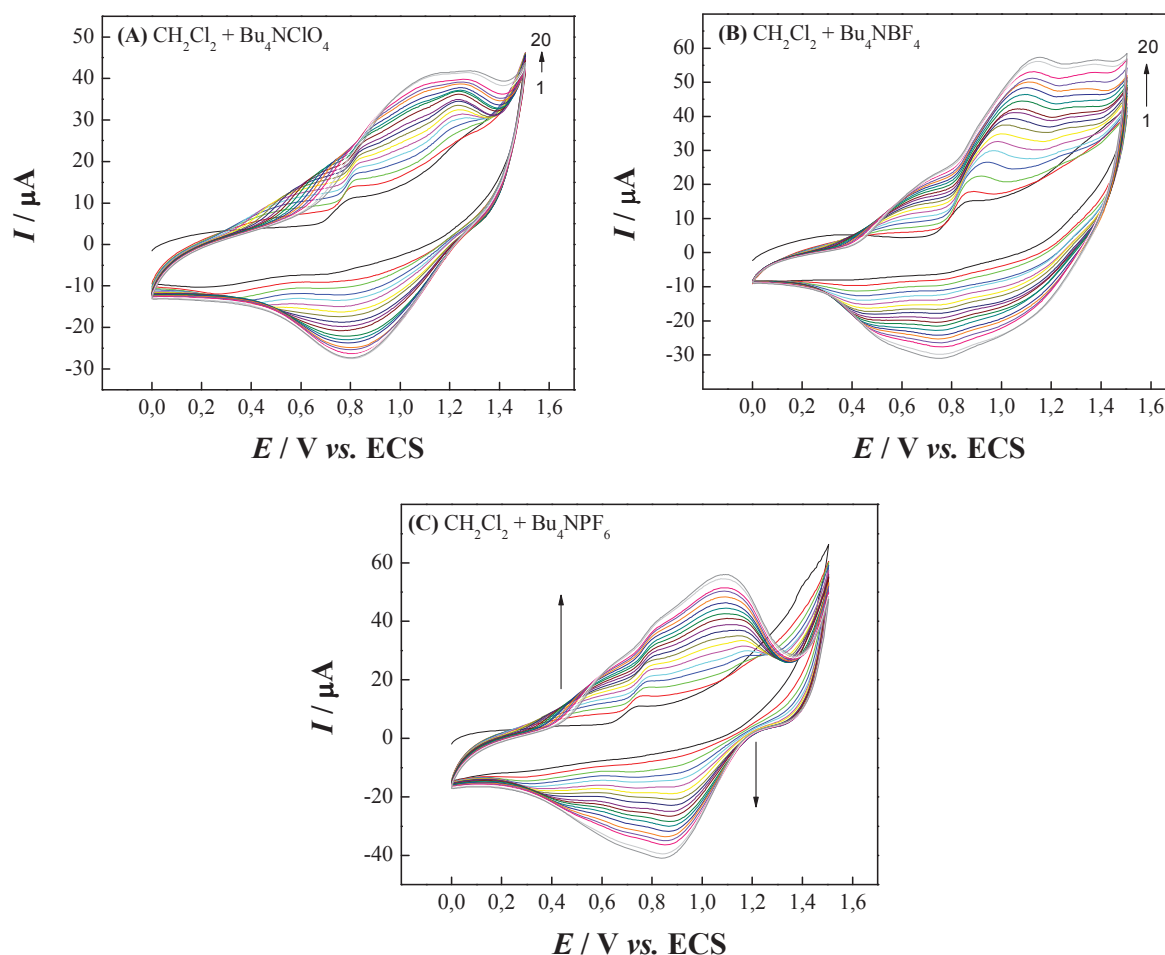


Figura 5.25 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1,0 mmol de complexo Ni(tiofeno-*Salen*) com eletrodo de carbono vítreo em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em 0,1 mol/L de (A) Bu_4NClO_4 , (B) Bu_4NBF_4 e (C) Bu_4NPF_6 .

Os voltamogramas cíclicos do complexo Ni(tiofeno-*Salen*), durante o processo de eletropolimerização (melhor visualizado na Figura 5.25 (B)), apresentaram duas ondas anódicas com suas respectivas ondas catódicas. Os processos são atribuídos aos pares redox de Ni(I)/Ni(II) e Ni(II)/Ni(III) ^{78, 79}. O processo de polimerização anódica do complexo metálico na superfície do eletrodo inicia para potenciais maiores do que 1,0 V *vs.* ECS, indicando que o mecanismo de crescimento envolve o ataque dos monômeros ao polímero oxidado.

O aumento consecutivo da corrente de pico anódico e catódico (ver (Figura 5.25 (B))) indica a formação do filme polimérico do complexo sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo. Com o aumento do número de ciclos não se observou estabilização das correntes de pico para o processo redox do par Ni(I)/Ni(II). Esse comportamento está relacionado à superfície do eletrodo, indicando que não atingiu a saturação dos sítios ativos.

A Figura 5.26 apresenta os voltamogramas cíclicos em KCl a 0,5 mol/L, para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] demonstrando a influência do ânion do eletrólito de suporte no processo de eletropolimerização. O voltamograma referente à utilização do Bu₄NBF₄ como eletrólito de suporte na eletropolimerização apresentou dois processos redox referentes aos pares redox Ni(I)/Ni(II) e Ni(II)/Ni(III), como discutido anteriormente, enquanto os eletrólitos Bu₄NBF₄ e Bu₄NPF₆ apresentaram apenas um par redox.

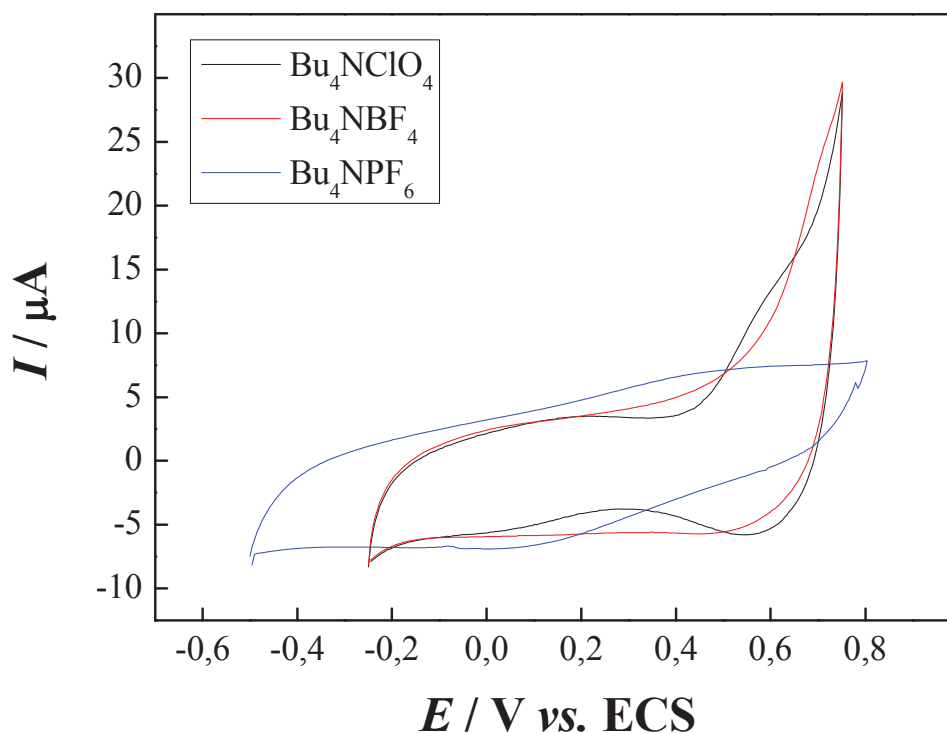


Figura 5.26 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com *poli*[Ni(tiofeno-*Salen*)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

Quando utilizado o eletrólito de suporte Bu_4NPF_6 , observou-se um perfil voltamétrico definido em um intervalo de varredura de potenciais diferente do apresentado pelos outros eletrólitos devido ao tamanho do raio iônico do ânion PF_6^- (0,250 nm) deslocando os potenciais de pico anódico e catódico. Quando utilizado o eletrólito Bu_4NClO_4 , observou-se um perfil bem definido, maior magnitude de corrente do processo redox do metal no filme polimérico e dois processos redox indicando maior condutividade do filme polimérico formado. Como a cinética de transferência eletrônica no substrato carbono vítreo é mais lenta⁸², o ânion BF_4^- com menor raio iônico (0,230 nm) compete com o monômero durante a difusão na superfície do eletrodo. Assim, o eletrólito de suporte escolhido para a sequência do trabalho foi o Bu_4NClO_4 .

5.3.2.3 Influência do Intervalo de Varredura de Potenciais na Eletropolimerização

A Figura 5.27 apresenta os voltamogramas cíclicos para eletropolimerização de 1,0 mmol do monômero Ni(tiofeno-*Salen*) em diclorometano e Bu_4NClO_4 para 20 ciclos a 100 mV/s em três intervalos de varredura de potenciais distintos: **(A)** 0 a 1,1 V; **(B)** 0 a 1,2 V; **(C)** 0 a 1,3 V **(D)** 0 a 1,4 V **(E)** 0 a 1,5 V e **(F)** 0 a 1,6 V vs. ECS, respectivamente.

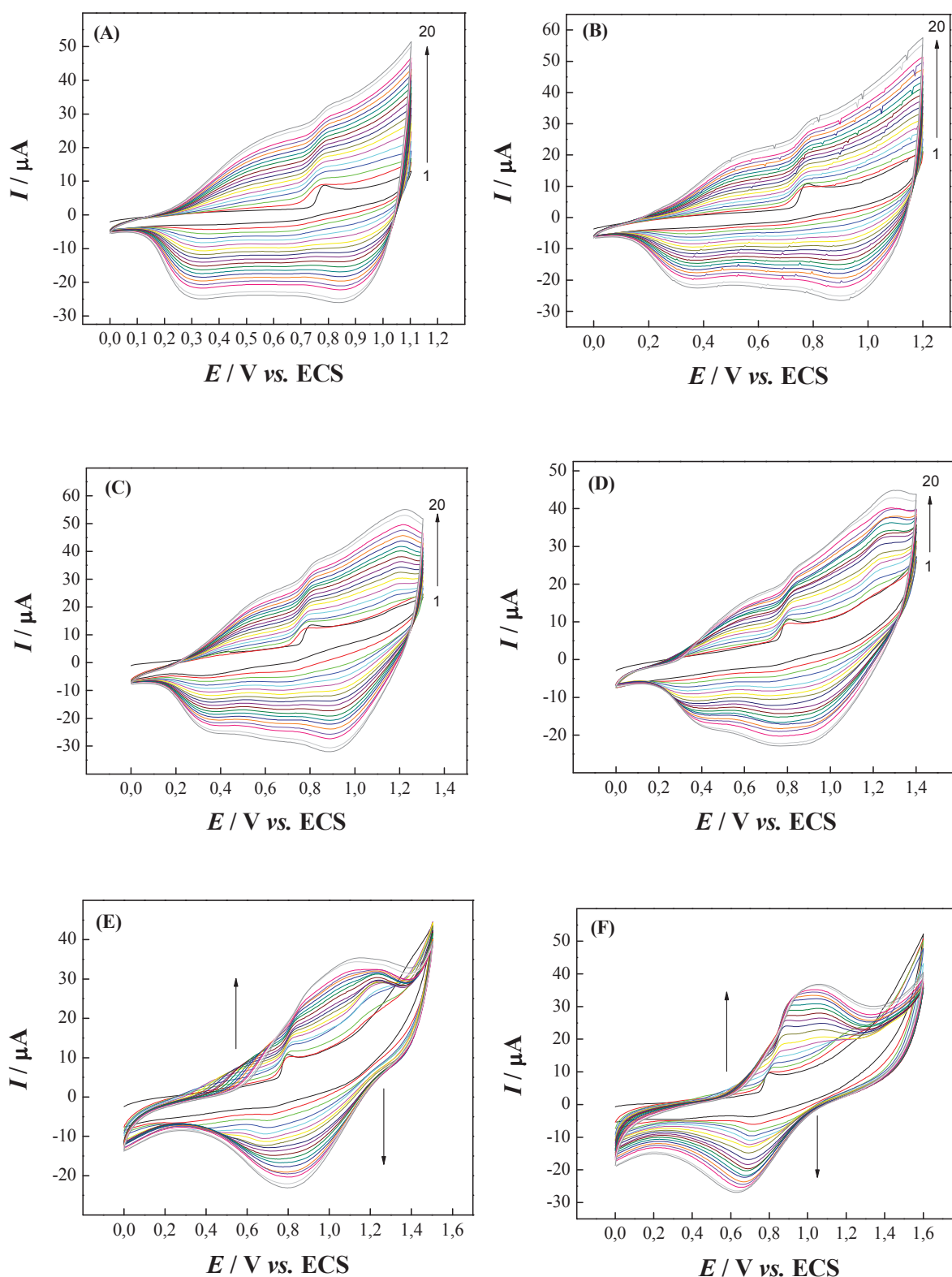


Figura 5.27 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1,0 mmol de complexo Ni(tiofeno-Salen) com eletrodo de carbono vítreo em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em 0,1 mol/L de Bu_4NClO_4 . Intervalo de varredura de potenciais (A) 0 a 1,1 V; (B) 0 a 1,2 V; (C) 0 a 1,3 V; (D) 0 a 1,4 V; (E) 0 a 1,5 V; e (F) 0 a 1,6 V vs. ECS, respectivamente.

A Figura 5.28 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em KCl a 0,5 mol/L, demonstrando a influência do intervalo de varredura de potenciais durante o processo de eletropolimerização. Um aumento da magnitude de corrente dos picos dos processos redox com o aumento do intervalo de varredura de potenciais pode ser observado, porém, o melhor perfil voltamétrico, ou seja, a melhor definição dos picos anódico e catódico, e a menor variação de potenciais de pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) são apresentados para o intervalo de 0 a 1,5 V vs. ECS, sendo esta adotada para a sequência dos trabalhos. Provavelmente isso ocorre devido ao processo de crescimento da cadeia polimérica durante a formação do filme, pois quanto maior a carga fornecida durante a eletropolimerização, maior será a quantidade de filme polimérico depositado na superfície do eletrodo⁹⁷.

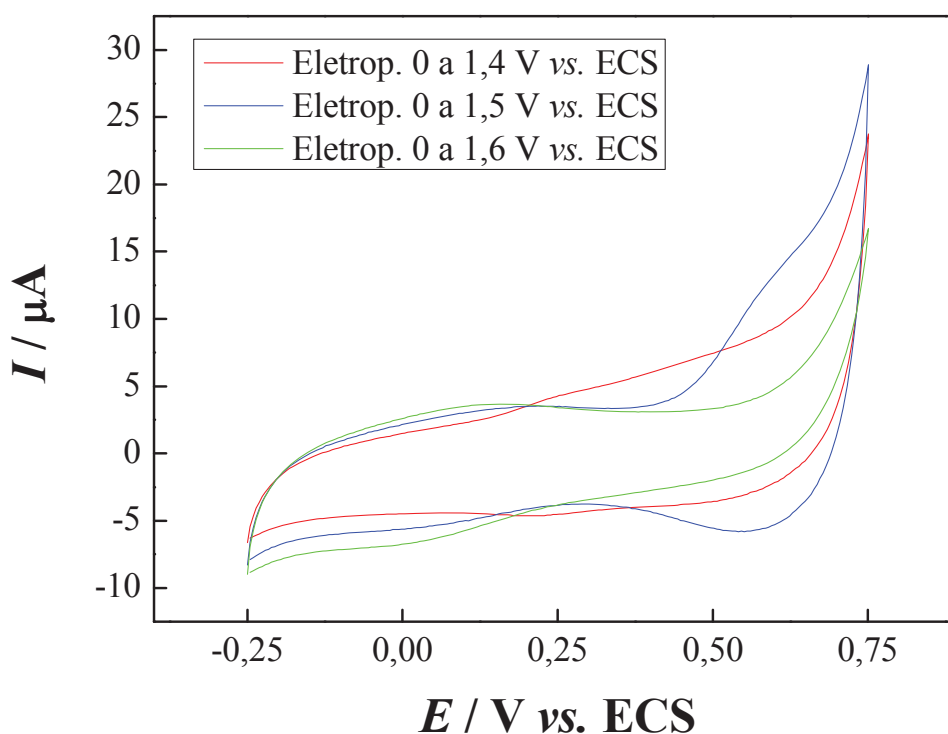


Figura 5.28 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-Salen)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

5.3.2.5 Influência da Velocidade de Varredura na Eletropolimerização

A Figura 5.29 apresenta os voltamogramas cíclicos para eletropolimerização de 1,0 mmol do monômero Ni(tiofeno-Salen) em diclorometano e Bu_4NBF_4 para 20 ciclos em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS, a uma velocidade de varredura de potenciais de: **(A)** 10, **(B)** 25, **(C)** 50, **(D)** 100, **(E)** 200 e **(F)** 300 mV/s, respectivamente.

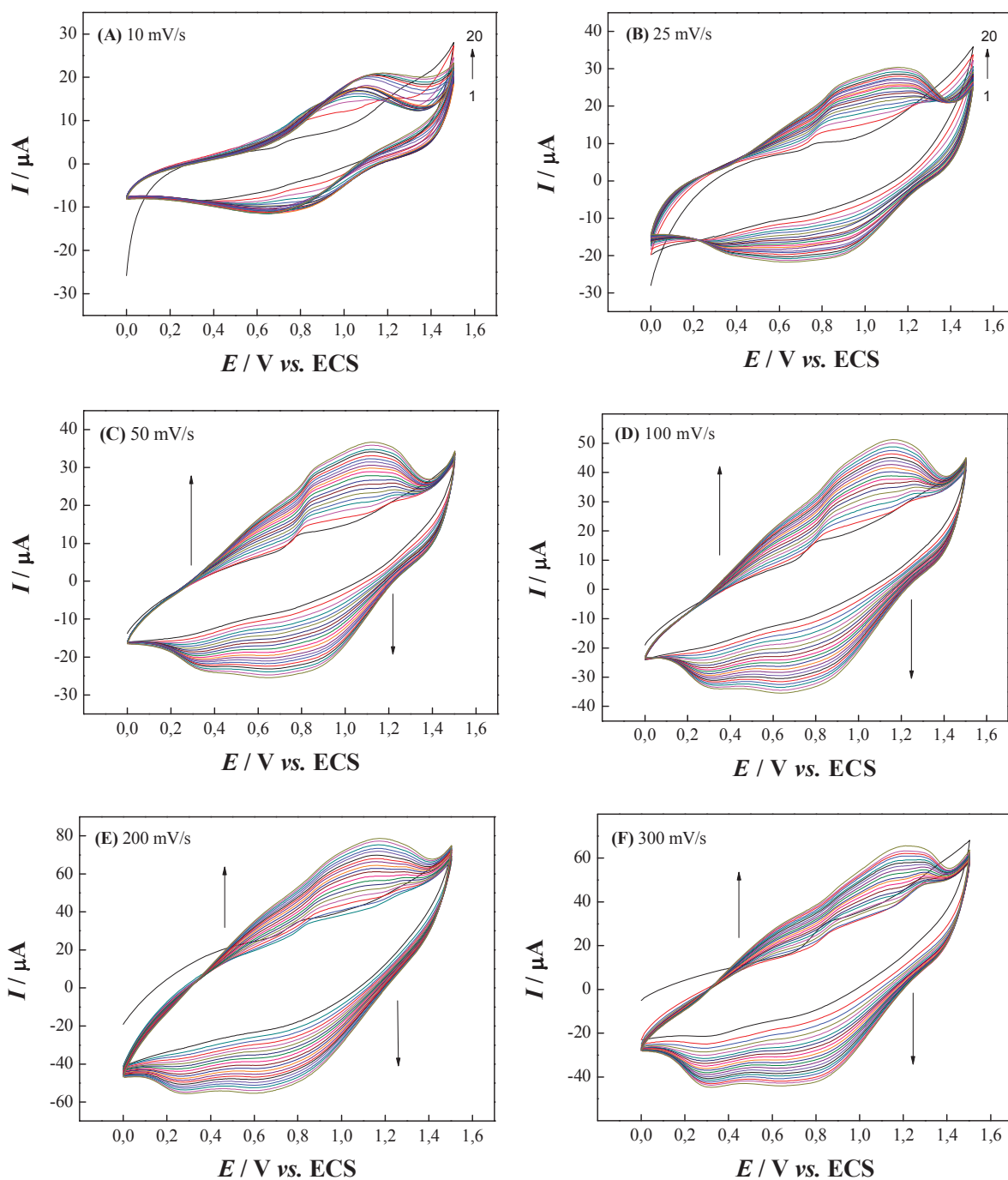


Figura 5.29 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 1,0 mmol de complexo Ni(tiofeno-Salen) com eletrodo de carbono vítreo em diclorometano e 0,1 mol/L de Bu_4NBF_4 em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS a uma velocidade de varredura de potenciais de (A) 10, (B) 25, (C) 50, (D) 100, (E) 200 e (F) 300 mV/s, respectivamente.

A Figura 5.30 apresenta a relação da concentração de filme polimérico formado na superfície do eletrodo (Γ) em função da velocidade de varredura de potenciais aplicada na etapa de eletropolimerização. Nesta figura observa-se um decréscimo Γ de acordo com o aumento da velocidade de varredura de potenciais de 25 a 300 mV/s.

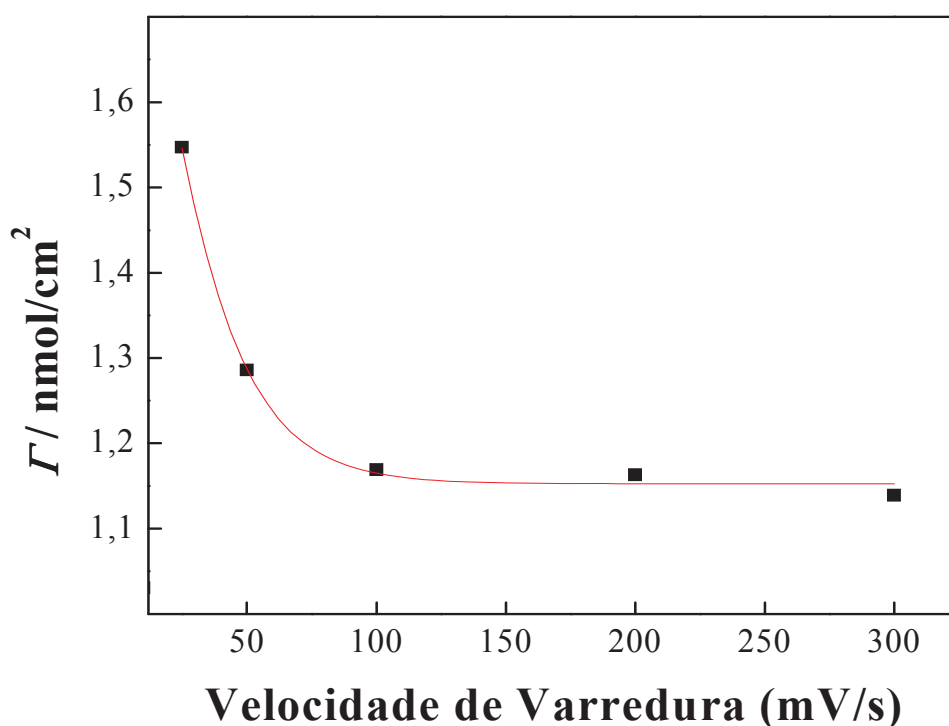


Figura 5.30 – Relação da concentração de polímero formado na superfície do eletrodo (Γ) em função da velocidade de varredura de potenciais durante o processo de eletropolimerização.

A Γ diminui de acordo com o aumento da velocidade de varredura de potenciais de 25 até 100 mV/s. Em baixas velocidades de varredura, a permanência por um maior período de tempo no potencial de oxidação do monômero favorece o processo de geração de cátions radicalares, proporcionando um tempo suficiente das moléculas se organizarem na superfície do eletrodo⁹⁰. A partir dos cátions radicalares intermediários que ocorrem na camada de difusão do eletrodo, geram a formação de dímeros, trímeros e oligômeros com grau de polimerização mais alto. Quando a camada de difusão torna-se saturada, esses oligômeros depositam-se na superfície do eletrodo, dando início a novos núcleos ou adicionando-se ao polímero existente. Assim, o perfil voltamétrico que apresentou, simultaneamente, melhor definição de picos anódico e catódico e maiores valores de Γ foi o correspondente a velocidade de varredura de potenciais de 25 mV/s, sendo esta a adotada para a sequência dos trabalhos.

5.3.2.4 Influência da Concentração do Monômero na Eletropolimerização

A Figura 5.31 apresenta os voltamogramas cíclicos para eletropolimerização do monômero Ni(tiofeno-*Salen*) a diferentes concentrações: **(A)** 0,1 mmol/L; **(B)** 0,5 mmol/L e **(C)** 1,0 mmol/L em diclorometano e Bu₄NBF₄ para 20 ciclos a 25 mV/s no intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS.

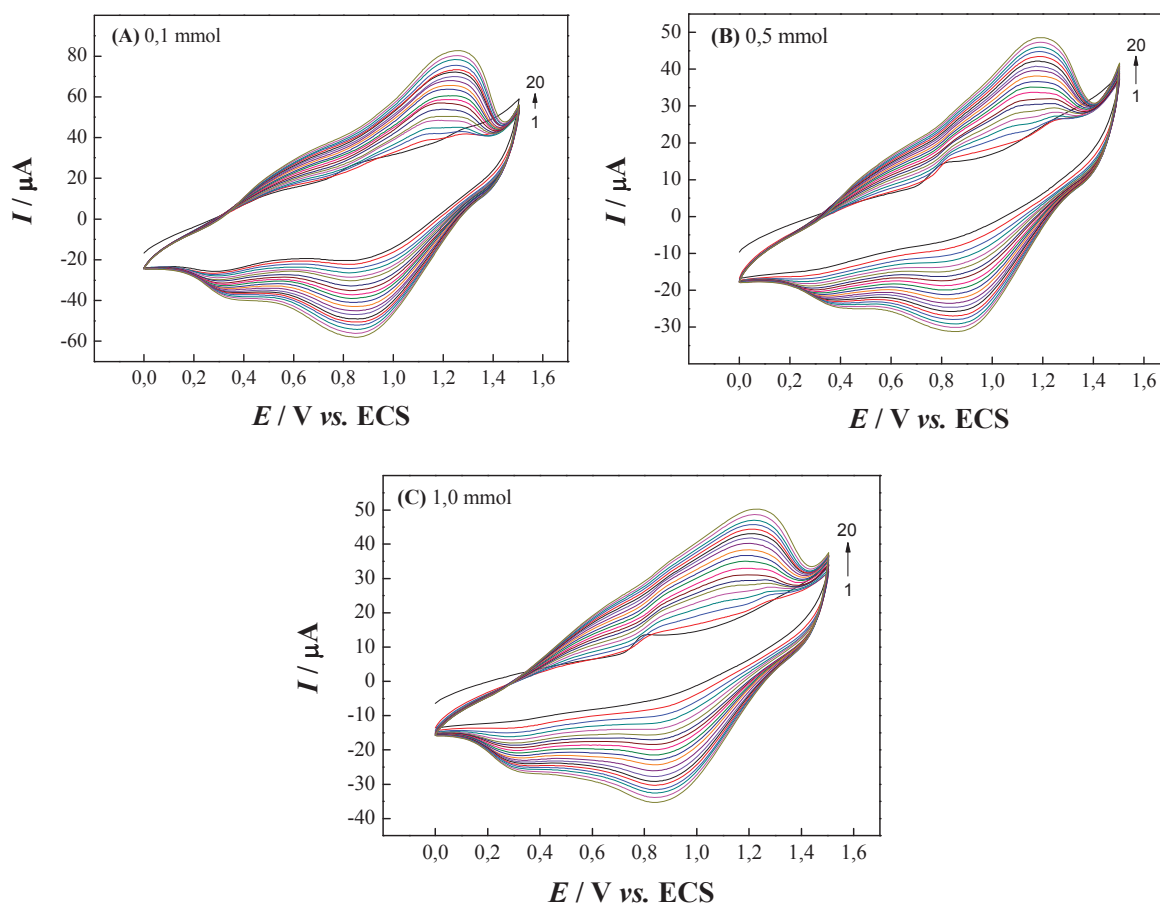


Figura 5.31 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de **(A)** 0,1 mmol; **(B)** 0,5 mmol e **(C)** 1,0 mmol de complexo Ni(tiofeno-*Salen*) com eletrodo de carbono vítreo em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 25 mV/s em 0,1 mol/L de Bu₄NClO₄. Intervalo de varredura de potenciais 0 a 1,5 V.

A Figura 5.32 apresenta a resposta eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L, demonstrando a influência de cada concentração do monômero Ni(tiofeno-*Salen*) utilizado na etapa de eletropolimerização, um incremento da magnitude de corrente de acordo com o aumento da concentração do monômero Ni(tiofeno-*Salen*) é observado. Assim, a menor ΔE_p e maior I_{PA}

caracterizando o melhor filme polimérico, o obtido com 0,1 mmol/L do monômero complexo metálico.

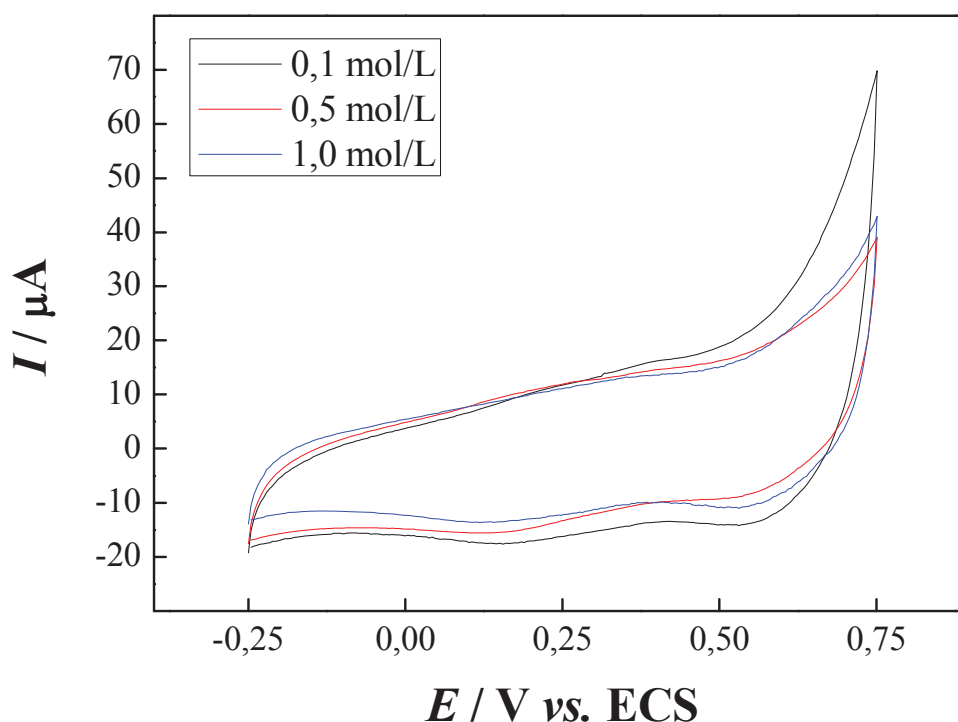


Figura 5.32 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 25 mV/s em diferentes concentrações do monômero.

A Figura 5.33 apresenta a relação da concentração de espécie ativa na superfície do eletrodo, em função de cada concentração do monômero em solução utilizada na etapa de eletropolimerização. Nesta figura observa-se que um aumento na concentração do monômero Ni(tiofeno-*Salen*) proporciona uma diminuição na concentração de filme polimérico formado na superfície do eletrodo. Quando a concentração de monômero aumenta 10 vezes, de 0,1 mmol para 1,0 mmol, a concentração de polímero na superfície do eletrodo diminui de 1,03 para 0,85 nmol/cm² provavelmente em virtude da cinética de transferência eletrônica do carbono vítreo ser menos efetiva quando comparada à platina. O aumento da concentração de monômero livre em solução dificulta a difusão até a superfície do eletrodo, conseqüentemente, dificultando a formação dos cátions radicais^{82, 85, 98}.

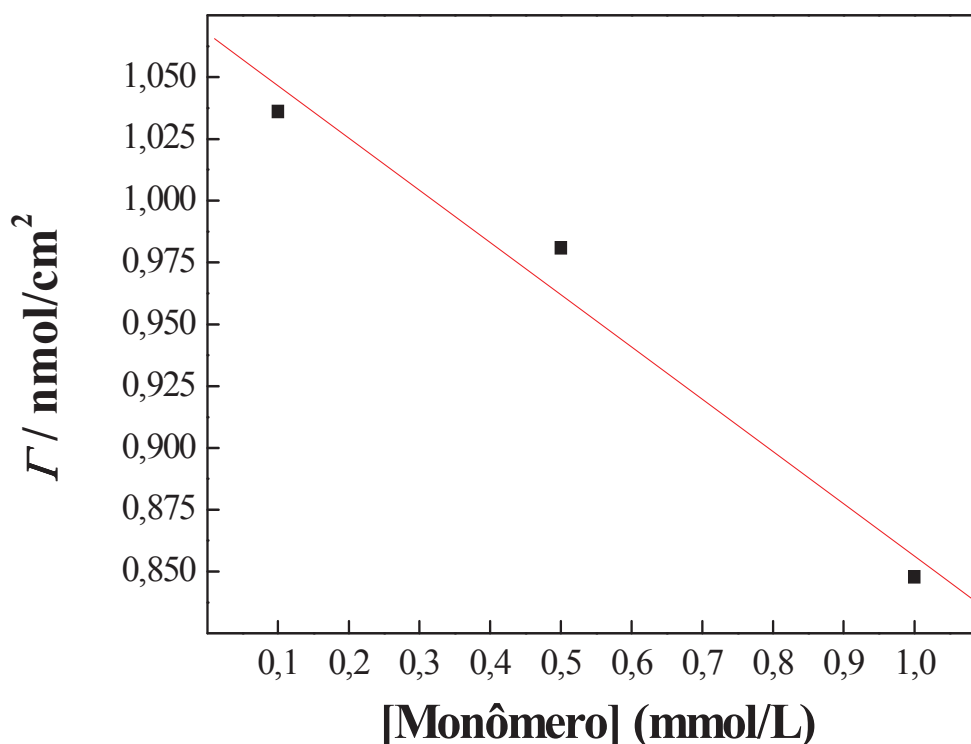


Figura 5.33 – Relação da concentração de polímero na superfície do eletrodo (Γ) em função da concentração de monômero em solução durante o processo de eletropolimerização.

Nesta Figura (5.33) observa-se que a Γ do filme polimérico formado diminui de acordo com o aumento da concentração do monômero entre 0,1 e 1,0 mmol/L, indicando um decréscimo na concentração do filme polimérico formado. O coeficiente angular dessa relação está de acordo com as previsões teóricas para espécies adsorvidas em eletrodos modificados com filmes finos^{98, 99}. Sob essas condições, quando a taxa de eletropolimerização é diretamente proporcional à concentração do monômero, duas possibilidades podem ser consideradas. A primeira é que a taxa de polimerização é dependente da difusão do monômero à superfície do eletrodo para participar no processo de polimerização e a reação é então controlada por difusão^{82, 94}. Na segunda possibilidade, a taxa de reação é diretamente proporcional à transferência de carga na molécula monomérica e o processo é controlado por transferência de carga⁹¹.

5.3.2.6 Influência do Número de Ciclos na Eletropolimerização

A Figura 5.34 apresenta os voltamogramas cíclicos para eletropolimerização do monômero Ni(tiofeno-*Salen*) a 0,1 mmol em diclorometano e Bu₄NBF₄, a 25 mV/s no

intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V vs. ECS para diferentes ciclos: (A) 5, (B) 10, (C) 15 e (D) 20 ciclos, (E) 25 e (F) 50, respectivamente.

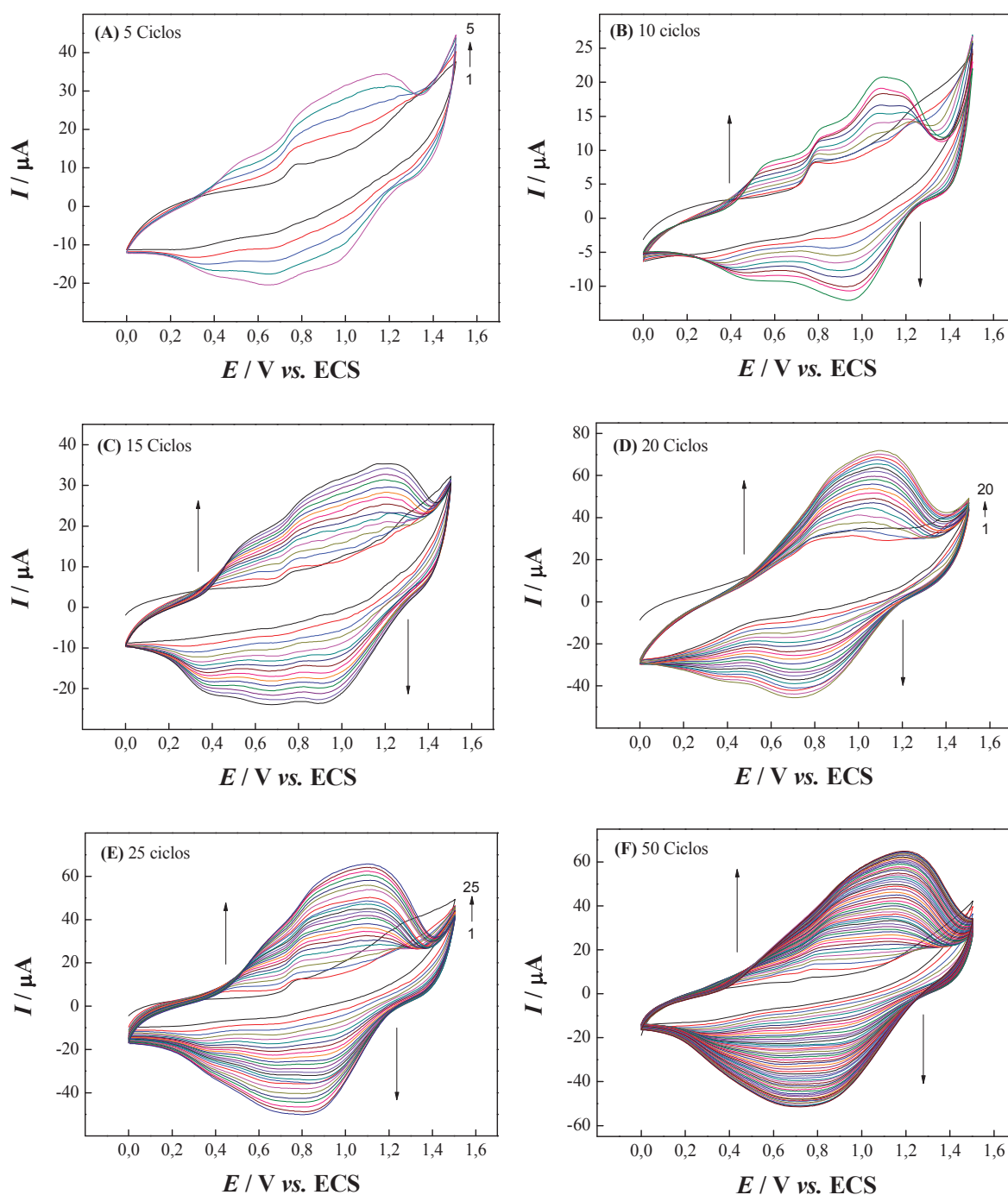


Figura 5.34 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 0,1 mmol de complexo Ni(tiofeno-Salen) com eletrodo de carbono vítreo em diclorometano a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s em 0,1 mol/L de Bu_4NBF_4 , em um intervalo de varredura de potenciais de 0 a 1,5 V a diferentes ciclos: (A) 5, (B) 10, (C) 15 e (D) 20, (E) 25 e (F) 50 ciclos, respectivamente.

Os perfis voltamétricos em solução aquosa foram semelhantes até 15 ciclos de eletropolimerização. A partir de 20 ciclos de varredura de potenciais, o perfil voltamétrico foi alterado, deslocando os potenciais de pico anódico e catódico para valores mais positivos devido a espessura do filme polimérico formado sobre a superfície do eletrodo. Além disso, para valores superiores a 15 ciclos, o comportamento eletroquímico deixou de ser controlado por um mecanismo de superfície para ser controlado por um mecanismo difusional, sugerindo a mobilidade dos contra-íons do eletrólito de suporte no filme polimérico para manter a eletroneutralidade (voltamogramas não apresentados). Assim, não foi possível calcular a Γ para valores de 20, 25 e 50 ciclos de eletropolimerização, pois o método utilizado é aplicável somente para sistemas adsortivos.

A Figura 5.35 apresenta a relação da Γ em função do número de ciclos utilizados na etapa de eletropolimerização, demonstrando a influência do número de ciclos na formação do filme polimérico.

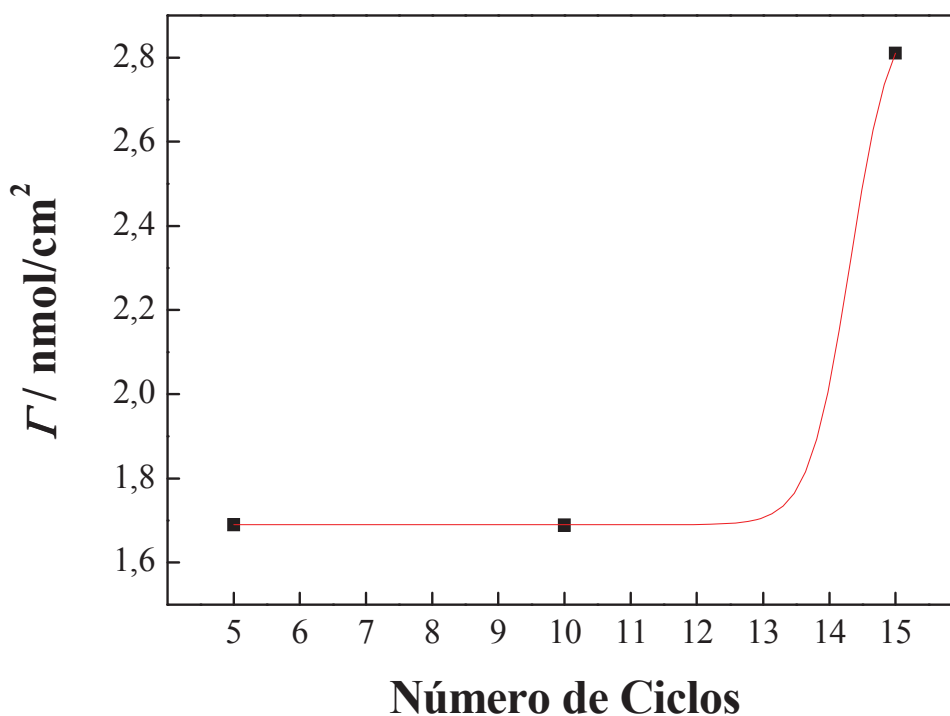


Figura 5.35 – Relação da Γ em função do número de ciclos utilizados na etapa de eletropolimerização.

A Figura 5.35 não apresentou linearidade, obtendo-se maior I para 15 ciclos de varredura de potenciais durante a etapa de eletropolimerização. Essa ausência de linearidade está relacionada à cinética de transferência eletrônica entre o substrato condutor e o monômero, menos eficiente para o eletrodo de carbono quando comparado ao eletrodo de platina devido à sua natureza amorfa⁸².

A Tabela 5.4 lista a otimização do eletrodo de carbono vítreo modificado, ou seja, os parâmetros definidos para a etapa de eletropolimerização.

Tabela 5.4 – Parâmetros eletroquímicos para a etapa de eletropolimerização.

Variáveis Experimentais	Parâmetros Definidos
Solvente	Diclorometano
Eletrólito de Suporte	Bu ₄ NClO ₄
Intervalo de Varredura de Potenciais	0 a 1,5 V vs. ECS
Velocidade de Varredura	25 mV/s
Concentração	0,1 mmol/L
Número de Ciclos	15

5.3.3 Mecanismo de Eletropolimerização

A Figura 5.36 representa o mecanismo proposto para eletropolimerização do *níquel-tiofeno-Salen* e seus derivados. A primeira etapa consiste na oxidação eletroquímica (etapa eletroquímica, E) do monômero com a formação de um cátion radical. A segunda etapa envolve o acoplamento $\alpha-\alpha'$ de dois cátions radicais formando um dicátion dihidrodímero, que perde dois prótons, seguido da reconstituição do sistema aromático (etapa química, C).

Devido ao potencial aplicado, o dímero, mais facilmente oxidado que o monômero, forma um novo cátion radical e este acopla-se a outro cátion radical monomérico. A eletropolimerização procede, então, através de sucessivas etapas eletroquímicas e químicas, de acordo com o mecanismo E(CE)_n, até o oligômero tornar-se insolúvel no meio eletrolítico e precipitar sobre a superfície do eletrodo⁷¹.

O polímero depositado sobre a superfície do eletrodo pode ser reversivelmente ciclado entre o estado condutor (oxidado) e o estado neutro (reduzido), sem perda de eletroatividade. O filme no estado oxidado possui uma carga positiva a cada três ou quatro unidades de tiofeno, ocorre a inserção de contra-íons oriundos do eletrólito que são responsáveis pela eletroneutralidade do filme.

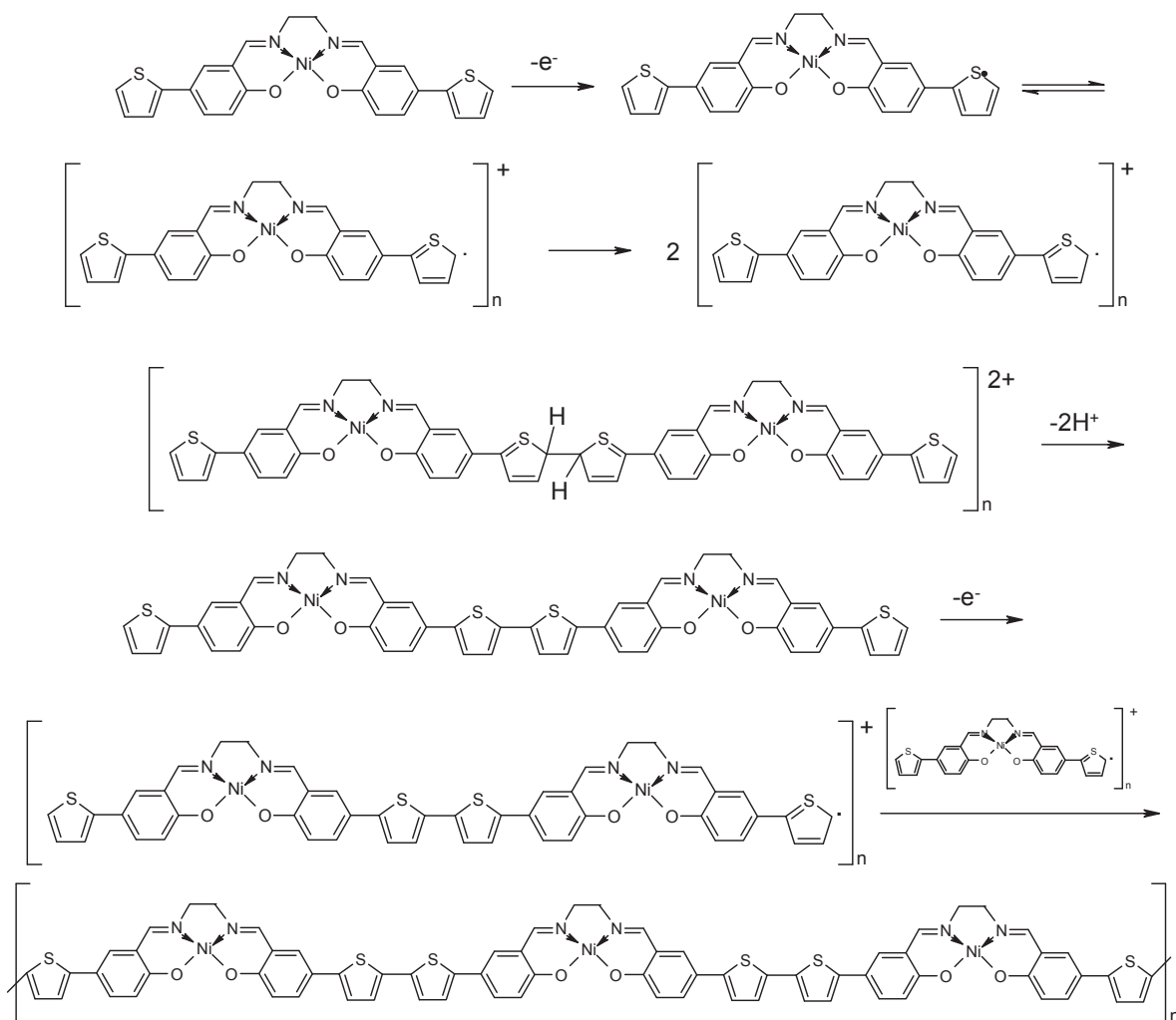


Figura 5.36 – Mecanismo de eletropolimerização do Ni(tiofeno-Salen)⁷¹.

No processo de eletropolimerização dos monômeros *níquel-tiofeno-Salen*, algumas das características que controlam a qualidade do filme são: a estabilidade do cátion radical formado, os efeitos estéricos e o sítio de acoplamento dos monômeros. A estabilidade do cátion radical formado durante o processo de eletropolimerização é provavelmente a consideração mais importante para a obtenção do filme polimérico. Cátions radicais com estabilidade intermediária favorecem a reação de acoplamento; cátions radicais mais estáveis difundem da superfície do eletrodo formando produtos solúveis, enquanto cátions radicais menos estáveis reagem indiscriminadamente com o solvente ou outros nucleófilos na região da superfície do eletrodo⁷³.

Os efeitos estéricos são minimizados nos monômeros *tiofeno-Salen* através da interação entre o *Salen* e o sistema π da unidade tiofeno. De acordo com o mecanismo proposto na Figura 5.36, o cátion radical formado possui as seguintes formas de ressonância, Figura 5.37.

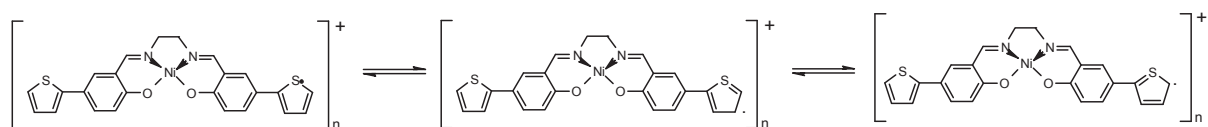


Figura 5.37 – Formas de ressonância para o cátion radical formado no processo de eletropolimerização.

O acoplamento entre os cátions radicais pode ocorrer através de duas maneiras diferentes: acoplamento α - α' ou β - β' (Figura 5.38). A reatividade relativa das posições α e β é aproximadamente de 95/5 para o monômero⁹⁸ e decresce com o aumento do comprimento do oligômero que está formando-se⁹⁹.

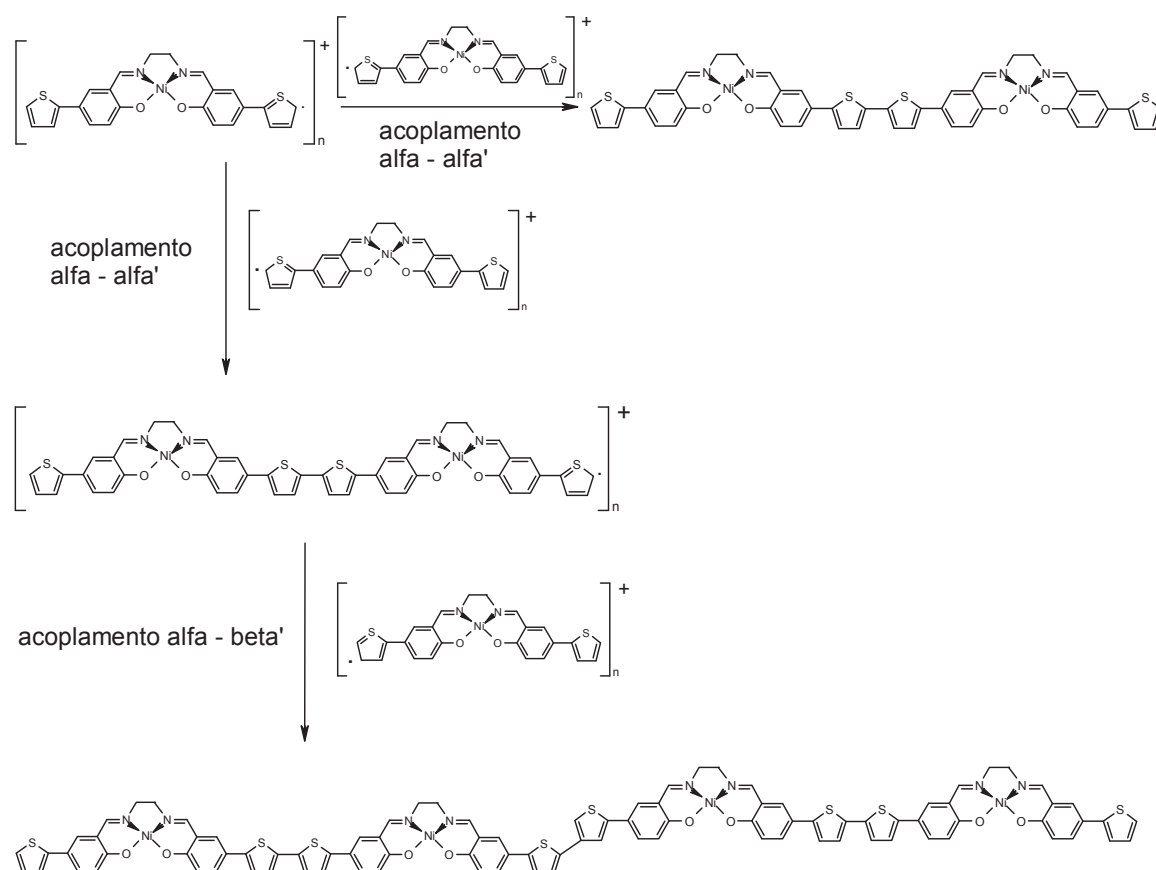


Figura 5.38 – Esquema representativo do acoplamento α - α' e α - β' durante o processo de eletropolimerização.

A razão da preferência pelo acoplamento $\alpha-\alpha'$ deve-se à formação de cadeias lineares durante o processo de eletropolimerização, resultando em maior deslocalização da carga e, portanto, maior condutividade e estabilidade do polímero. A ocorrência de acoplamento $\alpha-\beta'$ no processo de eletropolimerização originaria defeitos no esqueleto polimérico, que diminuiria o comprimento da conjugação efetiva e, portanto, a condutividade do polímero.

5.4 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[Ni(tiofeno-Salen)] em Meio Aquoso

Após estudar a formação dos filmes poliméricos em diferentes condições, foi realizada a caracterização eletroquímica do eletrodo modificado com filme poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução aquosa, variando alguns parâmetros para avaliar suas propriedades eletroquímicas para posterior aplicação em sensores químicos. O eletrodo de platina modificado e o eletrodo de carbono vítreo modificado foram obtidos de acordo com os parâmetros eletroquímicos otimizados e estão resumidos nas Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.

5.4.1 Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[Ni(tiofeno-*Salen*)]

O comportamento voltamétrico dos eletrodos modificados com o filme poli-Ni(tiofeno-*Salen*) foi examinado em solução de KCl a 0,5 mol/L.

5.4.1.1 Eletrodo de Platina

O eletrodo de platina apresentou resposta voltamétrica em dois intervalos de varredura de potenciais distintos, um intervalo compreendido de 0 a 0,9 V e outro em 0,2 a 1,7 V *vs.* ECS referentes ao processo redox do níquel e do anel tiofênico, respectivamente.

A Figura 5.39 apresenta o voltamograma cíclico típico de dois picos +0,591 V (anódico) e 0,483 V (catódico) *vs.* ECS para o eletrodo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] referente à variação dos estados redox do níquel. Os picos (anódico e catódico) estão relacionados ao par redox de Ni(II)/Ni(III)¹⁰⁰.

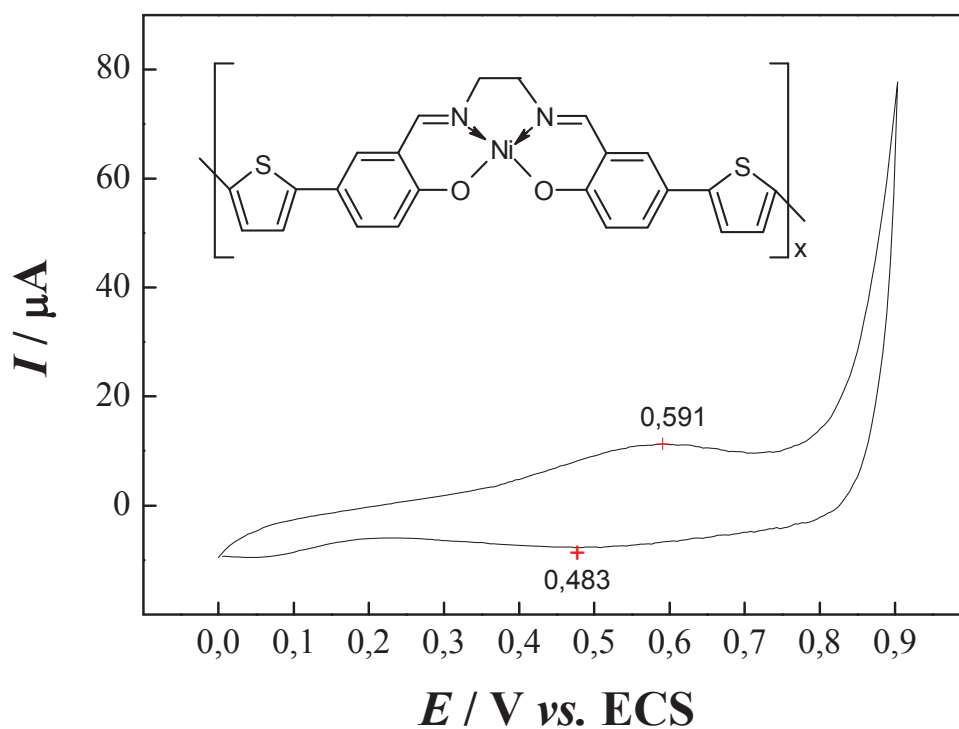


Figura 5.39 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

A Figura 5.40 apresenta o voltamograma cíclico típico de dois picos +1,367 V (anódico) e 0,893 V (catódico) *vs.* ECS para o eletrodo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] referente ao processo redox do anel tiofênico. Os picos (anódico e catódico) estão relacionados à oxidação do polímero neutro a formação de um radical no anel tiofênico denominados de pólarons (ver Figura 5.37).

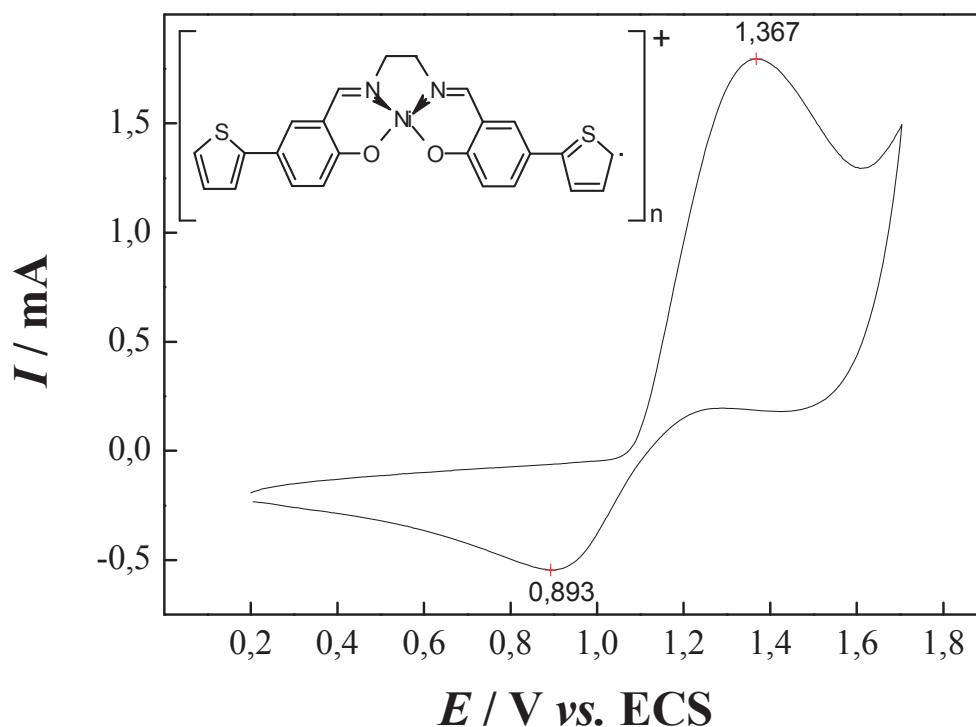


Figura 5.40 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

5.4.1.2 Eletrodo de Carbono Vítreo

O eletrodo de carbono vítreo apresentou resposta voltamétrica em um único intervalo de varredura de potenciais compreendido de -0,25 a 0,75 V vs. ECS, referentes ao processo redox do níquel.

A Figura 5.41 apresenta o voltamograma cíclico típico com dois pares redox +0,261 e +0,615 V (anódico – pico I e II), +0,513 e 0,221 (catódico – pico III e IV) vs. ECS para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)]. Os picos I e IV estão relacionados aos pares redox Ni(I)/Ni(II), enquanto os picos II e III são atribuídos ao par redox Ni(II)/Ni(III)¹⁰⁰.

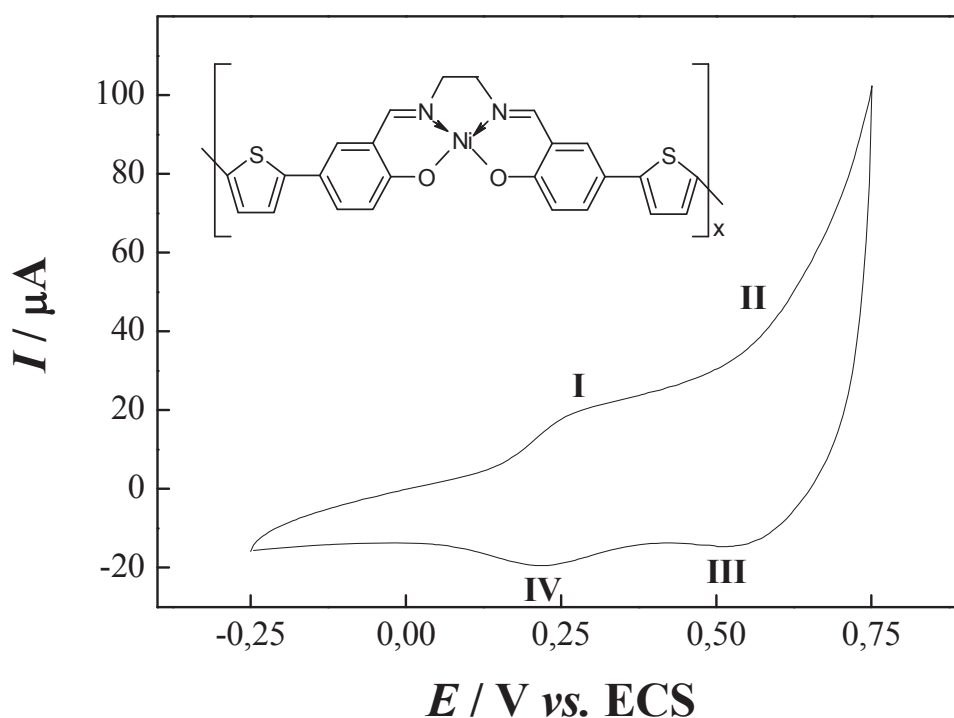


Figura 5.41 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-Salen)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

5.4.2 Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais

O estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com poli[Ni(tiofeno-Salen)] foi empregado para estudar o mecanismo de transferência eletrônica. Esse estudo foi realizado em solução de KCl a 0,5 mol/L para varreduras consecutivas de potenciais (5 a 100 mV/s) para ambos eletrodos modificados.

5.4.2.1 Eletrodo de Platina

A Figura 5.42 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos, evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

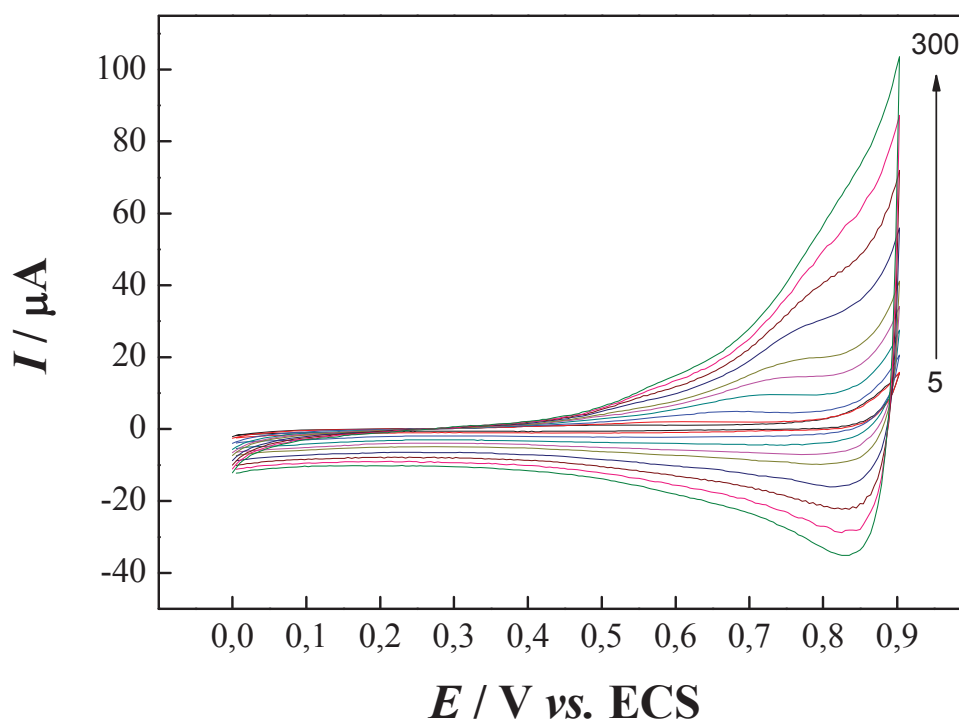


Figura 5.42 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A linearidade da corrente de pico anódica (I_{PA}) e catódica (I_{PC}) em função da velocidade de varredura de potenciais (Figura 5.43) indica que o processo é controlado por mecanismo de superfície⁶⁷. A relação linear da reta anódica e catódica para o poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] Eq. (5.2) e (5.3) obtida foi:

$$I_{PA} \text{ (A)} = -1,542 \times 10^{-7} + 2,021 \times 10^{-7} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,99895; n = 9 \quad \text{Eq. (5.2)}$$

$$I_{PC} \text{ (A)} = 2,249 \times 10^{-6} - 1,240 \times 10^{-7} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,99953; n = 7 \quad \text{Eq. (5.3)}$$

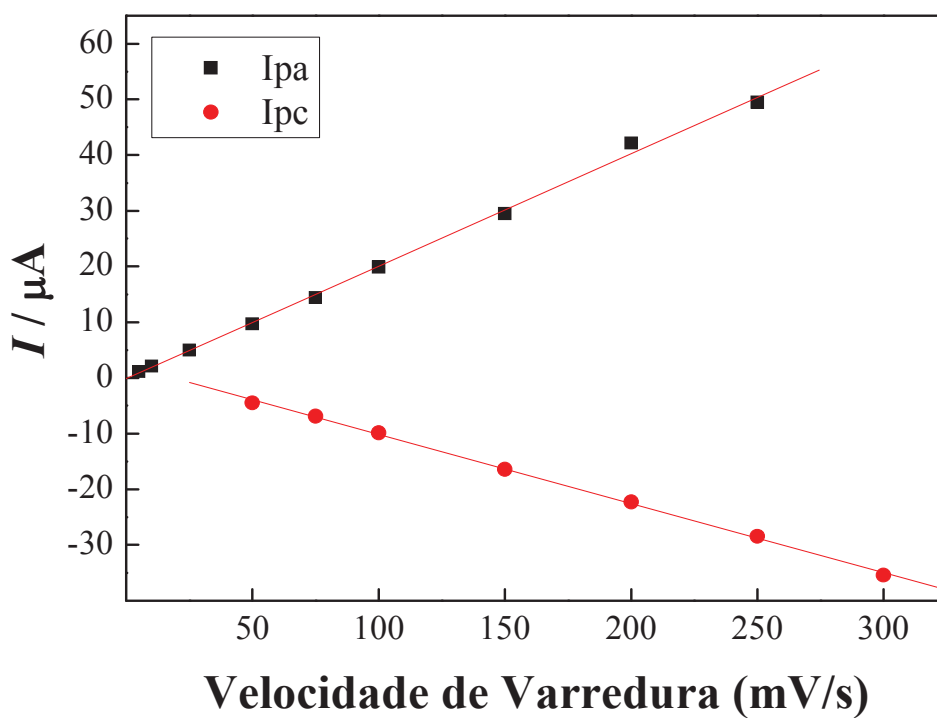


Figura 5.43 – Dependência das correntes de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de platina modificado.

A Figura 5.44 apresenta a dependência do logaritmo da corrente de pico anódica e catódica em função do logaritmo da velocidade de varredura para o eletrodo de platina modificado com o poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

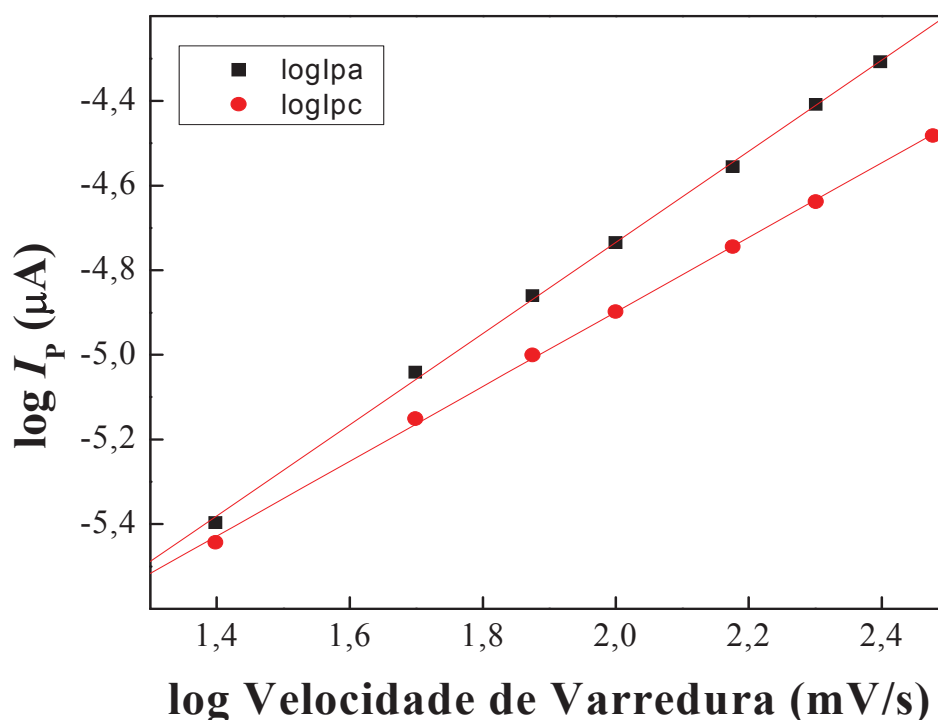


Figura 5.44 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] versus o logaritmo da velocidade de varredura.

Com a linearidade do logaritmo da corrente de pico anódico ($\log I_{pa}$) versus o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), representado na Figura 5.25, obteve-se o coeficiente angular de 0,81 para o processo anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)]. O valor obtido é próximo ao valor teórico de 1 para processos adsortivos¹⁰¹, confirmando que o mecanismo de transferência eletrônica é controlado por mecanismo de superfície, como discutido anteriormente. Os resultados sugerem que quase todas as espécies do cátion metálico no polímero são convertidas durante o processo de oxidação para suas espécies oxidadas, caracterizando assim um processo reversível.

De maneira similar ao processo redox referente ao níquel presente no centro metálico do polímero (Figura 5.42), a Figura 5.45 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos referentes à formação dos pólarons (cátions formados pela oxidação do anel tiofeno presente nas extremidades do polímero), evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos de acordo com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

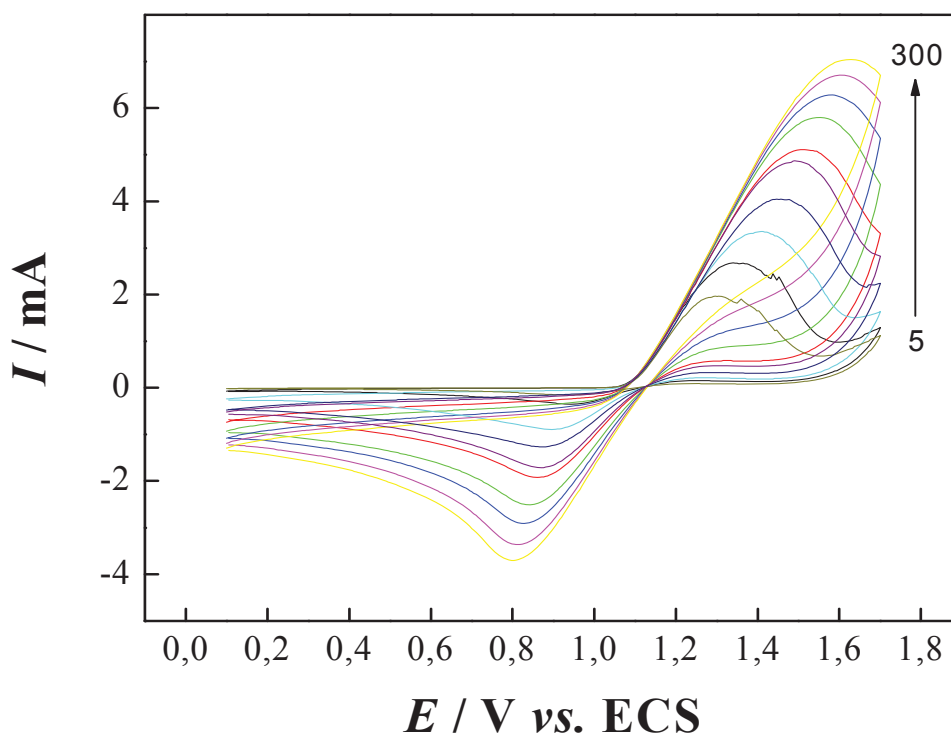


Figura 5.45 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A partir dos voltamogramas apresentados na Figura 5.21, observa-se um deslocamento de potencial anódico para valores de potenciais mais positivos e de potencial catódico para valores de potenciais mais negativos, aumentando a diferença de potencial de pico redox ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$). Neste estudo observa-se um aumento na ΔE_p com a variação da velocidade de varredura, indicando que a alta velocidade de varredura do processo redox torna-se quasi-reversível¹⁰². A correlação linear da corrente de pico (I_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 5.46) para ambos os picos indicam que o processo é similar a um processo controlado por difusão. Esse comportamento sugere a mobilidade dos contra-íons do eletrólito de suporte necessário para o transporte de carga ou para manter a eletroneutralidade na superfície do eletrodo durante o processo redox^{103, 104}. As relações lineares das retas anódicas e catódicas obtidas foram:

$$I_{PA} \text{ (A)} = 1,66 \times 10^3 + 3,265 \times 10^{-4} v^{1/2} \text{ (mV}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}) \quad r = 0,9910; n = 10 \quad \text{Eq. (5.4)}$$

$$I_{PC} \text{ (A)} = 3,610 \times 10^{-4} - 2,340 \times 10^{-4} v^{1/2} \text{ (mV}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}) \quad r = 0,9994; n = 10 \quad \text{Eq. (5.5)}$$

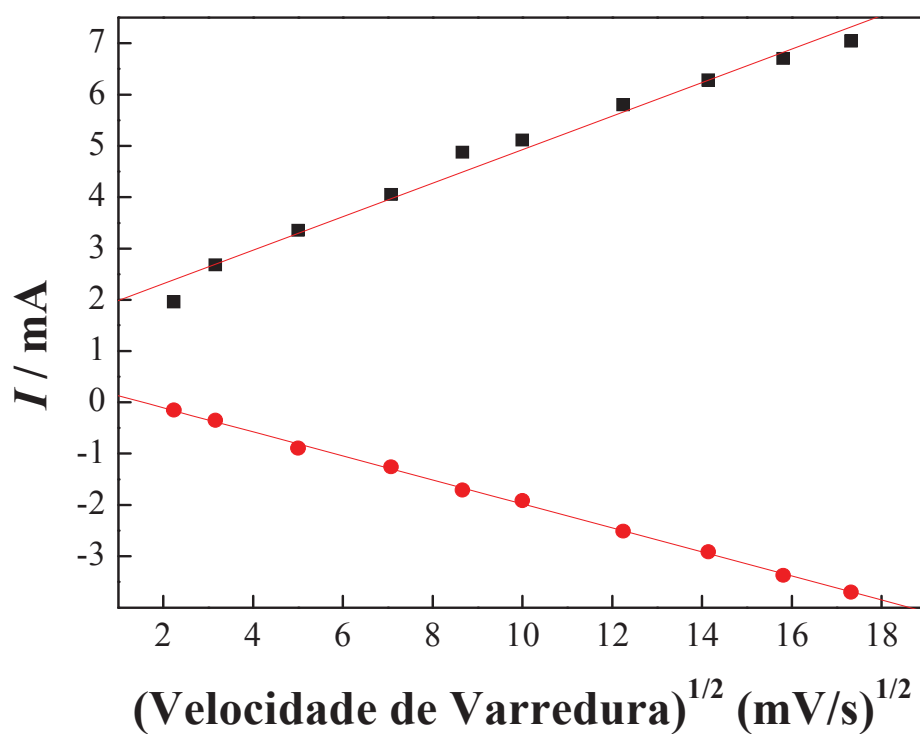


Figura 5.46 – Dependência da raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl (0,5 mol/L).

5.4.2.2 Eletrodo de Carbono Vítreo

De maneira similar ao comportamento do eletrodo de platina modificado, a Figura 5.47 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)], evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

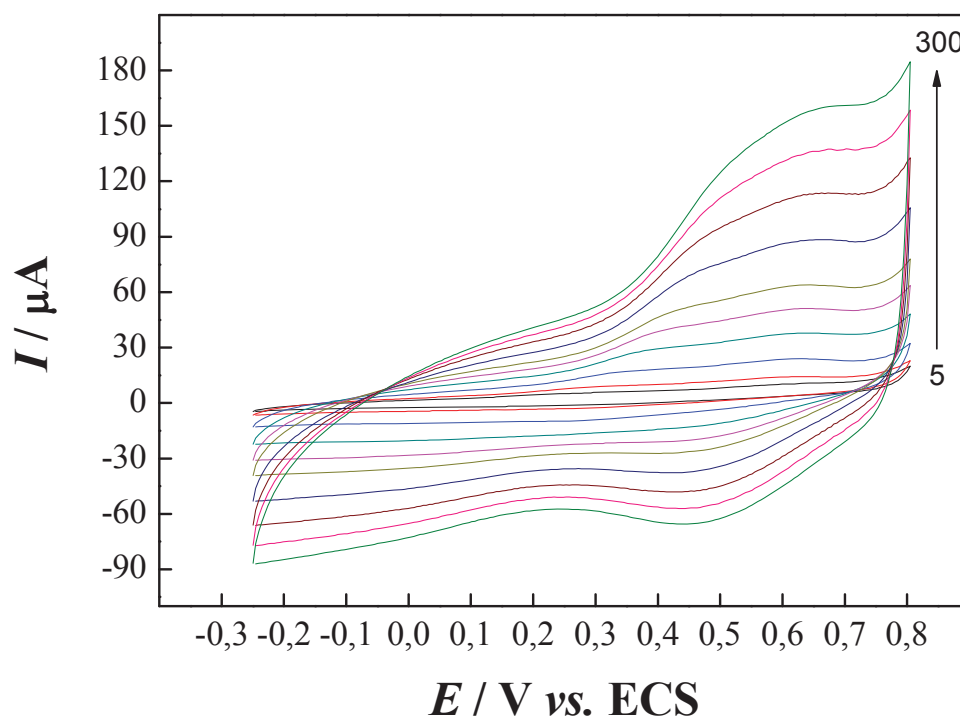


Figura 5.47 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A linearidade da corrente de pico anódica (I_{PA}) em função da velocidade de varredura de potenciais (Figura 5.48) indica que o processo é controlado por mecanismo de superfície⁶⁷. A relação linear da reta anódica para o poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] Eq. (5.6) obtida foi:

$$I_{PA} \text{ (A)} = 2,0764 \times 10^{-7} + 4,5205 \times 10^{-8} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9999; n = 10 \quad \text{Eq. (5.6)}$$

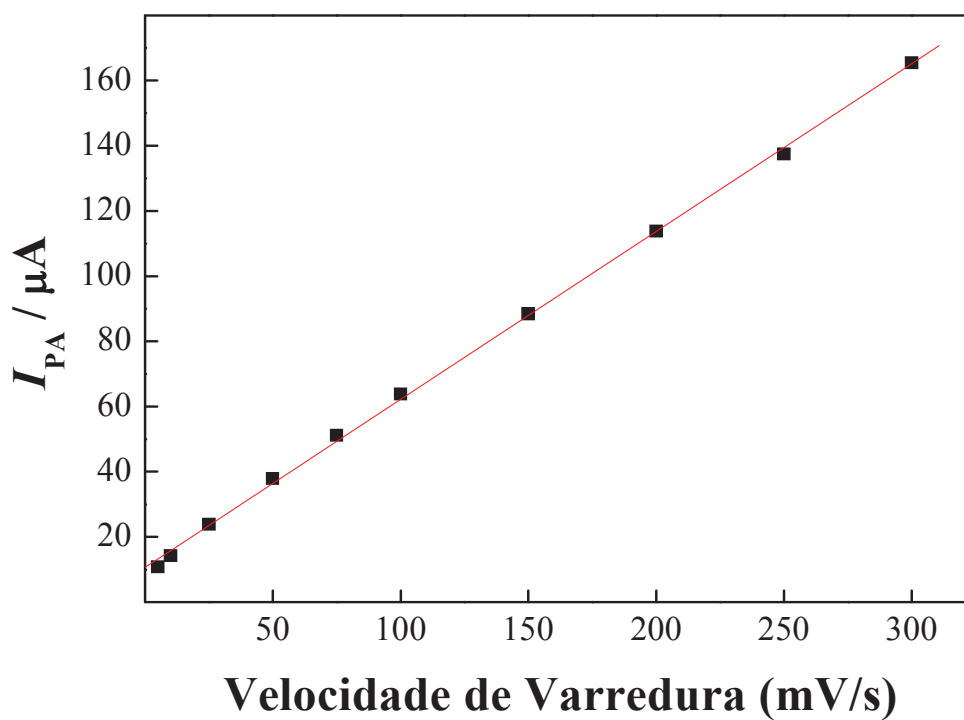


Figura 5.48 – Dependência da corrente de pico anódica (I_{PA}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.

A Figura 5.49 apresenta a dependência do logaritmo da corrente de pico anódica em função do logaritmo da velocidade de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

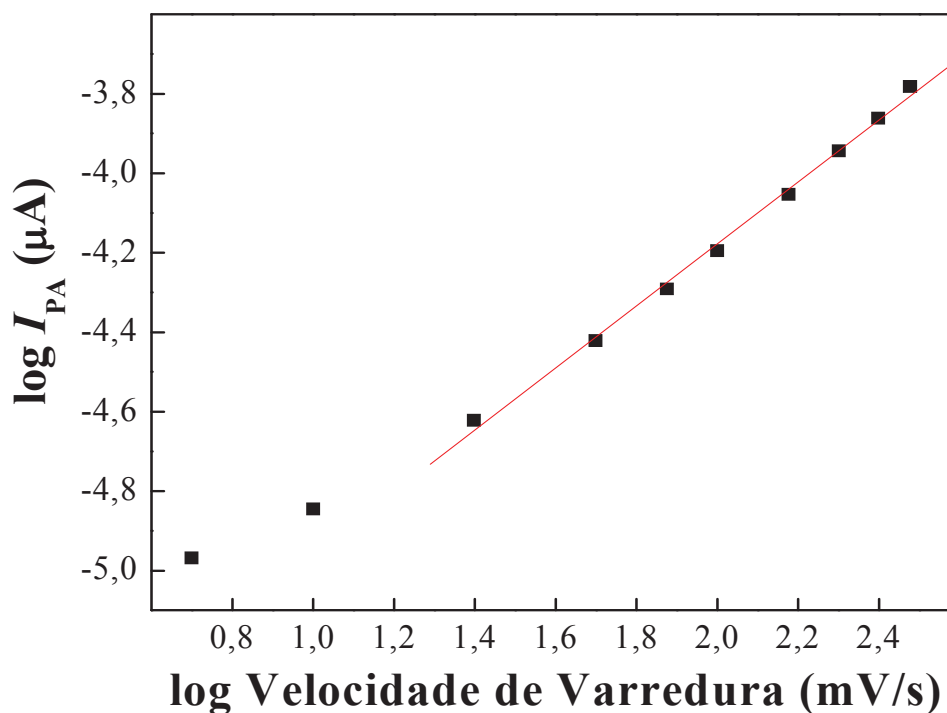


Figura 5.49 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] versus o logaritmo da velocidade de varredura.

Com a linearidade do logaritmo da corrente de pico anódico ($\log I_{pa}$) versus o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), representado na Figura 5.49, obteve-se o coeficiente angular de 0,81 para o processo anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)]. O valor obtido é próximo ao valor teórico de 1 para processos adsorptivos¹⁰¹, confirmando que o mecanismo de transferência eletrônica é controlado por mecanismo de superfície, como discutido anteriormente. Os resultados sugerem que quase todas as espécies do cátion metálico no polímero são convertidas durante o processo de oxidação para suas espécies oxidadas, caracterizando assim um processo reversível.

5.4.3 Aplicabilidade

Após verificar o comportamento redox do poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] utilizando a voltametria cíclica em solução de KCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,6, a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s, o eletrodo modificado com o filme polimérico foi submetido a medidas voltamétricas no intervalo de 0 a 0,9 V (vs. ECS), em soluções contendo $1,996 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de diferentes analitos (L-Dopa, nitrito e sulfito).

A Figura 5.50 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na **presença** dos analitos: **(A)** sulfito, **(B)** L-dopa e **(C)** nitrito, respectivamente.

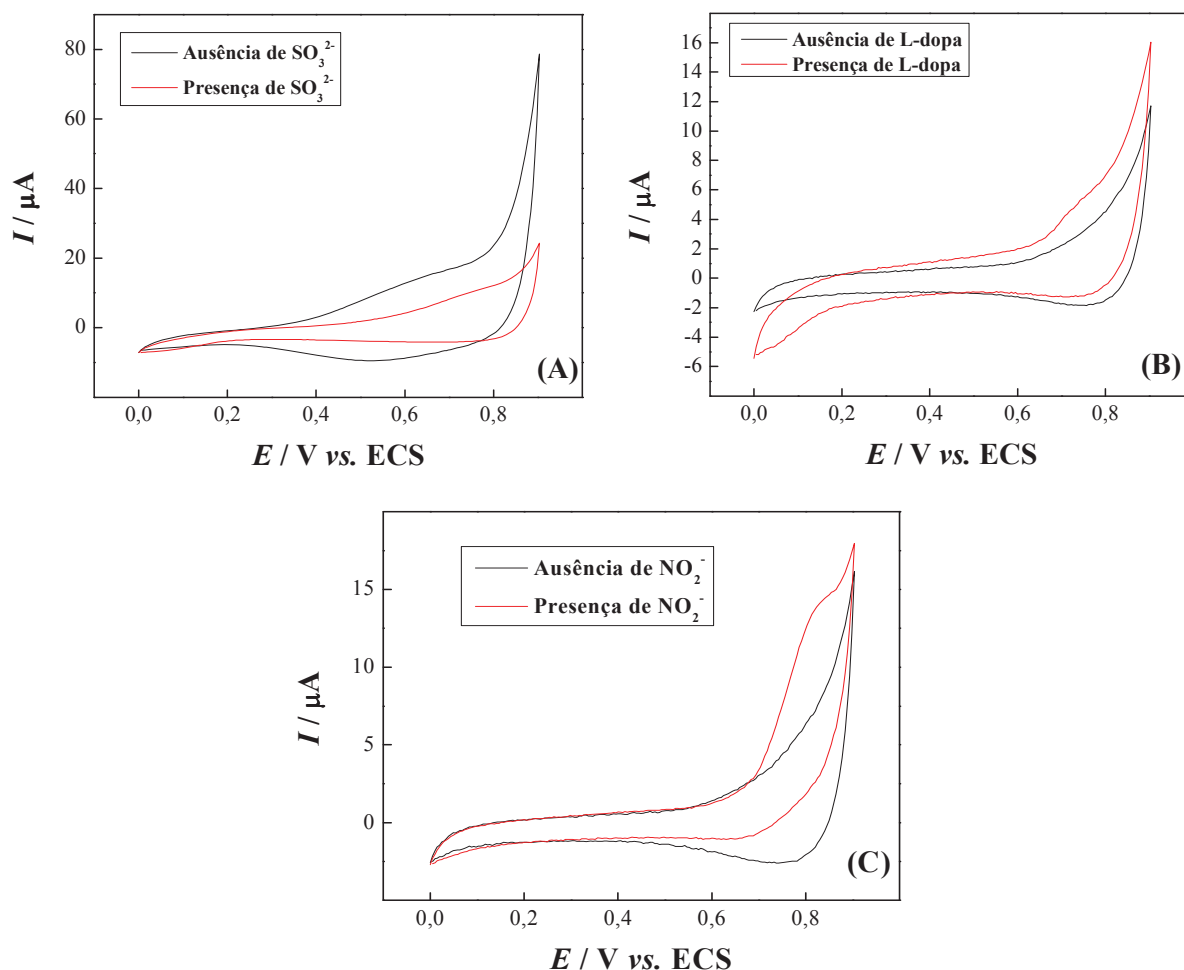
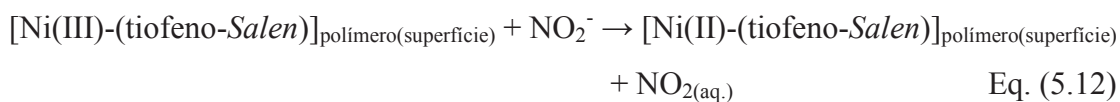
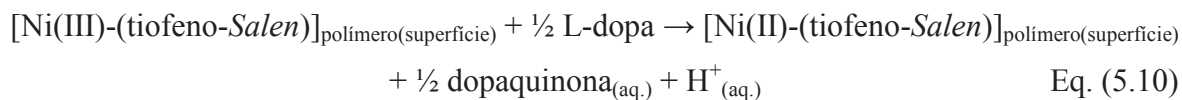
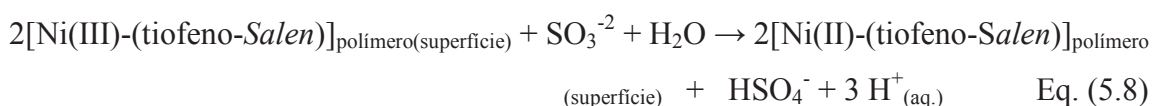


Figura 5.50 – Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de **(A)** sulfito, **(B)** L-dopa e **(C)** nitrito, respectivamente, empregando o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] em uma solução de KCl a 0,5 mol L⁻¹ (pH = 5,6) na ausência e na **presença** de $1,996 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ dos analitos, $\nu = 50$ mV s⁻¹.

Nessa Figura, observa-se que existe um incremento na magnitude da corrente de pico anódica, na presença de L-dopa e NO_2^- em solução, e um decréscimo na magnitude de corrente de pico anódica, na presença de SO_3^- , o que sugere uma influência no processo de oxidação dos analitos pelo cátion metálico (Ni^{2+}) presente no centro metálico do polímero.

A proposta de funcionamento do eletrodo é que existe uma reação entre o eletrodo e o analito semelhante a um mecanismo eletroquímico-químico (EC') que pode ser descrito em duas etapas, uma eletroquímica e outra química. Inicialmente, ocorre um processo de oxidação eletroquímica do Ni^{2+} produzindo Ni^{3+} na superfície do eletrodo, seguido pela transferência de elétrons dos analitos para o complexo e a regeneração do Ni^{2+} . A corrente de pico anódica obtida é proporcional à concentração dos analitos em solução. Abaixo seguem os mecanismos do eletrodo de platina modificados com poli[Ni(tiofeno-*Salen*)] para determinação de (A) sulfito^{105, 67}, (B) L-dopa¹⁰⁶ e (C) nitrito¹⁰⁷, respectivamente.



5.4.3.1 Curva analítica

As curvas analíticas obtidas estão apresentadas na Figura 5.51. As respectivas figuras de mérito para cada analito testado estão listadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Figuras de mérito obtidas para cada analito testado.

Analito	Equação da Reta	Intervalo linear	Sensibilidade ($3xS_b/\theta$)	r
Sulfito	$1,14 \times 10^{-5} + 0,13362$	$1,2$ a $3,6 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-4}$	0,99524
L-dopa	$2,98 \times 10^{-6} + 8,689 \times 10^{-9}$	$1,2$ a $2,3 \times 10^{-5}$	$1,99 \times 10^{-6}$	0,99588
Nitrito	$6,42 \times 10^{-6} + 6,74 \times 10^{-9}$	$0,89$ a $2,3 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-6}$	0,99941

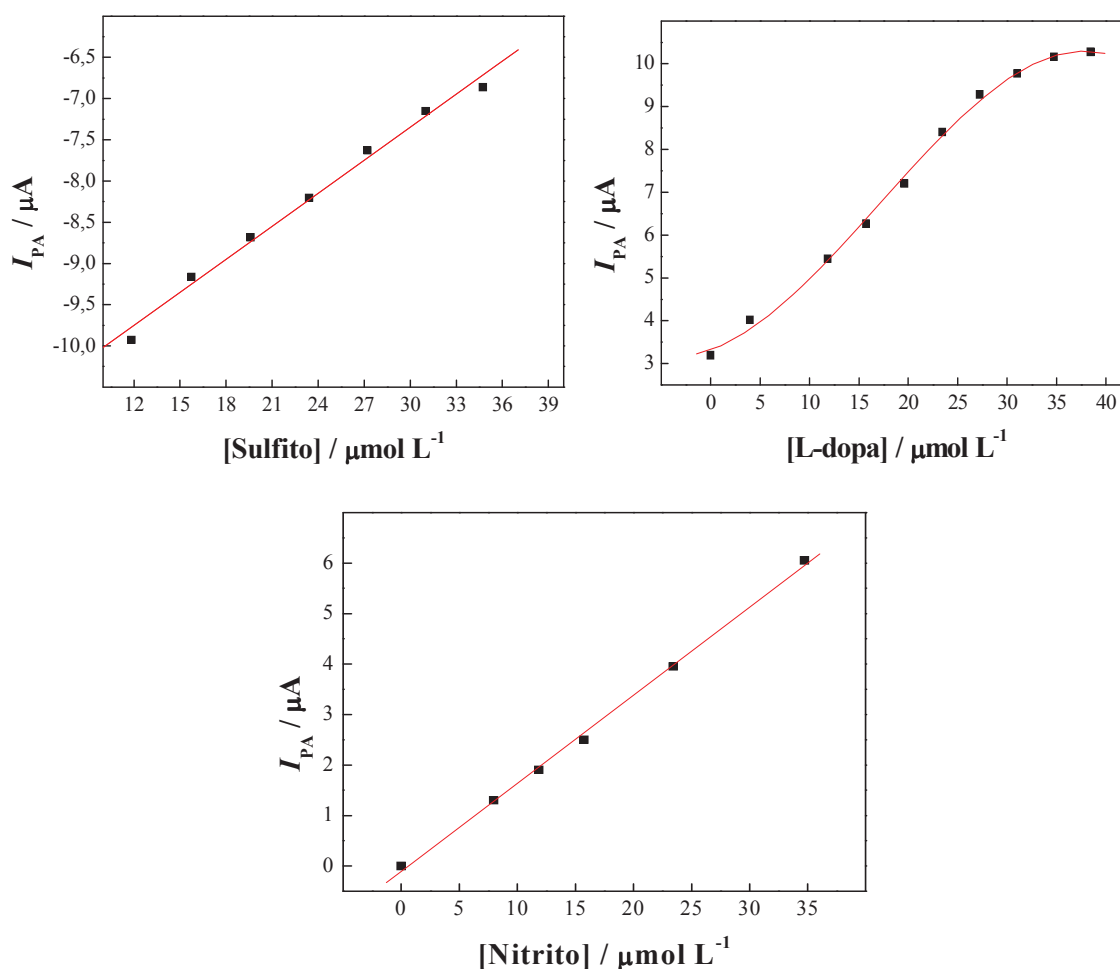


Figura 5.51 – As curvas analíticas obtidas em função da concentração dos analitos.

5.5 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[Cu(tiofeno-Salen)] em Meio Aquoso

A caracterização eletroquímica do eletrodo modificado com filme poli[Cu(tiofeno-Salen)] foi realizada em solução aquosa, variando-se alguns parâmetros para avaliar suas propriedades eletroquímicas para posterior aplicação em sensores químicos. O eletrodo de platina modificado e o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Cu(tiofeno-Salen)] foram obtidos de acordo com os parâmetros eletroquímicos otimizados e listados nas Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.

5.5.1 Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[Cu(tiofeno-Salen)]

O comportamento voltamétrico dos eletrodos modificados com o filme poli[Cu(tiofeno-Salen)] foram examinados em solução de KCl a 0,5 mol/L.

5.5.1.1 Eletrodo de Platina

O eletrodo de platina apresentou resposta voltamétrica em dois intervalos de varredura de potenciais distintos, um intervalo compreendido de 0 a 0,8 V e outro em 0,2 a 1,7 V vs. ECS, referentes ao processo redox do cobre e do anel tiofênico, respectivamente. O processo redox referente ao comportamento eletroquímico do anel tiofênico será omitido, pois os perfis voltamétricos são semelhantes para todos os polímeros-metálicos-tiofeno-Salen, apresentando apenas um pequeno deslocamento de potenciais de pico anódico e catódico.

A Figura 5.52 apresenta o voltamograma cíclico típico de dois picos +0,621 V (anódico) e 0,469 V (catódico) vs. ECS para o eletrodo modificado com poli[Cu(tiofeno-Salen)], referente à variação dos estados redox do cobre. Os picos (anódico e catódico) estão relacionados ao par redox de Cu(I)/Cu(II)⁶⁷.

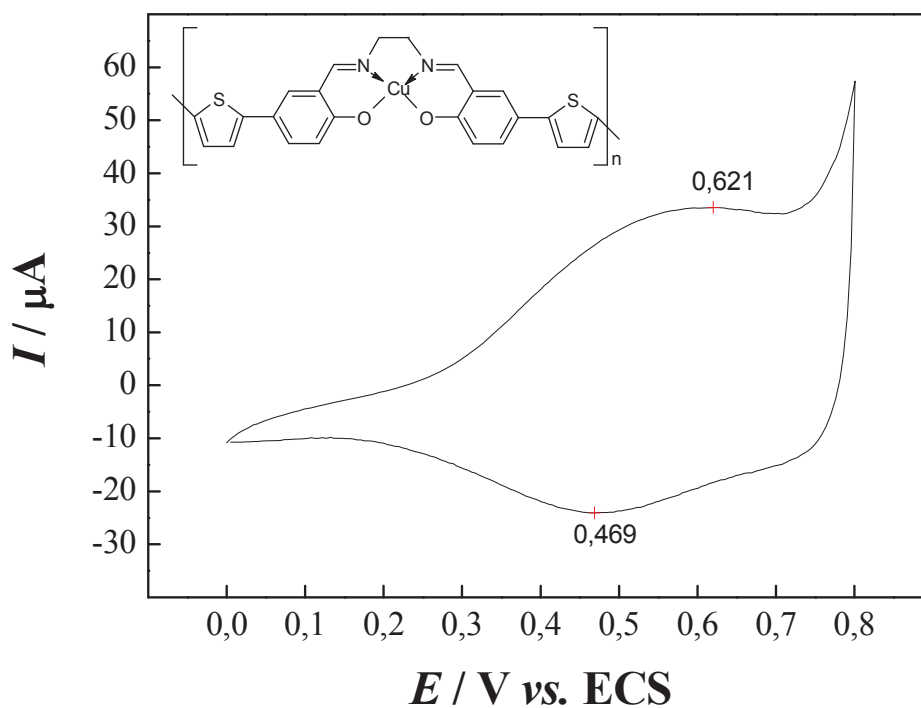


Figura 5.52 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

5.5.1.2 Eletrodo de Carbono Vítreo

A Figura 5.53 apresenta o voltamograma cíclico típico com dois picos redox +0,302 (anódico), +0,152 V (catódico) vs. ECS para o eletrodo de platina modificado com poli[Cu(tiofeno-*Salen*)]. Os processos redox estão relacionados ao par Cu(I)/Cu(II).

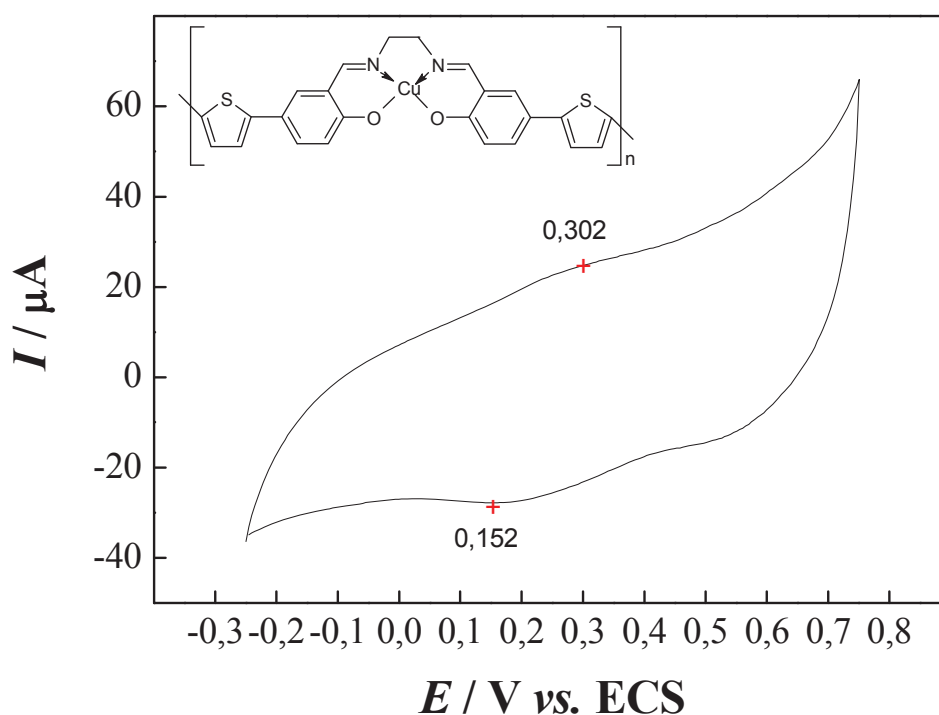


Figura 5.53 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Cu(tiofeno-Salen)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

5.5.2 Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais

O estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com poli[Cu(tiofeno-Salen)] foi empregado para examinar o mecanismo de transferência eletrônica. O estudo foi realizado em solução de KCl a 0,5 mol/L para varreduras consecutivas de potenciais (5 a 100 mV/s) para ambos eletrodos modificados.

5.5.2.1 Eletrodo de Platina

A Figura 5.54 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos, evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

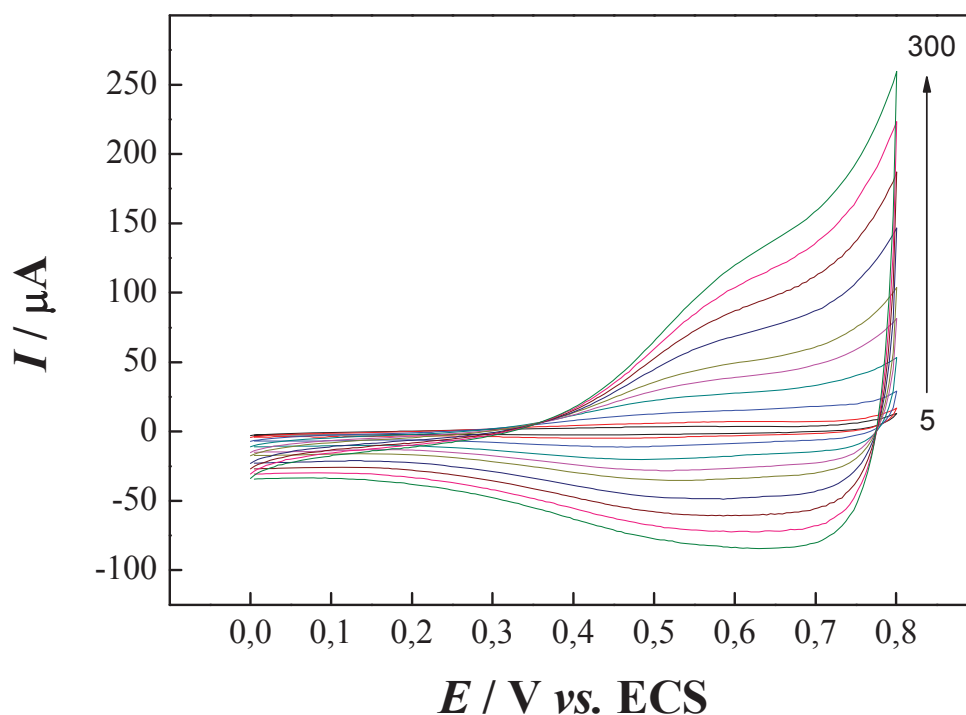


Figura 5.54 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A linearidade da corrente de pico catódica ($-I_{PC}$) em função da velocidade de varredura de potenciais (Figura 5.55) indica que o processo é controlado por mecanismo de superfície⁶⁷. A relação linear da reta catódica para o poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] Eq. (5.13) obtida foi:

$$-I_{PC} \text{ (A)} = 1,174 \times 10^{-6} + 3,2165 \times 10^{-7} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9997; n = 10 \quad \text{Eq. (5.13)}$$

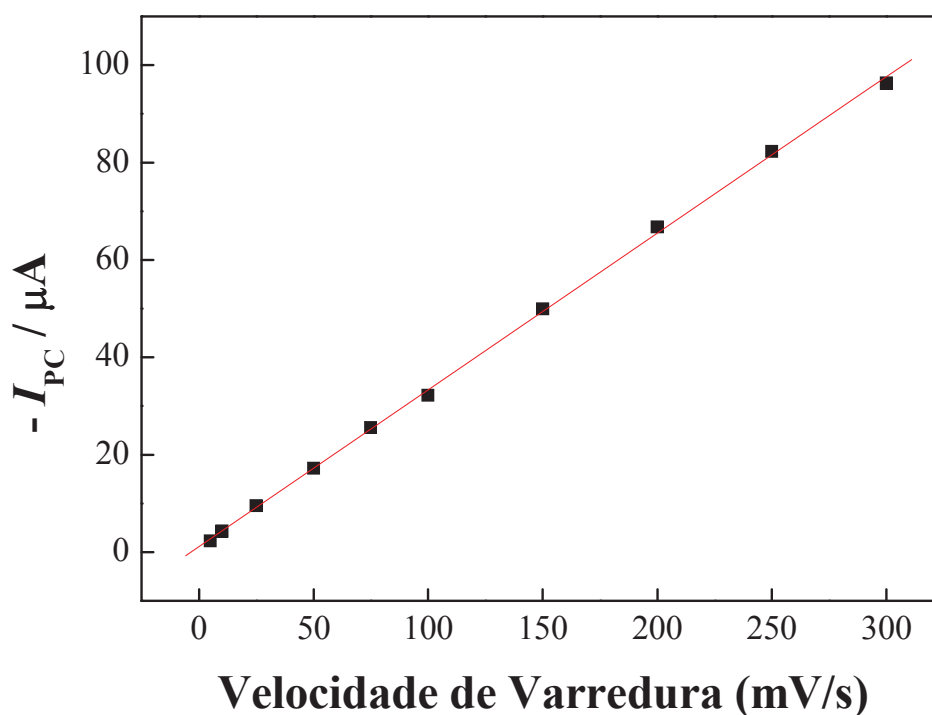


Figura 5.55 – Dependência do inverso da corrente de pico catódica ($-I_{PC}$) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.

A Figura 5.56 apresenta a dependência do logaritmo da corrente de pico catódica em função do logaritmo da velocidade de varredura para o eletrodo de platina modificado com o poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

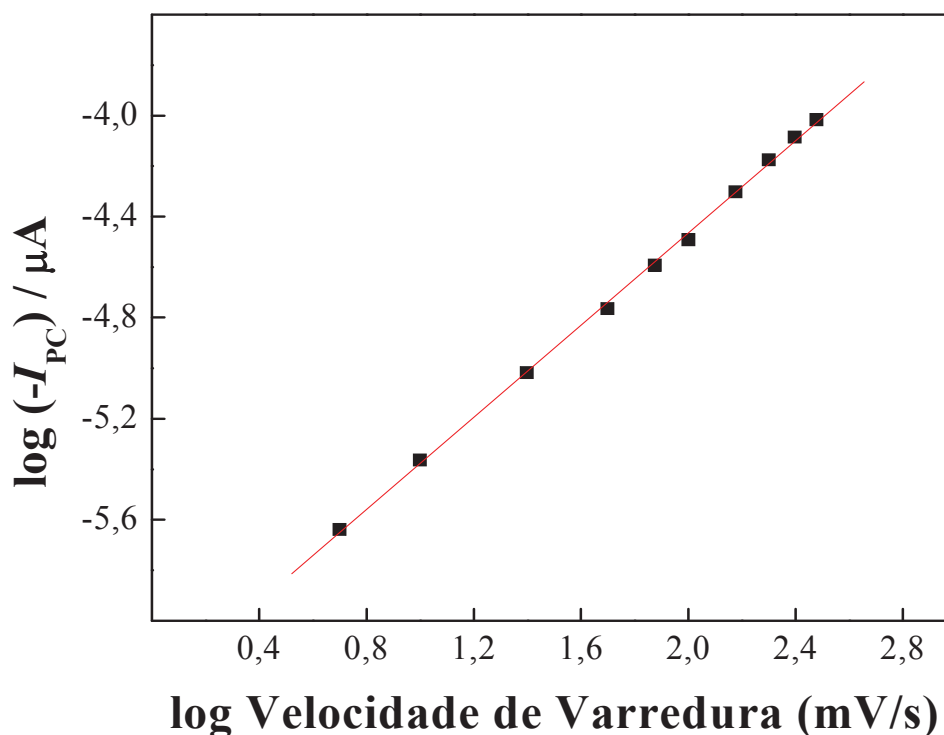


Figura 5.56 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de platina modificado com poli[Cu(tiofeno-*Salen*) *versus* o logaritmo da velocidade de varredura.

A linearidade do logaritmo da corrente de pico anódico ($\log I_{pa}$) *versus* o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), representado na Figura 5.56, obteve-se o coeficiente angular de 0,91 para o processo anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Cu(tiofeno-*Salen*)]. O valor obtido é próximo ao valor teórico de 1 para processos adsortivos¹⁰¹, confirmando que o mecanismo de transferência eletrônica é controlado por mecanismo de superfície, como discutido anteriormente. Os resultados sugerem que quase todas as espécies do cátion metálico no polímero são convertidas durante o processo de oxidação para suas espécies oxidadas, caracterizando assim um processo reversível.

5.5.2.1 Carbono Vítreo

De maneira similar ao comportamento do eletrodo de platina modificado, a Figura 5.57 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Cu(tiofeno-*Salen*)], evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

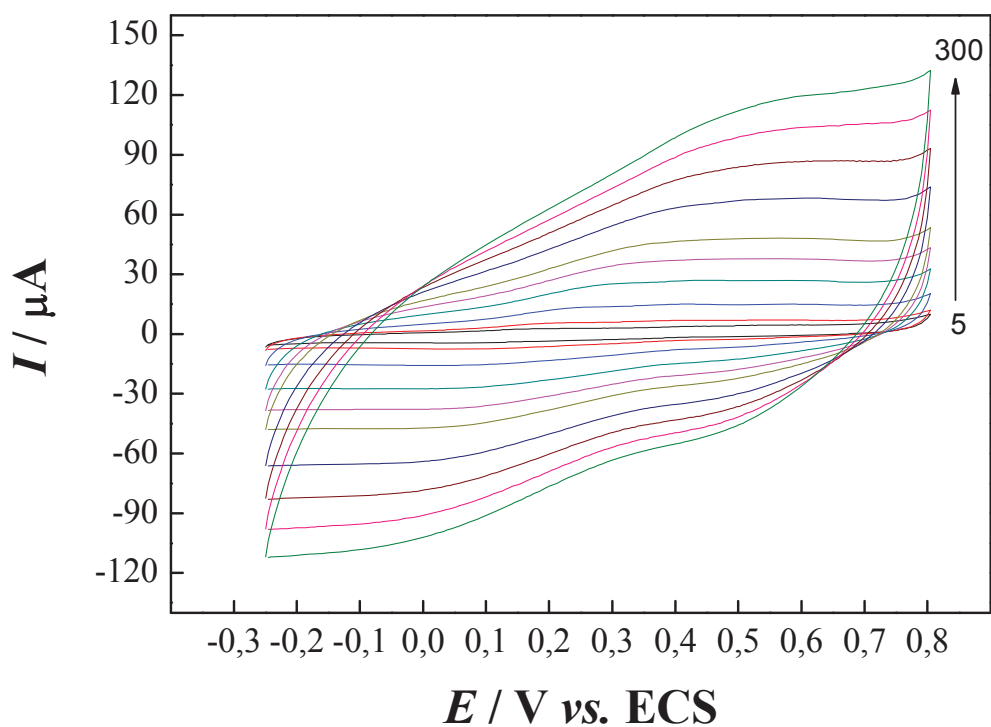


Figura 5.57 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A linearidade da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da velocidade de varredura de potenciais (Figura 5.58) indica que o processo é controlado por mecanismo de superfície⁶⁷. A relação linear da reta anódica para o poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] Eq. (5.14) obtida foi:

$$I_{PA} \text{ (A)} = 5,012 \times 10^{-6} + 4,106 \times 10^{-7} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,99827; n = 9 \quad \text{Eq. (5.14)}$$

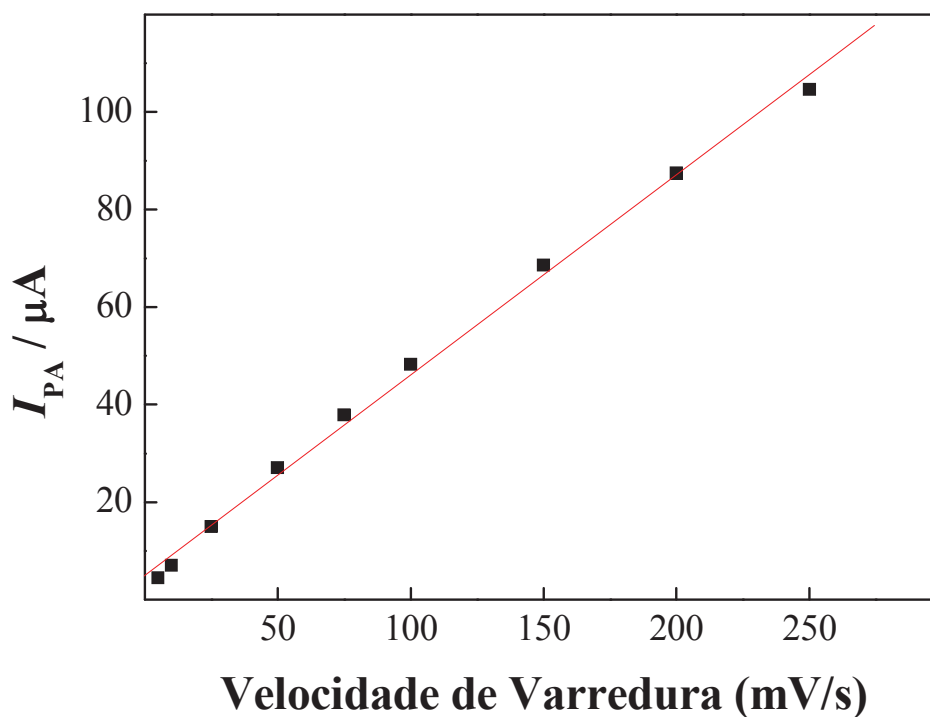


Figura 5.58 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.

A Figura 5.59 apresenta a dependência do logaritmo da corrente de pico anódica em função do logaritmo da velocidade de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

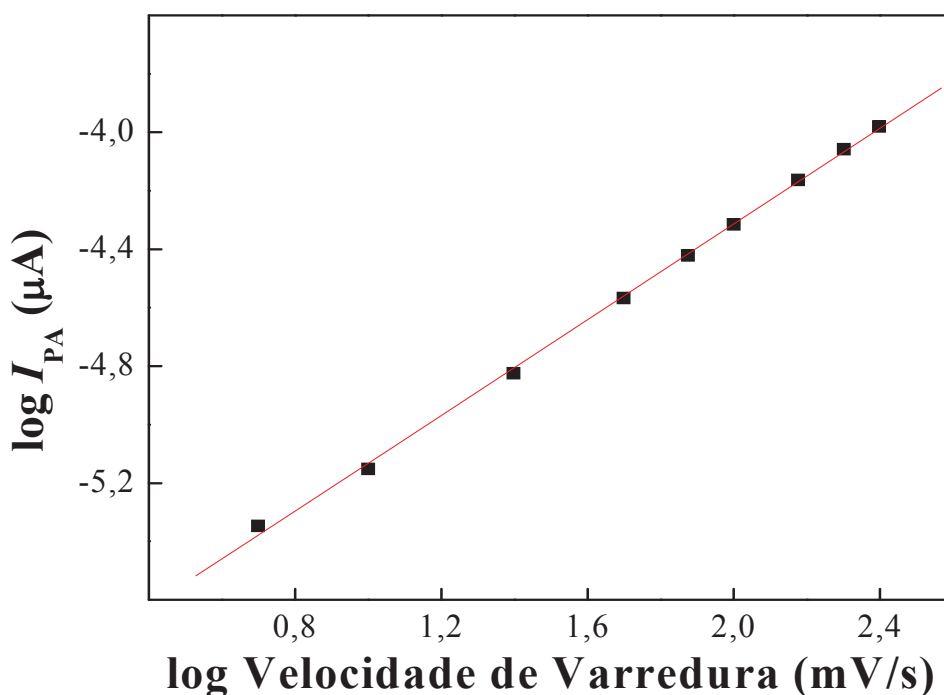


Figura 5.59 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] *versus* o logaritmo da velocidade de varredura.

A linearidade do logaritmo da corrente de pico anódico ($\log I_{pa}$) *versus* o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), representado na Figura 5.59, obteve-se o coeficiente angular de 0,82 para o processo anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Cu(tiofeno-*Salen*)]. O valor obtido é próximo ao valor teórico de 1 para processos adsorptivos¹⁰¹, confirmando que o mecanismo de transferência eletrônica é controlado por mecanismo de superfície, como discutido anteriormente. Os resultados sugerem que quase todas as espécies do cátion metálico no polímero são convertidas durante o processo de oxidação para suas espécies oxidadas, caracterizando assim um processo reversível.

5.5.3 Aplicabilidade

Após verificar o comportamento redox do poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] utilizando a voltametria cíclica em solução de KCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,6, a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s, o eletrodo modificado com o filme polimérico foi submetido a medidas voltamétricas no intervalo de 0 a 0,8 V (*vs.* ECS), em soluções contendo $1,996 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de diferentes analitos (L-Dopa, nitrito e sulfito).

A Figura 5.60 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de platina modificado com poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença dos analitos: (A) sulfito, (B) L-dopa e (C) piridoxina, respectivamente.

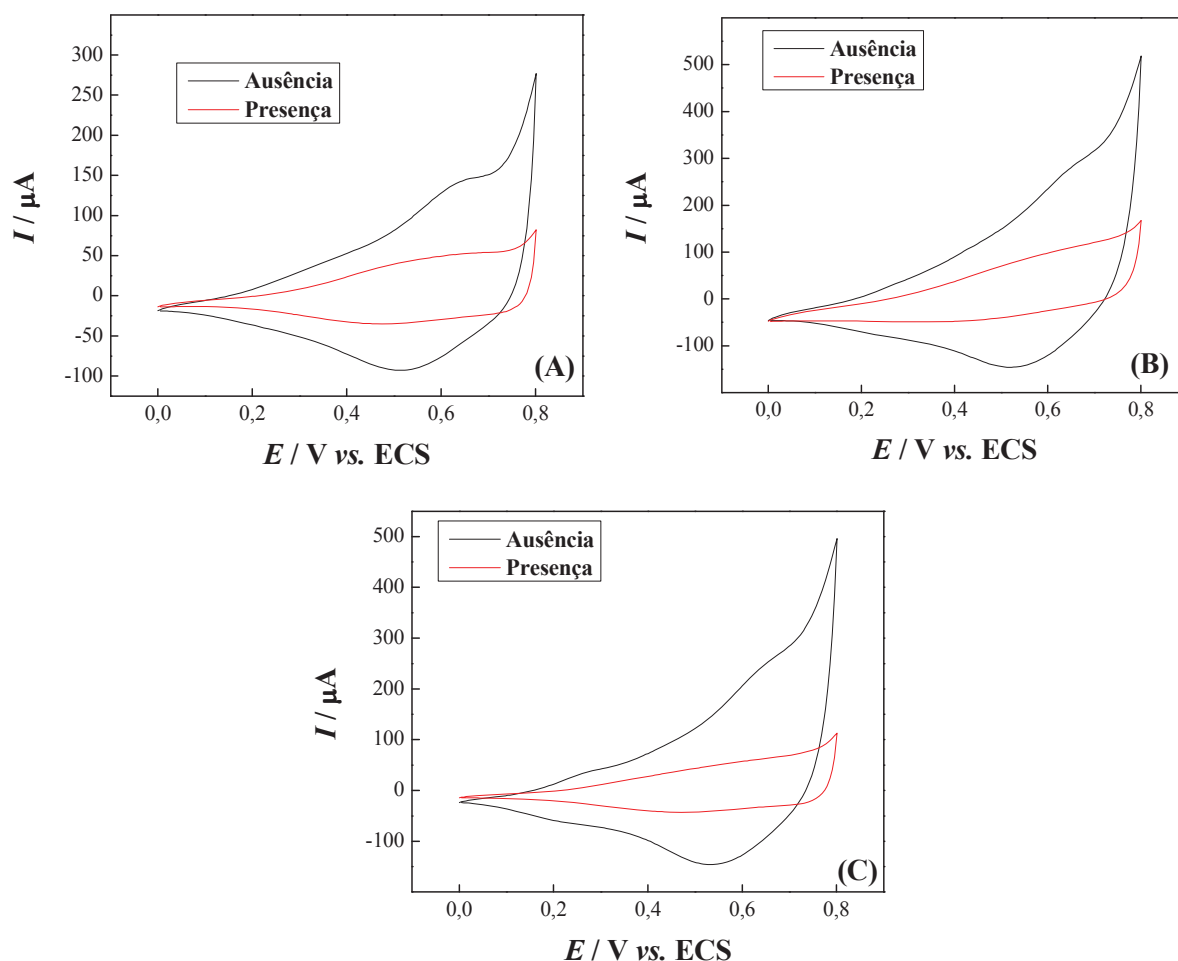


Figura 5.60 – Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de (A) sulfito, (B) L-dopa e (C) piridoxina, respectivamente, empregando o eletrodo de platina modificado com poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] em uma solução de KCl a 0,5 mol L⁻¹ (pH = 5,6) na ausência e na presença de $1,996 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ dos analitos, $\nu = 50$ mV s⁻¹.

Nessa Figura, observa-se que existe um decréscimo na magnitude da corrente de pico anódica, na presença de SO_3^- , L-dopa e piridoxina em solução, sugerindo uma influência no processo de oxidação dos analitos pelo cátion metálico (Cu^{2+}) presente no centro metálico do polímero. A proposta de funcionamento do eletrodo é que existe uma reação entre o eletrodo e o analito semelhante a um mecanismo eletroquímico-químico (EC') que pode ser descrito em duas etapas, uma eletroquímica e outra química. Inicialmente, ocorre um processo de oxidação eletroquímica do Cu^{2+} produzindo Cu^{3+} na superfície do eletrodo, seguido pela

transferência de elétrons dos analitos para o complexo e a regeneração do Cu^{2+} . A corrente de pico anódica obtida é proporcional à concentração dos analitos em solução.

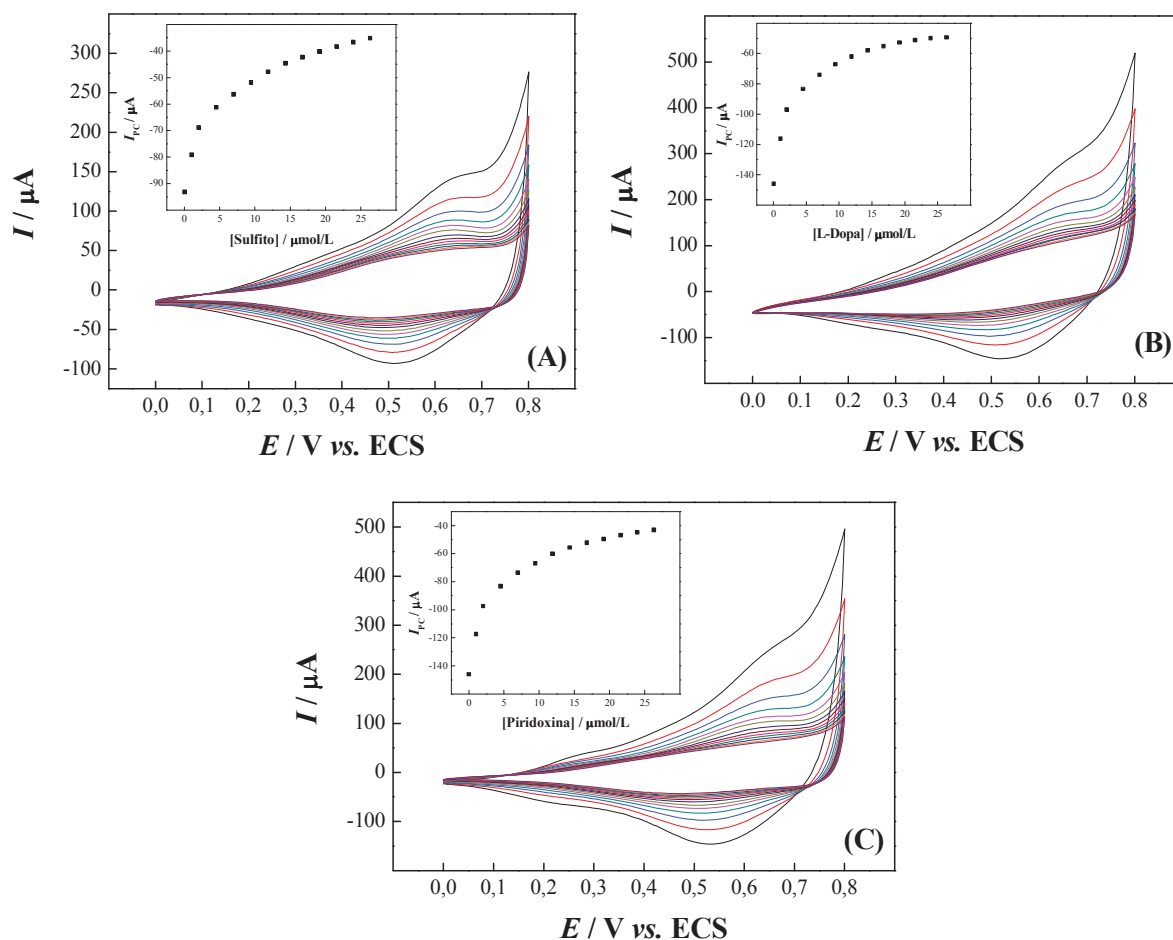


Figura 5.61 – Voltamogramas e cíclicos para o eletrodo de platina modificado com poli[Cu(tiofeno-*Salen*)] na presença de diferentes concentrações de (A) sulfito, (B) L-dopa e (C) piridoxina em KCl 0,5 mol/L a 25 mV/s. Em detalhe estão ilustradas as curvas analíticas obtidas pela corrente de pico catódico em função da concentração dos analitos.

5.6 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[VO(tiofeno-*Salen*)] em Meio Aquoso

A caracterização eletroquímica do eletrodo modificado com filme poli[VO(tiofeno-*Salen*)] foi realizado em solução aquosa, variando-se alguns parâmetros para avaliar suas propriedades eletroquímicas para posterior aplicação em sensores químicos. O eletrodo de platina modificado e o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[VO(tiofeno-*Salen*)]

foram obtidos de acordo com os parâmetros eletroquímicos otimizados e listados nas Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.

5.6.1 Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[VO(tiofeno-*Salen*)]

O comportamento voltamétrico dos eletrodos modificados com o filme poli-VO(tiofeno-*Salen*) foram examinados em solução de KCl a 0,5 mol/L.

5.6.1.1 Eletrodo de Platina

A Figura 5.62 apresenta os voltamogramas cíclicos típico de três picos +0,71 V (anódico – pico I), +0,22 e -0,12 V (catódico – pico II e III) VS. ECS para o eletrodo modificado com poli[VO(tiofeno-*Salen*)]. Os picos I e II estão relacionados com o par redox de VO(IV)/VO(V), enquanto o pico III sugere a redução do oxigênio dissolvido em solução promovido pelo vanádio^{108, 109}. Os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 5.62 evidenciam a interação da presença de oxigênio dissolvido em solução.

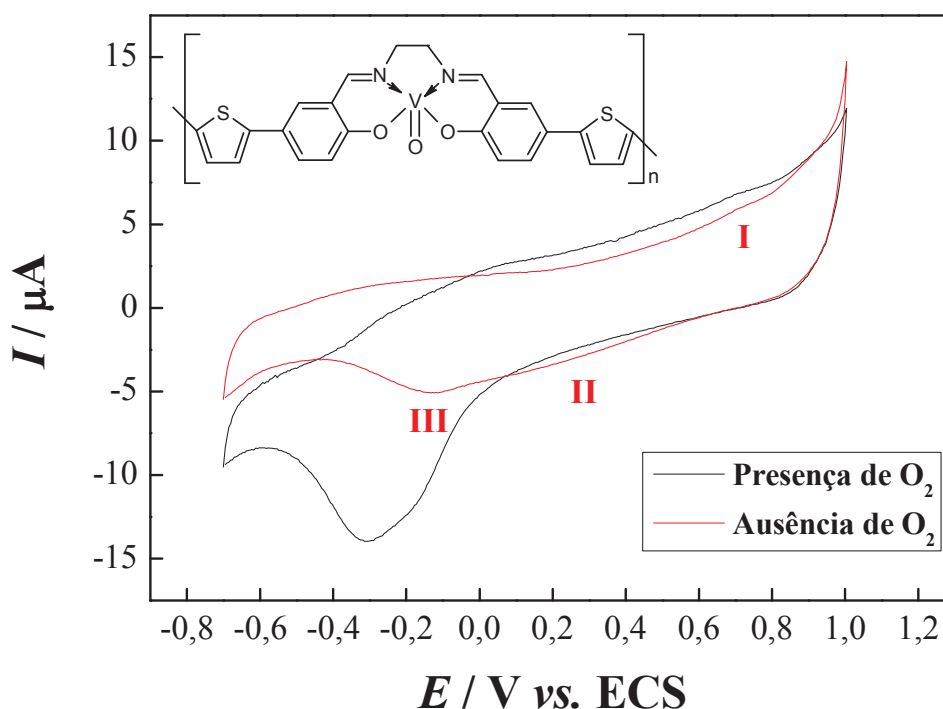


Figura 5.62 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de platina modificado com poli[VO(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s na **ausência** e na presença de oxigênio.

O aumento da corrente do pico catódico em aproximadamente $-0,3$ V *vs.* ECS (curva referente a presença de O_2 da Figura 5.62) demonstra claramente o processo catalítico de redução do oxigênio dissolvido pelo cátion metálico central do complexo ¹¹⁰. O potencial de pico para a eletroredução de O_2 na curva referente a ausência de O_2 apresentou um deslocamento de cerca de 100 mV em relação a curva referente a presença de O_2 , esta diminuição do sobrepotencial de redução associada a um aumento da magnitude de corrente, confirma uma atividade electrocatalítica do poli[VO(tiofeno-*Salen*)]. A influência do oxigênio pode ser verificada no processo redox de VO(IV)/VO(V), observando um aumento da magnitude de corrente e um deslocamento de potencial redox.

Devido a influência do oxigênio dissolvido na solução eletrolítica na resposta electroquímica do eletrodo modificado com poli[VO(tiofeno-*Salen*)], os próximos estudos com este polímero foram realizados em solução de KCl na ausência de oxigênio molecular. A eliminação do oxigênio foi realizada borbulhando-se gás nitrogênio na solução eletrolítica por 30 minutos antes da realização das medidas voltamétricas.

5.6.1.2 Eletrodo de Carbono Vítreo

A Figura 5.63 apresenta o voltamograma cíclico típico com dois pares redox $+0,311$ e $0,856$ (anódico – pico I e II), $+0,302$ e $+0,066$ V (catódico – pico III e IV) *vs.* ECS para o eletrodo de platina modificado com poli[VO(tiofeno-*Salen*)]. O pico I e IV podem estar relacionados ao par redox VO(III)/VO(IV) enquanto os picos II e III são atribuídos ao par redox VO(IV)/VO(V) ^{108, 109}.

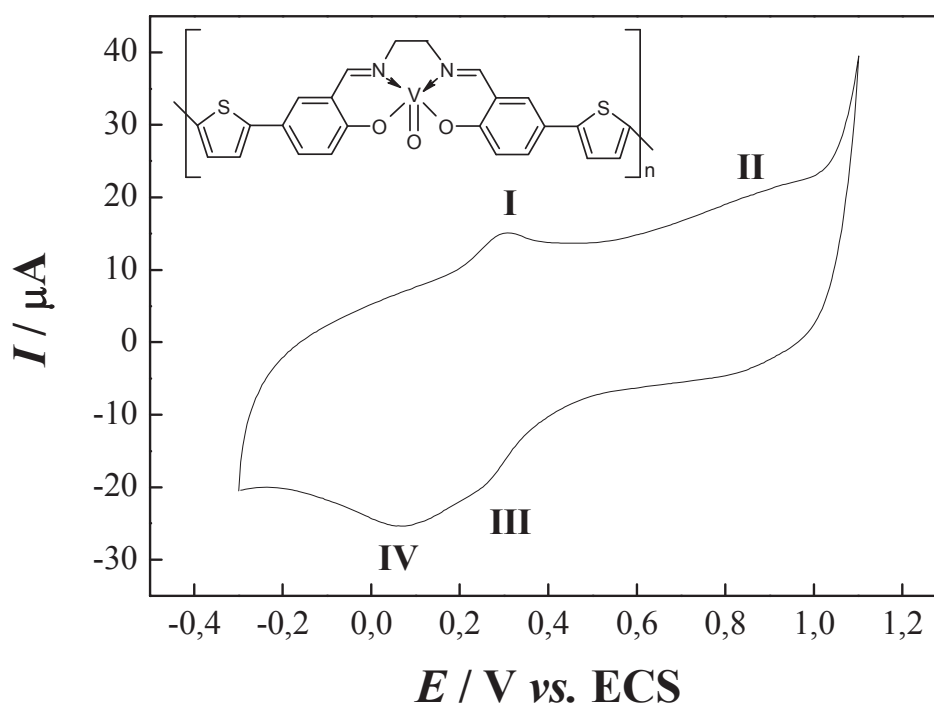


Figura 5.63 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[VO(tiofeno-Salen)] em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

5.6.2 Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais

O estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com poli[VO(tiofeno-Salen)] foi empregado para estudar o mecanismo de transferência eletrônica. O estudo foi realizado em solução de KCl a 0,5 mol/L para varreduras consecutivas de potenciais (5 a 100 mV/s) para ambos eletrodos modificados.

5.6.2.1 Eletrodo de Platina

A Figura 5.64 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos, evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

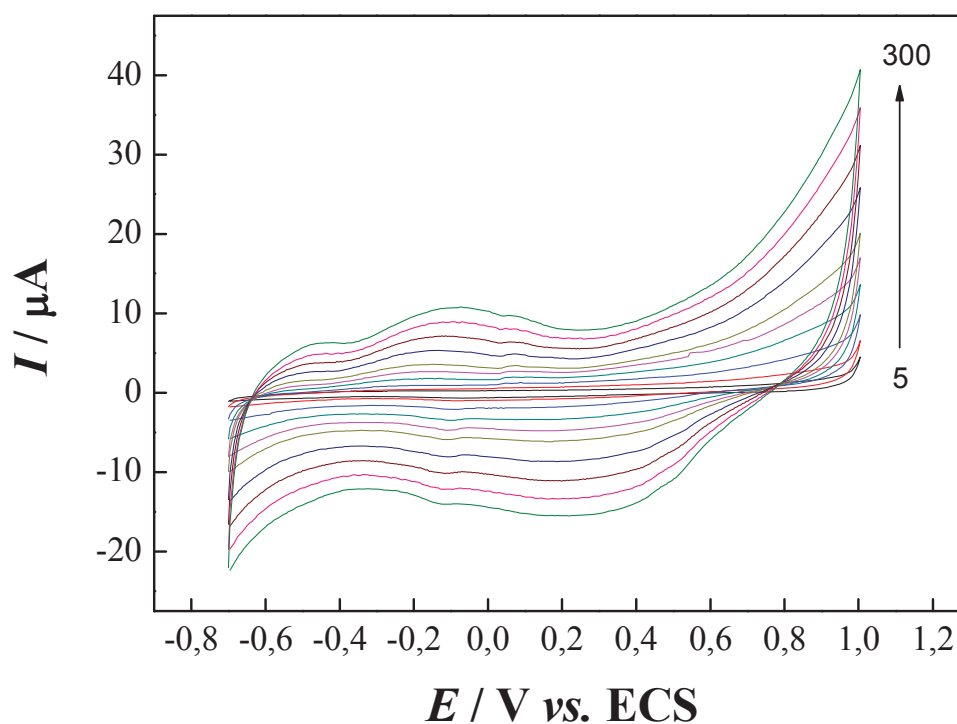


Figura 5. 64 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[VO(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A linearidade da corrente de pico catódica (I_{pA}) e catódica (I_{pC}) em função da velocidade de varredura de potenciais (Figura 5.65) indica que o processo é controlado por mecanismo de superfície ⁶⁷. A relação linear da reta anódica e catódica para o poli[VO(tiofeno-*Salen*)] Eq. (5.15) e (5.16) obtidas foram:

$$I_{pA} \text{ (A)} = 1,6327 \times 10^{-8} + 3,5782 \times 10^{-8} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,99997; n = 9 \quad \text{Eq. (5.14)}$$

$$I_{pC} \text{ (A)} = -9,9979 \times 10^{-7} - 4,4976 \times 10^{-8} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,99712; n = 10 \quad \text{Eq. (5.15)}$$

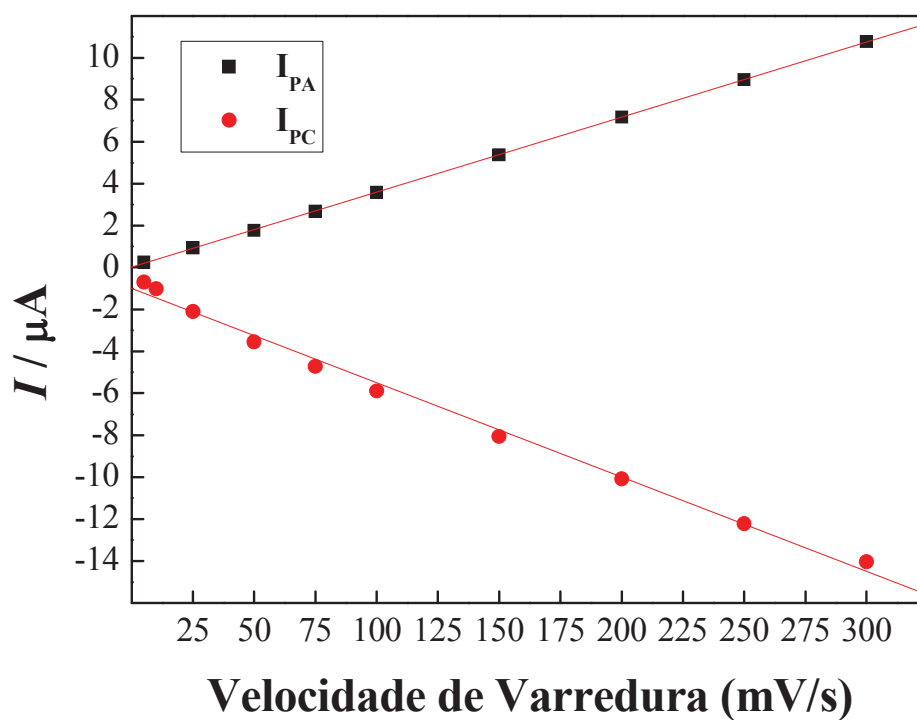


Figura 5.65 – Dependência das correntes de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de platina modificado com o poli[VO(tiofeno-*Salen*)].

A Figura 5.66 apresenta a dependência do logaritmo da corrente de pico anódica em função do logaritmo da velocidade de varredura para o eletrodo de platina modificado com o poli[VO(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

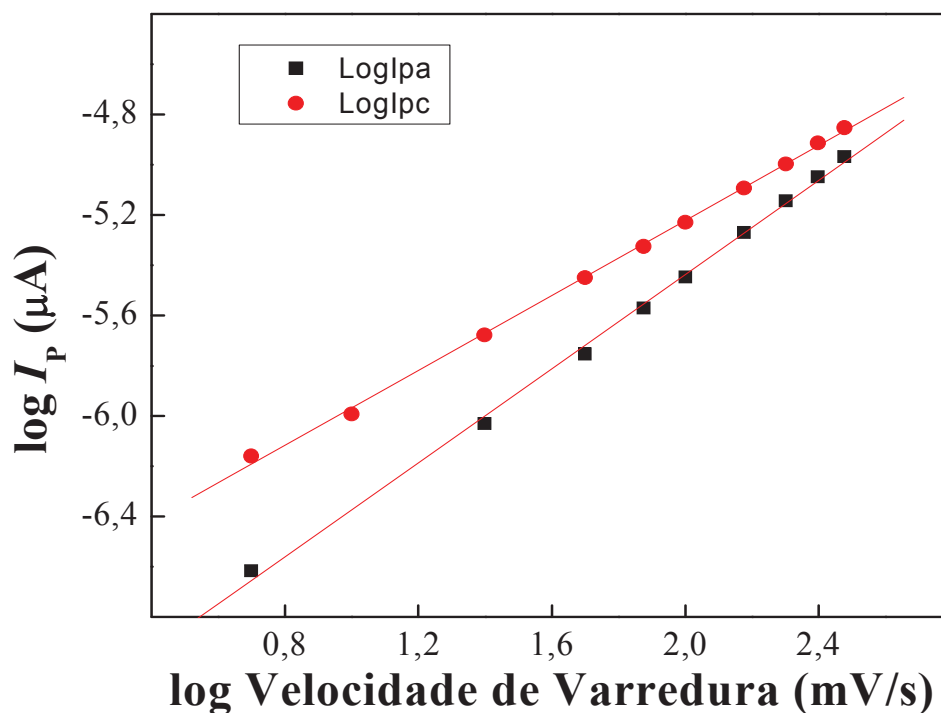


Figura 5.66 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de platina modificado com poli[VO(tiofeno-*Salen*)] *versus* o logaritmo da velocidade de varredura.

A linearidade do logaritmo da corrente de pico anódico ($\log I_{PA}$) *versus* o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), representado na Figura 5.66, obteve-se o coeficiente angular de 0,94 para o processo anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[VO(tiofeno-*Salen*)]. O valor obtido é próximo ao valor teórico de 1 para processos adsorptivos¹⁰¹, confirmando que o mecanismo de transferência eletrônica é controlado por mecanismo de superfície, como discutido anteriormente. Os resultados sugerem que quase todas as espécies do cátion metálico no polímero são convertidas durante o processo de oxidação para suas espécies oxidadas, caracterizando assim um processo reversível.

5.6.2.1 Eletrodo de Carbono Vítreo

De maneira similar ao comportamento do eletrodo de platina modificado, a Figura 5.67 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[VO(tiofeno-*Salen*)], evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

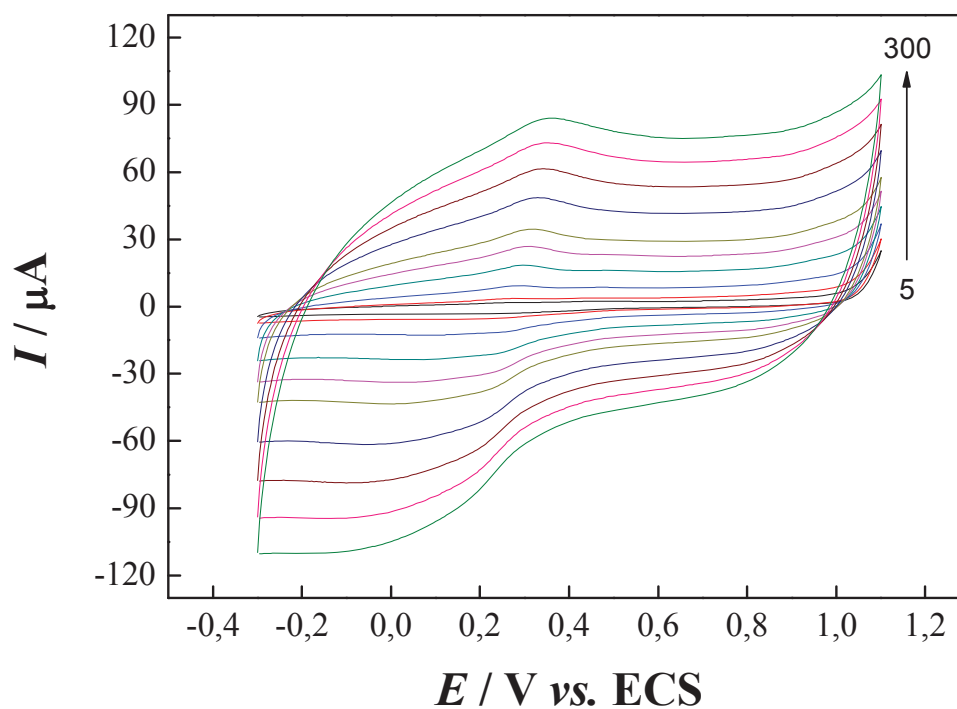


Figura 5.67 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[VO(tiofeno-*Salen*)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A linearidade da corrente de pico anódica (I_{PA}) e catódica (I_{PC}) em função da velocidade de varredura de potenciais (Figura 5.68) indica que o processo é controlado por mecanismo de superfície ⁶⁷. As relações lineares das retas anódica e catódica para o poli[VO(tiofeno-*Salen*)] Eq. (5.17) e Eq. (5.18) obtidas foram:

$$I_{PA} \text{ (A)} = 3,4451 \times 10^{-6} + 2,8081 \times 10^{-7} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9962; n = 10 \quad \text{Eq. (5.16)}$$

$$I_{PC} \text{ (A)} = -5,8244 \times 10^{-6} - 3,6187 \times 10^{-7} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9988; n = 7 \quad \text{Eq. (5.17)}$$

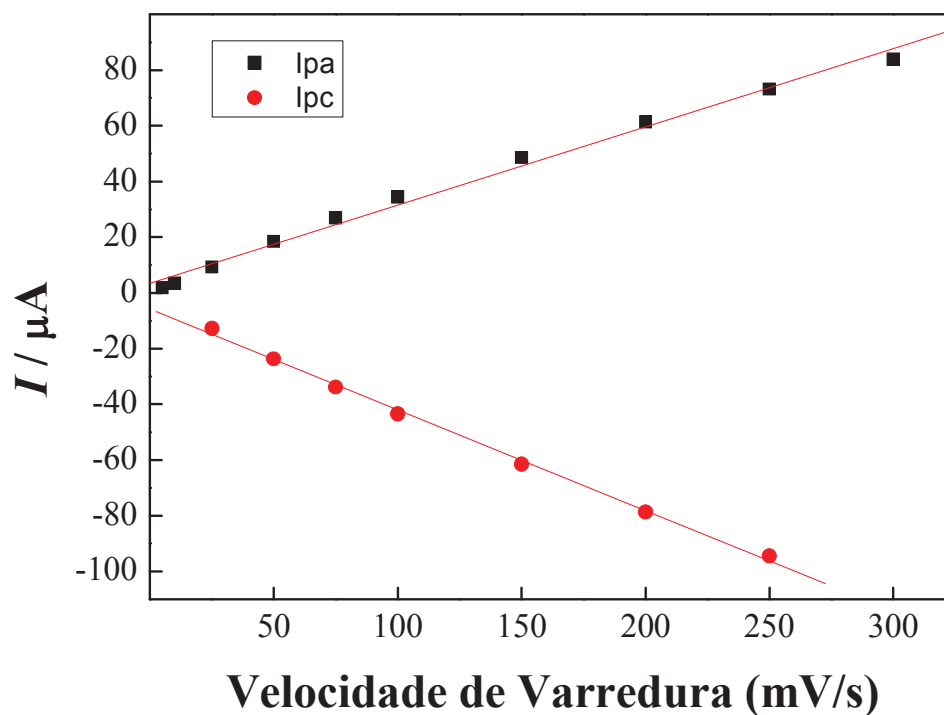


Figura 5.68 – Dependência das correntes de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.

A Figura 5.69 apresenta a dependência do logaritmo da corrente de pico anódica em função do logaritmo da velocidade de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[VO(tiofeno-Salen)] em solução de KCl a 0,5 mol/L.

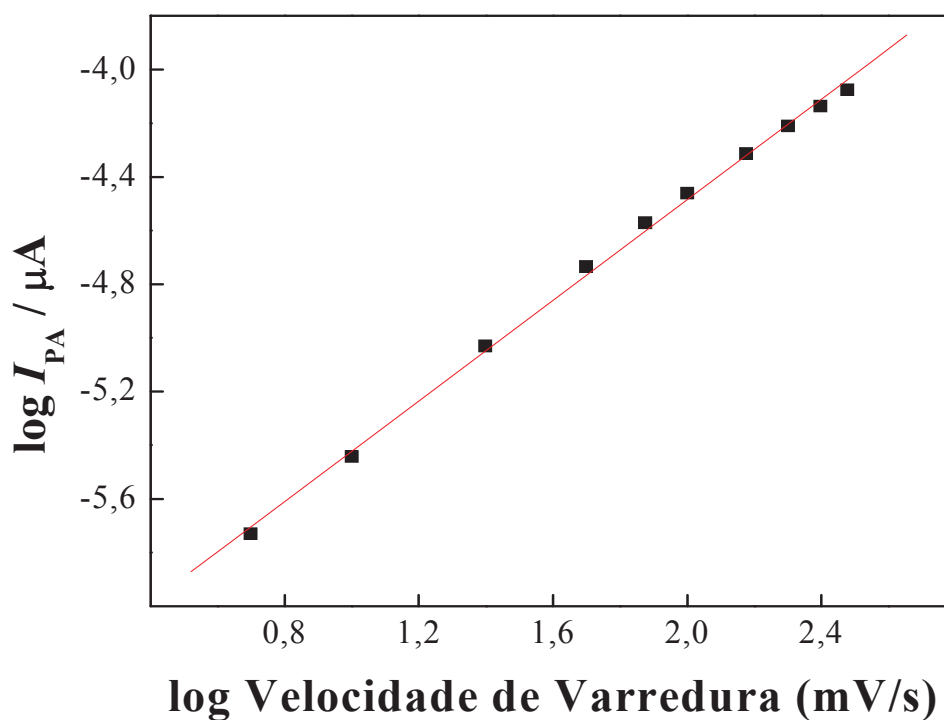


Figura 5.69 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[VO(tiofeno-*Salen*)] versus o logaritmo da velocidade de varredura.

A linearidade do logaritmo da corrente de pico anódico ($\log I_{pa}$) versus o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), representado na Figura 5.69, obteve-se o coeficiente angular de 0,94 para o processo anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[VO(tiofeno-*Salen*)]. O valor obtido é próximo ao valor teórico de 1 para processos adsortivos¹⁰¹, confirmando que o mecanismo de transferência eletrônica é controlado por mecanismo de superfície, como discutido anteriormente. Os resultados sugerem que quase todas as espécies do cátion metálico no polímero são convertidas durante o processo de oxidação para suas espécies oxidadas, caracterizando assim um processo reversível.

5.7 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl em Meio Aquoso

A caracterização eletroquímica do eletrodo modificado com filme poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl foi realizado em solução aquosa, variando-se alguns parâmetros para avaliar suas propriedades eletroquímicas para posterior aplicação em sensores químicos. O eletrodo de platina modificado e o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl foram obtidos de acordo com os parâmetros eletroquímicos otimizados e listados nas Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.

5.7.1 Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl

O comportamento voltamétrico dos eletrodos modificados com o filme poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl foram examinados em solução de KCl a 0,5 mol/L.

5.7.1.1 Eletrodo de Platina

A Figura 5.70 apresenta o voltamograma cíclico típico de dois picos +0,654 V (anódico) e 0,381 V (catódico) *vs.* ECS para o eletrodo modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl referente a variação dos estados redox do cobre. Os picos (anódico e catódico) estão relacionados com o par redox de Fe(II)/Fe(III) ¹¹¹.

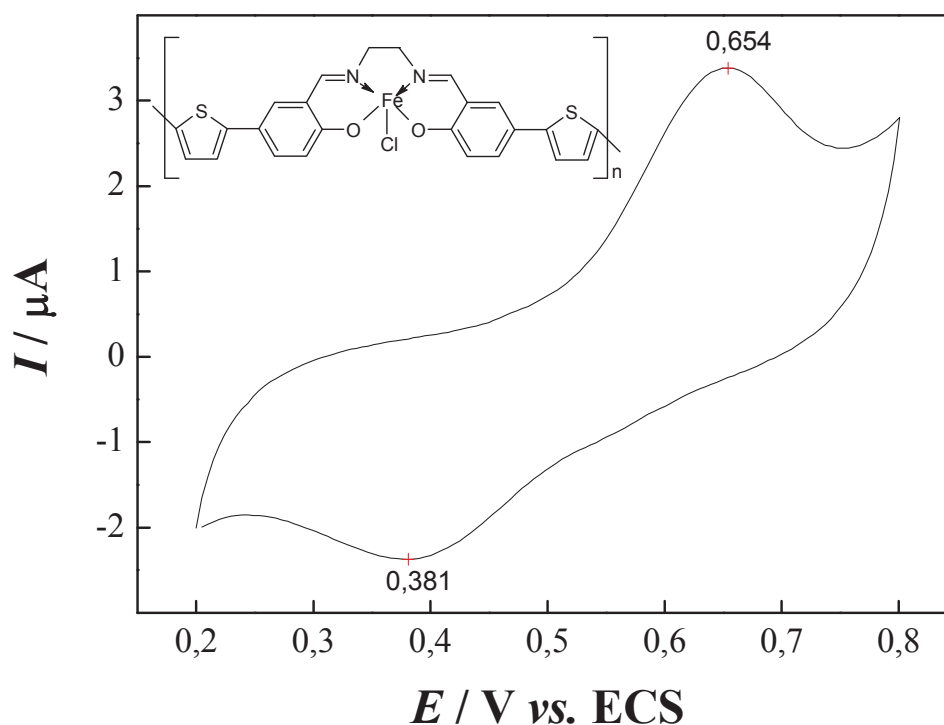


Figura 5.70 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

Os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 5.71 evidenciam a interação da presença de oxigênio dissolvido em solução. A influência do oxigênio pode ser verificada no processo redox de Fe(II)/Fe(III), observando um aumento da magnitude de corrente e um deslocamento de potencial redox de cerca de 20 mV na presença de oxigênio dissolvido, esta diminuição do sobrepotencial de redução associada a um aumento da magnitude de corrente, confirma uma atividade eletrocatalítica do poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl.

Devido a influência do oxigênio dissolvido na solução eletrolítica na resposta eletroquímica do eletrodo modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl, os próximos estudos com este polímero foram realizados em solução de KCl na ausência de oxigênio molecular. A eliminação do oxigênio foi realizada borbulhando-se gás nitrogênio na solução eletrolítica por 30 minutos antes da realização das medidas voltamétricas.

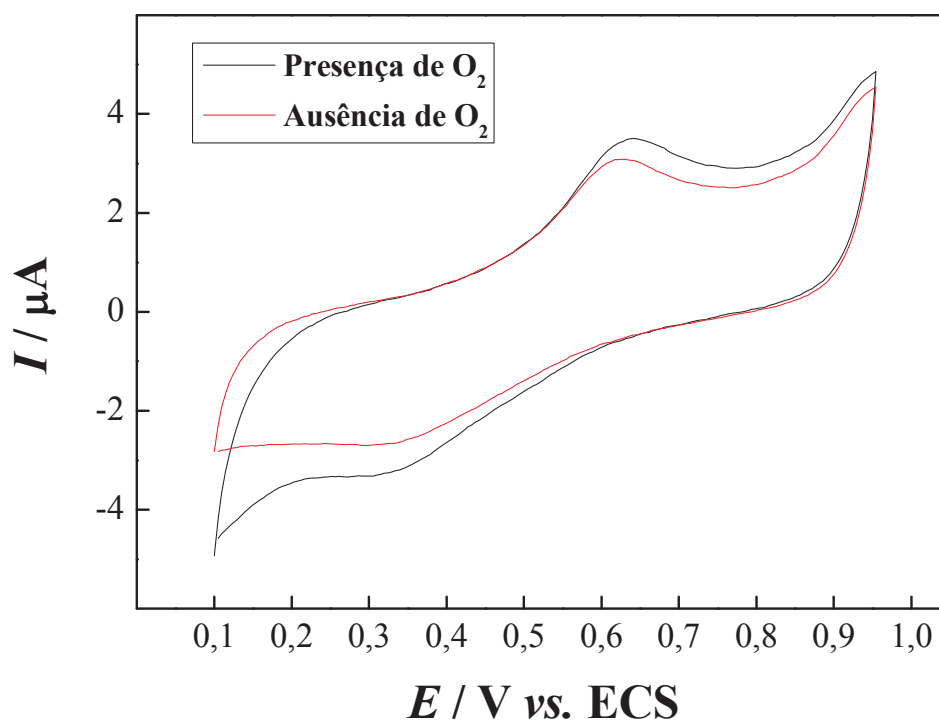


Figura 5.71 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, na **ausência** e na presença de oxigênio dissolvido.

5.7.1.2 Eletrodo de Carbono Vítreo

A Figura 5.72 apresenta o voltamograma cíclico típico com dois picos redox +0,504 (anódico) e +0,084 V (catódico) *vs.* ECS para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl. Os picos anódico e catódico estão relacionados ao par redox Fe(II)/Fe(III)¹¹¹.

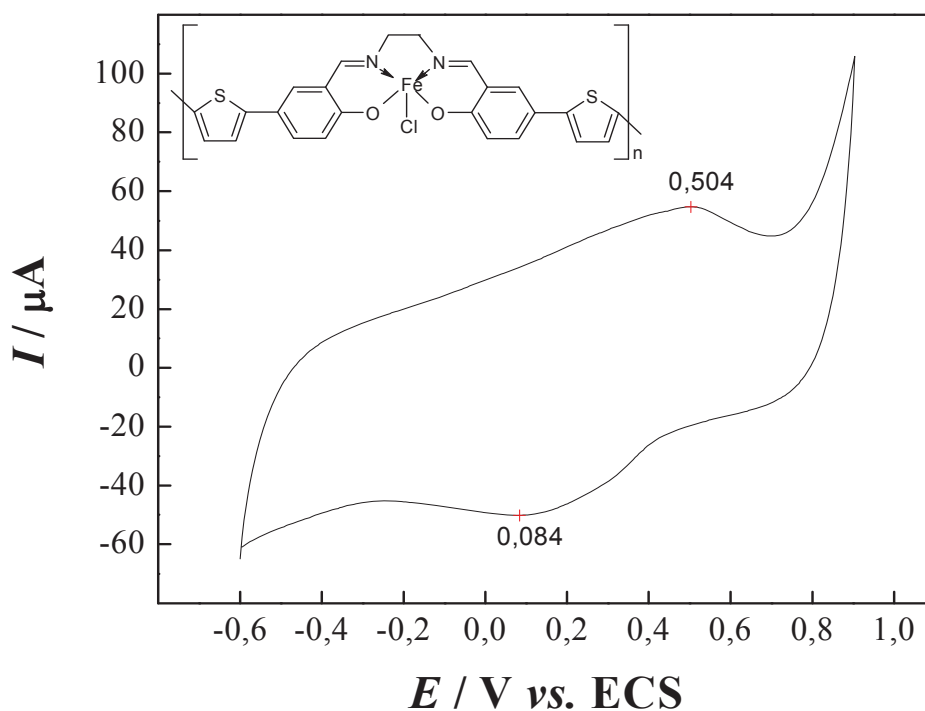


Figura 5.72 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

5.7.2 Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais

O estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl foi empregado para estudar o mecanismo de transferência eletrônica. O estudo foi realizado em solução de KCl a 0,5 mol/L para varreduras consecutivas de potenciais (5 a 100 mV/s) para ambos eletrodos modificados.

5.7.2.1 Eletrodo de Platina

A Figura 5.73 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos, evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

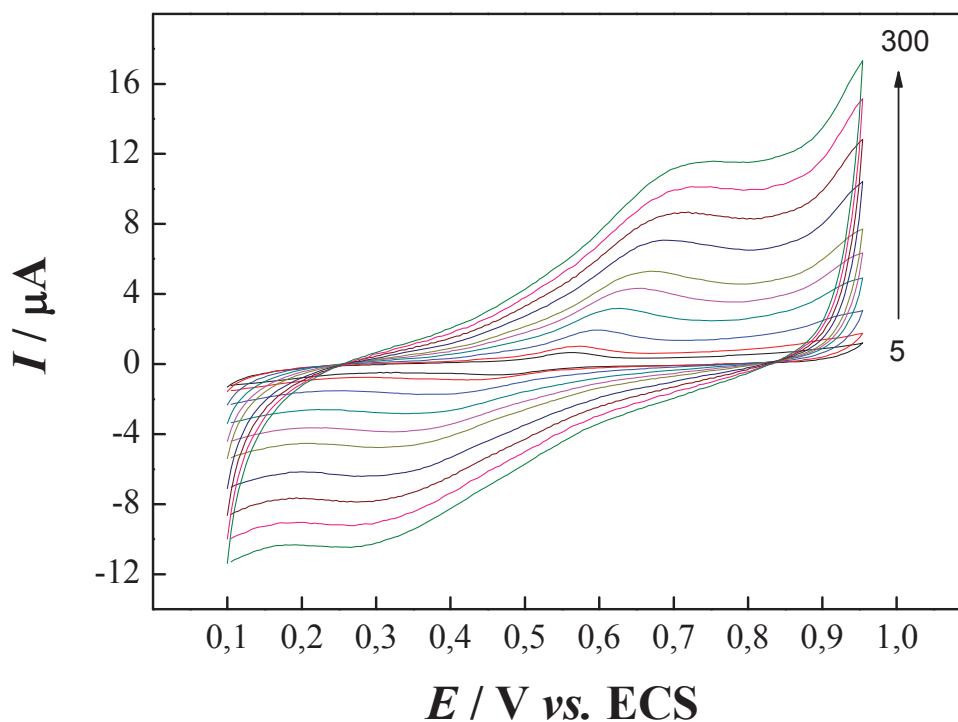


Figura 5.73 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A linearidade da corrente de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) em função da velocidade de varredura de potenciais (Figura 5.74) indica que o processo é controlado por mecanismo de superfície⁶⁷. A relação linear da reta anódica para o poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl Eq. (5.19) e Eq. (5.20) obtidas foram:

$$I_{PA} \text{ (A)} = 1,8139 \times 10^{-6} + 3,3432 \times 10^{-8} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9979; n = 7 \quad \text{Eq. (5.18)}$$

$$I_{PC} \text{ (A)} = -1,3836 \times 10^{-6} - 3,1322 \times 10^{-8} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9959; n = 8 \quad \text{Eq. (5.20)}$$

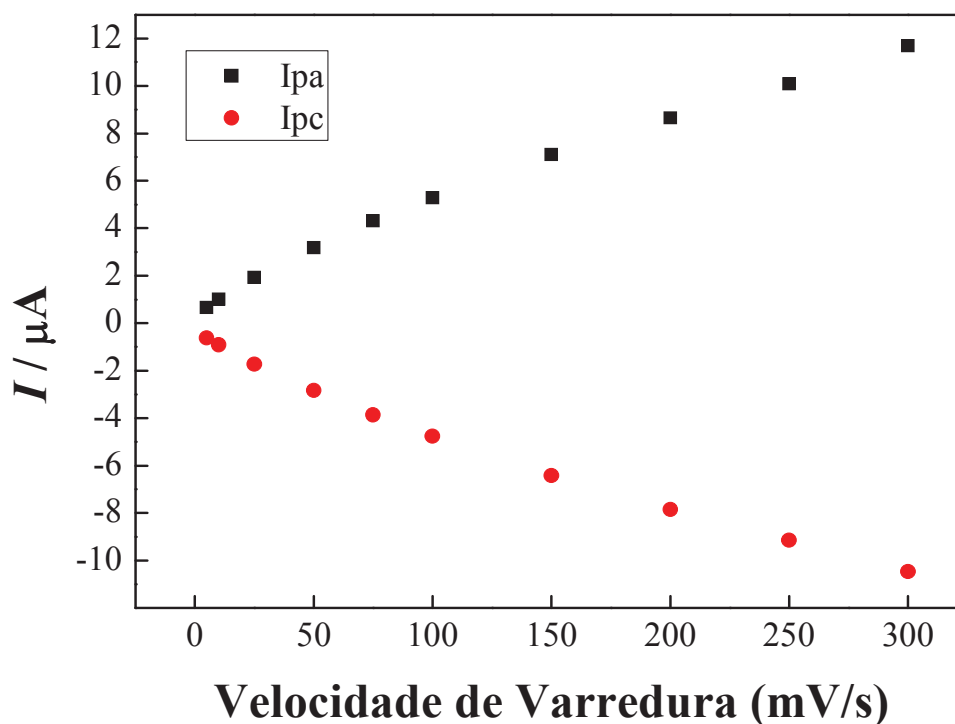


Figura 5.74 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de platina modificado.

5.7.3 Aplicabilidade

Após verificar o comportamento redox do poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl utilizando a voltametria cíclica em solução de KCl a 0,5 mol L⁻¹, pH = 5,6, a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s, o eletrodo modificado com o filme polimérico foi submetido a medidas voltamétricas no intervalo de 0,1 a 0,95 V (vs. ECS), em soluções contendo 1,996 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de diferentes analitos (ácido gálico, L-tiroxina e piridoxina).

A Figura 5.75 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de platina modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na **presença** dos analitos: **(A)** ácido gálico, **(B)** L-tiroxina e **(C)** piridoxina, respectivamente.

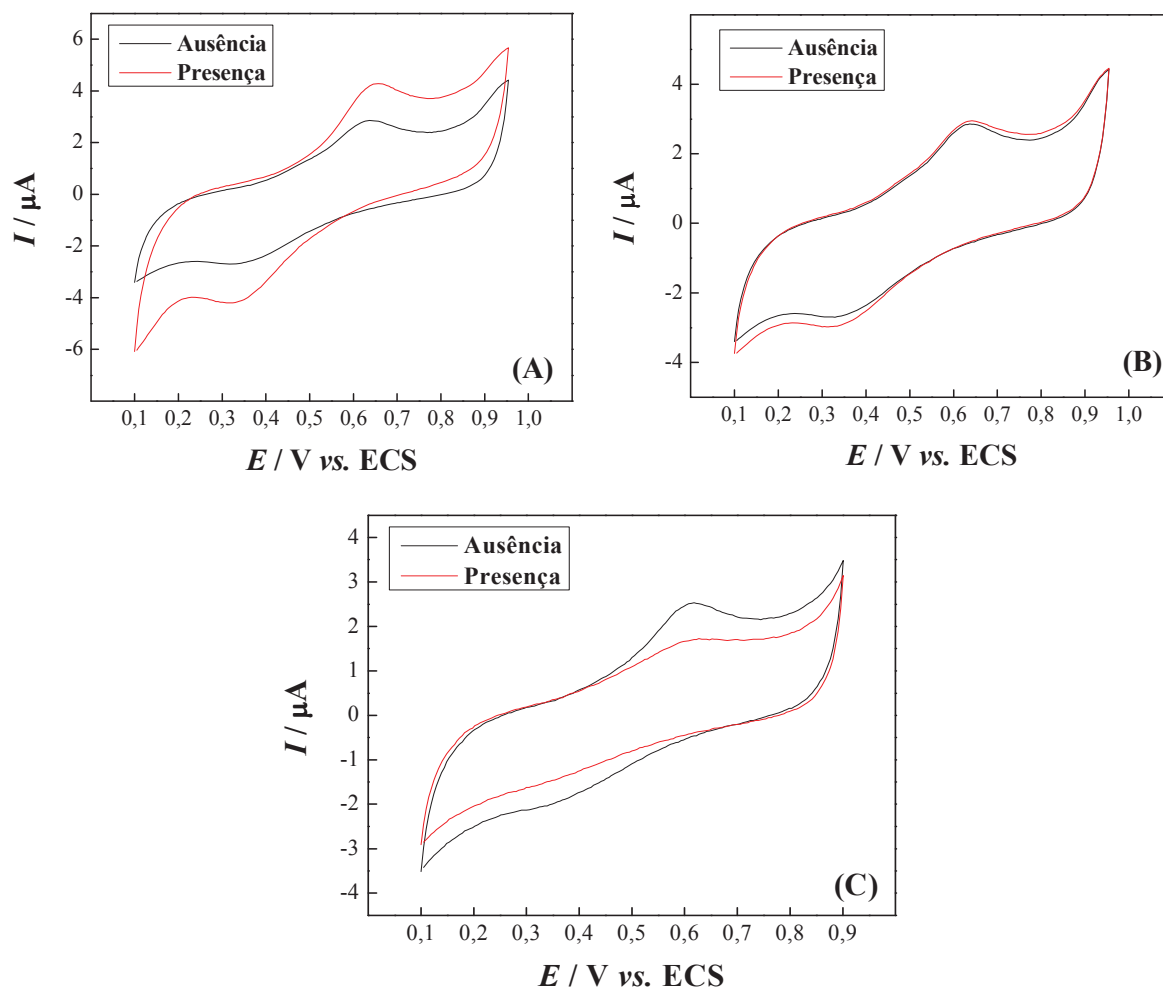


Figura 5.75 – Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de (A) ácido gálico, (B) L-tiroxina e (C) piridoxina, respectivamente, empregando o eletrodo de platina modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl em uma solução de KCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,6$) na ausência e na presença de $1,996 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dos analitos, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Nessa Figura, observa-se que existe um incremento na magnitude da corrente de pico anódica, na presença de ácido gálico e L-tiroxina em solução, e um decréscimo na magnitude de corrente de pico anódica, na presença de piridoxina, o que sugere uma influência no processo de oxidação dos analitos pelo cátion metálico (Fe^{2+}) presente no centro metálico do polímero. A proposta de funcionamento do eletrodo é que existe uma reação entre o eletrodo e o analito semelhante a um mecanismo eletroquímico-químico (EC') que pode ser descrito em duas etapas, uma eletroquímica e outra química. Inicialmente, ocorre um processo de oxidação eletroquímica do Fe^{2+} produzindo Fe^{3+} na superfície do eletrodo, seguido pela transferência de elétrons dos analitos para o complexo e a regeneração do Fe^{2+} . A corrente de pico anódica obtida é proporcional à concentração dos analitos em solução.

5.7.3.1 Curva analítica

As curvas analíticas obtidas estão apresentadas na Figura 5.76. As respectivas características analíticas estão listadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.6 – Figuras de mérito obtidas para cada analito testado.

Analito	Equação da Reta	Intervalo linear	Sensibilidade ($3xS_b/\theta$)	r
Ác. Gálico	$1,48 \times 10^{-7} + 0,004755$	0,448 a $3,33 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-7}$	0,99923
L-Tirox.	-	-	-	-
Piridoxina	$x 10^{-6} + 6,74 \times 10^{-9}$	0,199 a $1,18 \times 10^{-5}$	$2,04 \times 10^{-6}$	0,99322

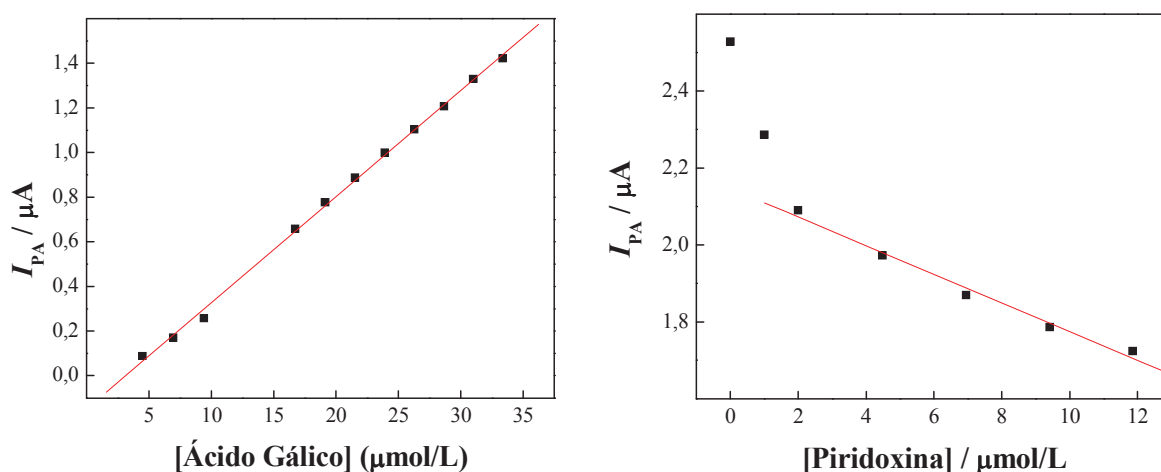


Figura 5.76 – As curvas analíticas obtidas em função da concentração dos analitos.

5.7.2.2 Carbono Vítreo

De maneira similar ao comportamento do eletrodo de platina modificado, a Figura 5.77 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Fe(tiofeno-Salen)]Cl, evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

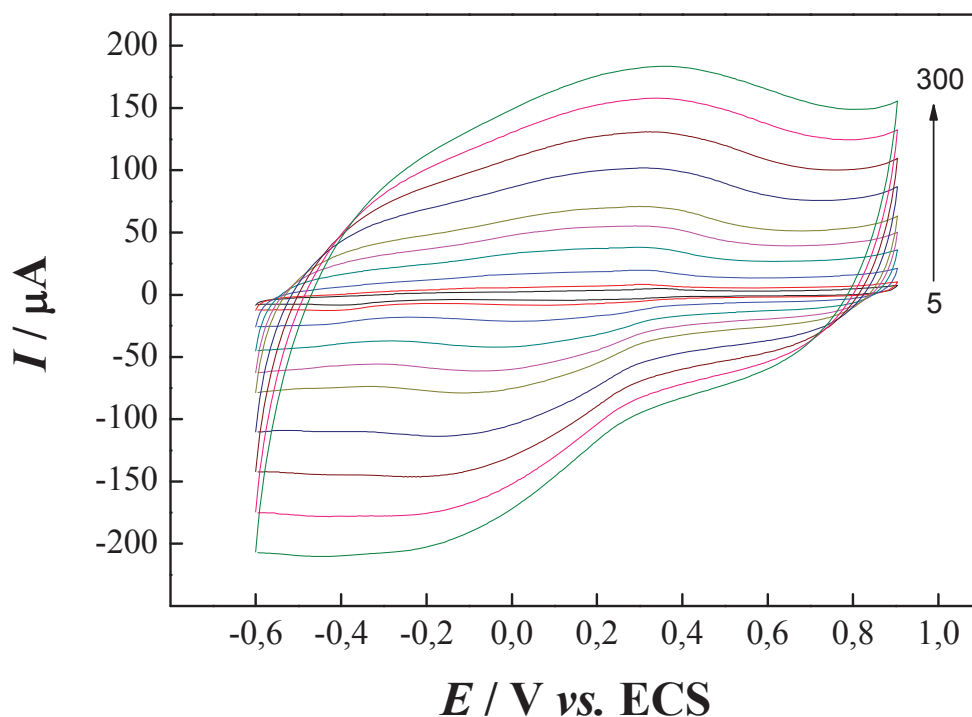


Figura 5. 77 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A linearidade da corrente de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) em função da velocidade de varredura de potenciais (Figura 5.78) indica que o processo é controlado por mecanismo de superfície⁶⁷. A relação linear da reta anódica e catódica para o poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl Eq. (5.21) e Eq. (5.22) obtidas foram:

$$I_{PA} \text{ (A)} = 6,0338 \times 10^{-6} + 6,1005 \times 10^{-7} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9983; n = 10 \quad \text{Eq. (5.19)}$$

$$I_{PC} \text{ (A)} = -5,4111 \times 10^{-6} - 6,9555 \times 10^{-7} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9989; n = 10 \quad \text{Eq. (5.20)}$$

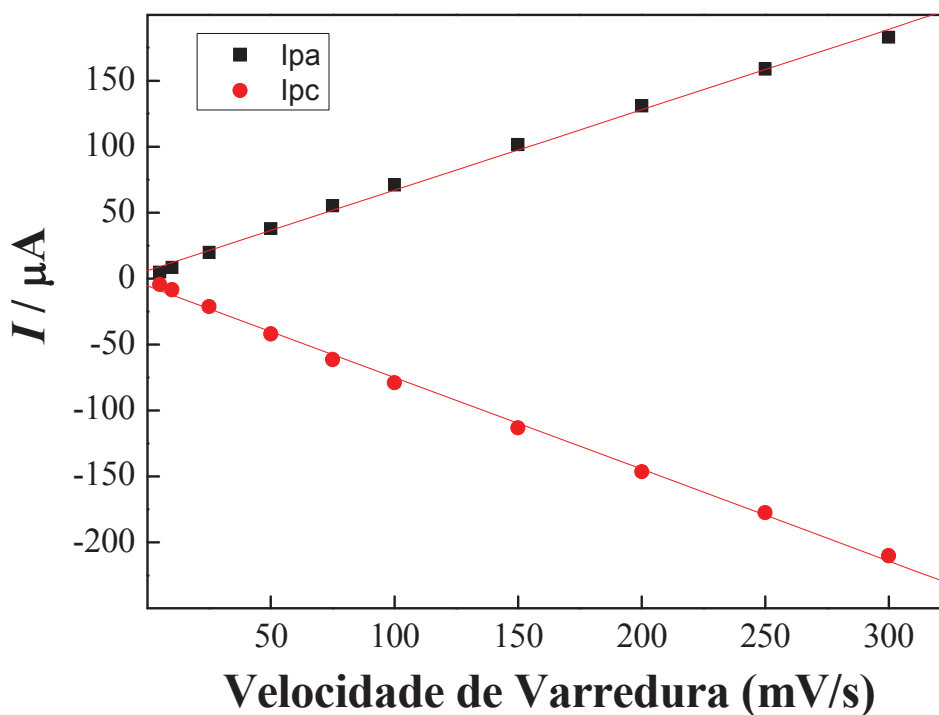


Figura 5.78 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.

A Figura 5.79 apresenta a dependência do logaritmo da corrente de pico anódica em função do logaritmo da velocidade de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L.

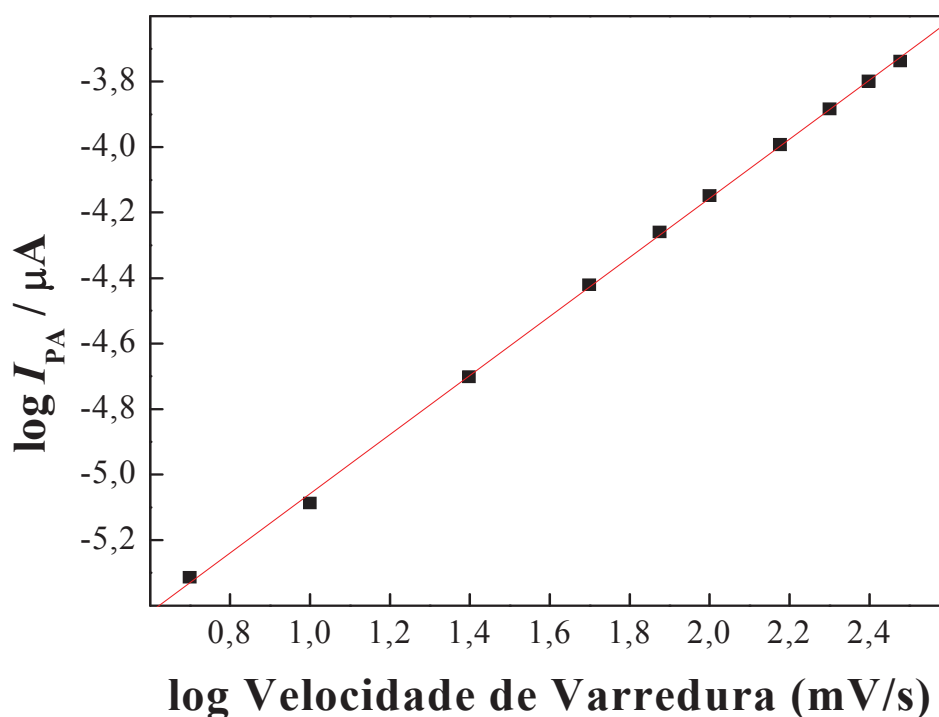


Figura 5.79 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl *versus* o logaritmo da velocidade de varredura.

A linearidade do logaritmo da corrente de pico anódico ($\log I_{pa}$) *versus* o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), representado na Figura 5.79, obteve-se o coeficiente angular de 0,90 para o processo anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Fe(tiofeno-*Salen*)]Cl. O valor obtido é próximo ao valor teórico de 1 para processos adsorptivos¹⁰¹, confirmando que o mecanismo de transferência eletrônica é controlado por mecanismo de superfície, como discutido anteriormente. Os resultados sugerem que quase todas as espécies do cátion metálico no polímero são convertidas durante o processo de oxidação para suas espécies oxidadas, caracterizando assim um processo reversível.

5.8 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl em Meio Aquoso

A caracterização eletroquímica do eletrodo modificado com filme poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl foi realizado em solução aquosa, variando-se alguns parâmetros para avaliar suas propriedades eletroquímicas para posterior aplicação em sensores químicos. O eletrodo de platina modificado e o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl foram obtidos de acordo com os parâmetros eletroquímicos otimizados e listados nas Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.

5.8.1 Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl

O comportamento voltamétrico dos eletrodos modificados com o filme poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl foram examinados em solução de KCl a 0,5 mol/L.

5.8.1.1 Eletrodo de Platina

A Figura 5.80 apresenta o voltamograma cíclico típico de dois picos -0,157 V (anódico) e -0,483 V (catódico) vs. ECS para o eletrodo modificado com poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl referente a variação dos estados redox do rutênio. Os picos (anódico e catódico) estão relacionados com o par redox de Ru(II)/Ru(III)¹⁰² e com a redução do oxigênio dissolvido em solução promovido pelo rutênio, como discutido anteriormente (item 5.6.1.1).

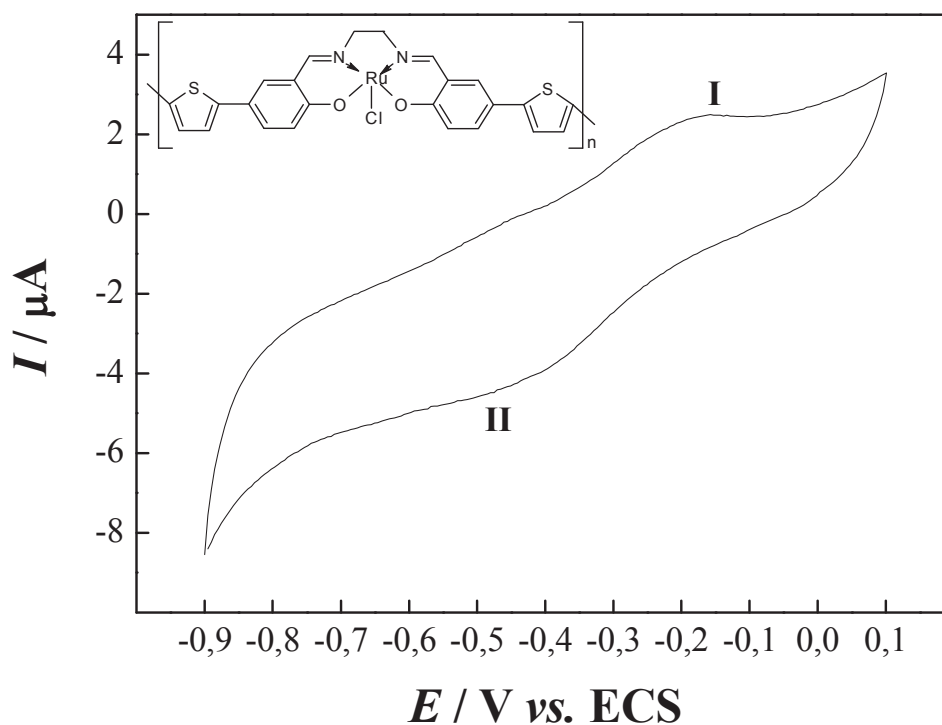


Figura 5.80 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

5.8.1.2 Eletrodo de Carbono Vítreo

A Figura 5.81 apresenta o voltamograma cíclico típico com dois picos redox +0,228 (anódico – pico I) e -0,195 V (catódico – pico II) vs. ECS para o eletrodo de platina modificado com poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl. O pico I está relacionado ao par redox Ru(II)/Ru(III)¹⁰² enquanto o pico II é atribuído a redução do oxigênio dissolvido no eletrólito de suporte.

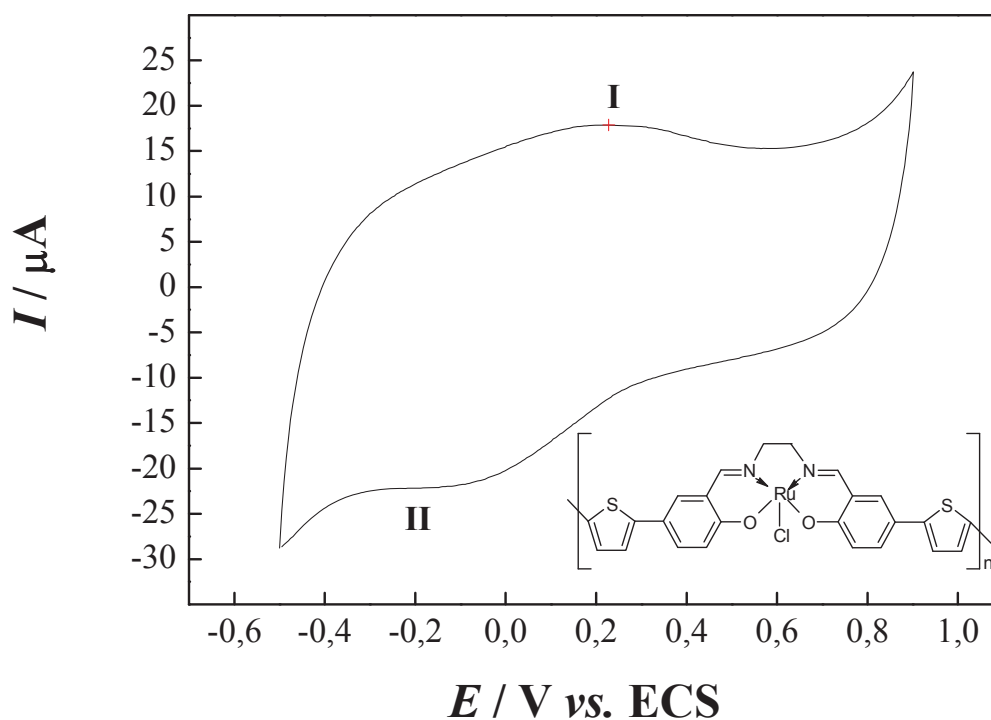


Figura 5.81 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ru(tiofeno-Salen)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

5.8.2 Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais

O estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com poli[Ru(tiofeno-Salen)]Cl foi empregado para estudar o mecanismo de transferência eletrônica. O estudo foi realizado em solução de KCl a 0,5 mol/L para varreduras consecutivas de potenciais (5 a 100 mV/s) para ambos eletrodos modificados.

5.8.2.1 Eletrodo de Platina

A Figura 5.82 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos, evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

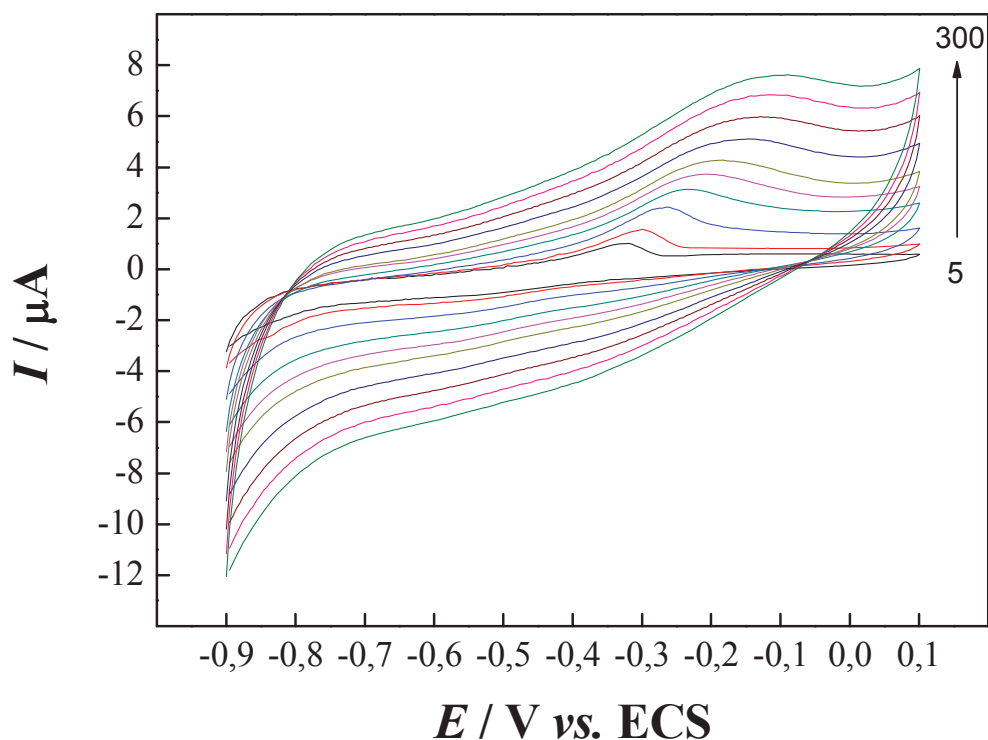


Figura 5.82 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A correlação linear da corrente de pico anódica (I_{PA}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 5.83) para ambos os picos indicam que o processo é similar à um processo controlado por difusão. Este comportamento sugere a mobilidade dos contra-íons do eletrólito de suporte necessário para o transporte de carga ou para manter a eletroneutralidade na superfície do eletrodo durante o processo redox^{67, 102, 104}. A relação linear da reta anódica obtida foi:

$$I_{PA} \text{ (A)} = 1,473 \times 10^{-7} + 4,205 \times 10^{-7} v^{1/2} \text{ (mV}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}) \quad r = 0,9984; n = 10 \quad \text{Eq. (5.21)}$$

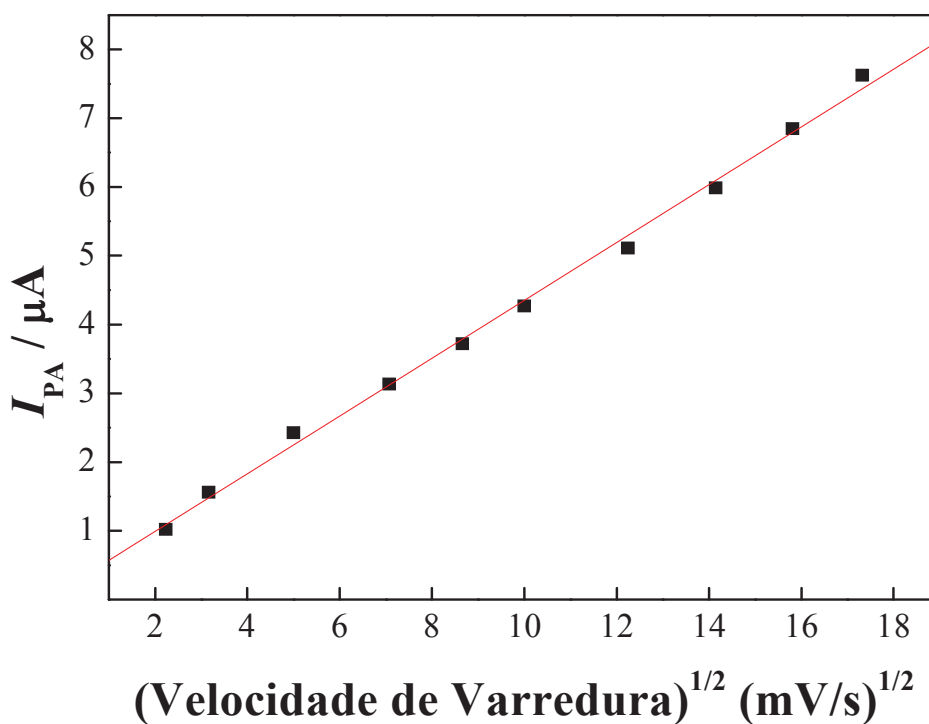


Figura 5.83 – Dependência da raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo de platina modificado com poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl em solução de KCl (0,5 mol/L).

5.8.2.2 Eletrodo de Carbono Vítreo

De maneira similar ao comportamento do eletrodo de platina modificado, a Figura 5.84 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl, evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

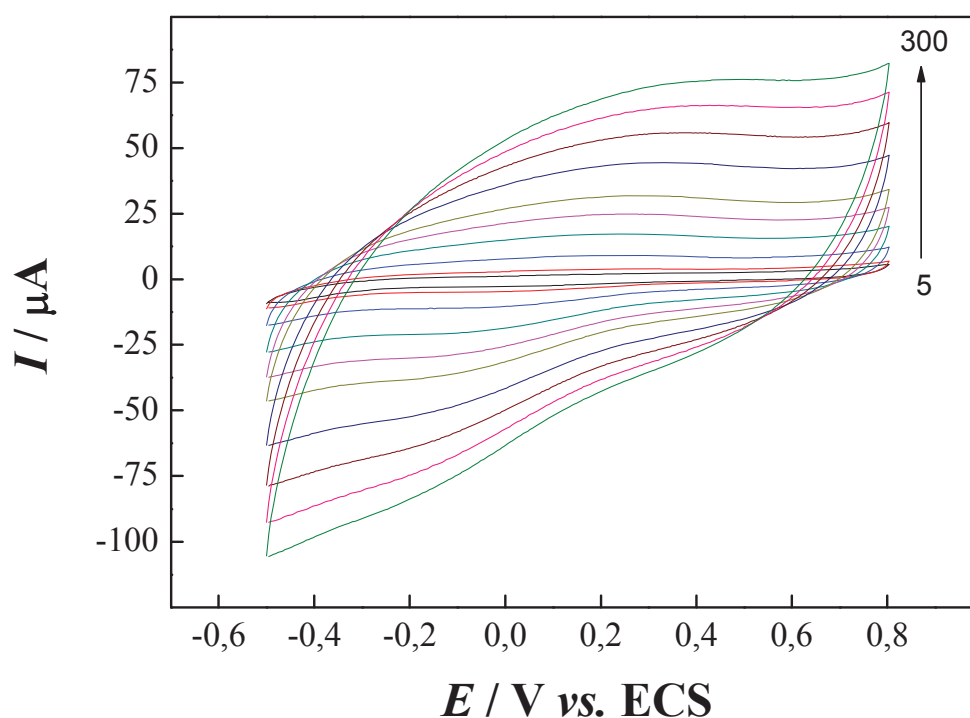


Figura 5.84 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A linearidade da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da velocidade de varredura de potenciais (Figura 5.85) indica que o processo é controlado por mecanismo de superfície⁶⁷. As relações lineares da reta anódica para o poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl Eq. (5.24) e Eq. (5.25) obtidas para baixas e altas velocidades de varredura de potenciais foram, respectivamente:

$$I_{PA} \text{ (A)} = 1,137 \times 10^{-6} + 3,116 \times 10^{-7} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9994; n = 6 \quad \text{Eq. (5.22)}$$

$$I_{PA} \text{ (A)} = 1,269 \times 10^{-5} + 2,139 \times 10^{-7} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9998; n = 4 \quad \text{Eq. (5.23)}$$

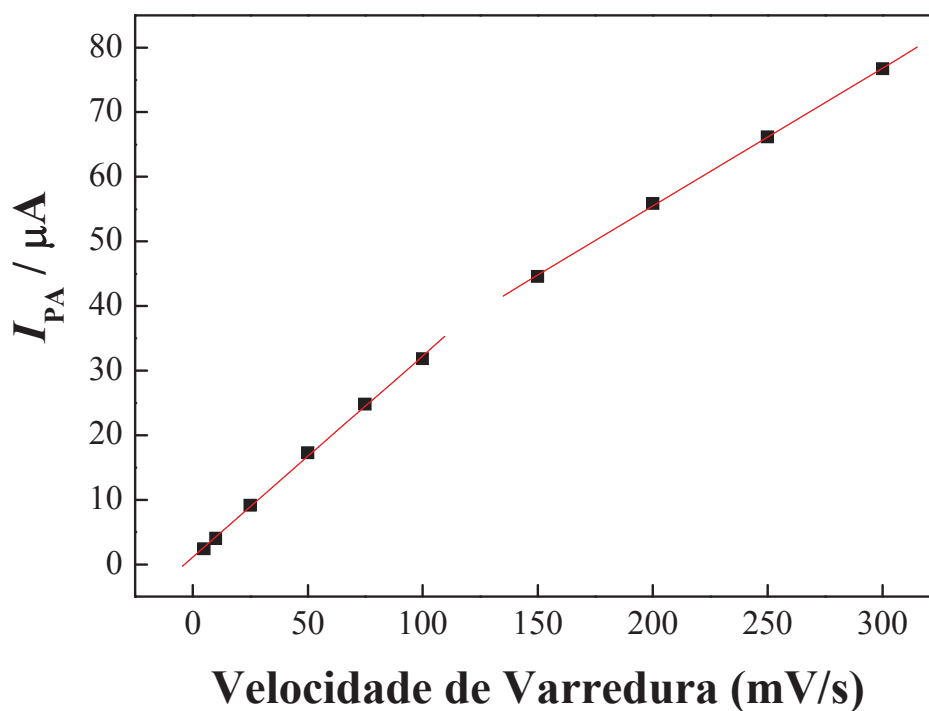


Figura 5.85 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.

A Figura 5.86 apresenta a dependência do logaritmo da corrente de pico anódica em função do logaritmo da velocidade de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Ru(tiofeno-Salen)]Cl em solução de KCl a 0,5 mol/L.

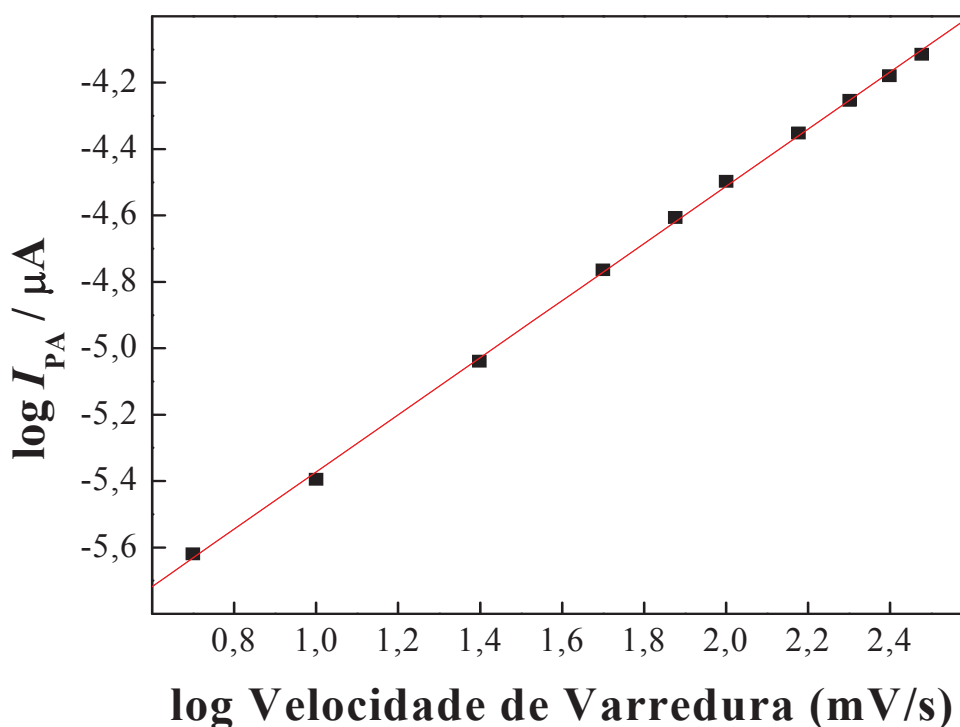


Figura 5.86 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl *versus* o logaritmo da velocidade de varredura.

A linearidade do logaritmo da corrente de pico anódico ($\log I_{PA}$) *versus* o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), representado na Figura 5.86, obteve-se o coeficiente angular de 0,90 para o processo anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ru(tiofeno-*Salen*)]Cl. O valor obtido é próximo ao valor teórico de 1 para processos adsorptivos¹⁰¹, confirmando que o mecanismo de transferência eletrônica é controlado por mecanismo de superfície, como discutido anteriormente. Os resultados sugerem que quase todas as espécies do cátion metálico no polímero são convertidas durante o processo de oxidação para suas espécies oxidadas, caracterizando assim um processo reversível.

5.9 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ em Meio Aquoso

A caracterização eletroquímica do eletrodo modificado com filme poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ foi realizado em solução aquosa, variando-se alguns parâmetros para avaliar suas propriedades eletroquímicas para posterior aplicação em sensores químicos. O eletrodo de platina modificado e o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ foram obtidos de acordo com os parâmetros eletroquímicos otimizados e listados nas Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.

5.9.1 Comportamento Eletroquímico do Filme de poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂

O comportamento voltamétrico dos eletrodos modificados com o filme poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ foram examinados em solução de KCl a 0,5 mol/L.

5.9.1.1 Eletrodo de Platina

A Figura 5.87 apresenta o voltamograma cíclico típico de dois picos -0,297 V (anódico – pico I) e -0,483 V (catódico – pico II) *vs.* ECS para o eletrodo modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ referente a variação dos estados redox do cobre. Os picos (anódico e catódico) estão relacionados com o par redox de Ce(IV)/Ce(V) ¹¹².

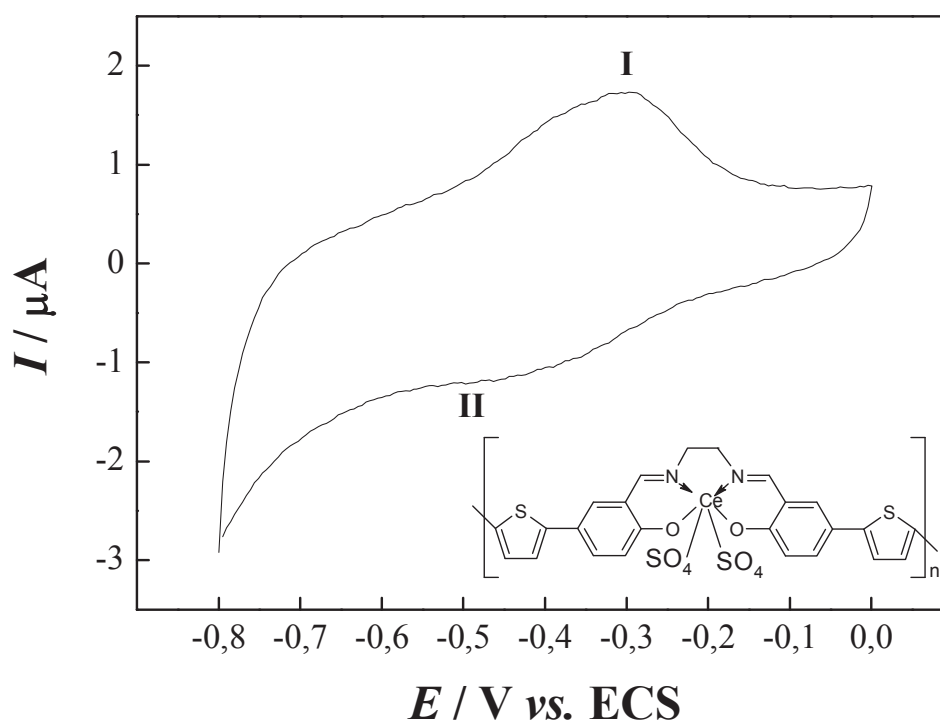


Figura 5.87 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, na ausência de oxigênio dissolvido.

5.9.1.2 Eletrodo de Carbono Vítreo

A Figura 5.88 apresenta o voltamograma cíclico típico com dois picos redox +0,263 (anódico – pico I) e +0,001 V (catódico – pico II) vs. ECS para o eletrodo de platina modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂. O pico I está relacionado ao par redox Ce(IV)/Ce(V) ¹¹².

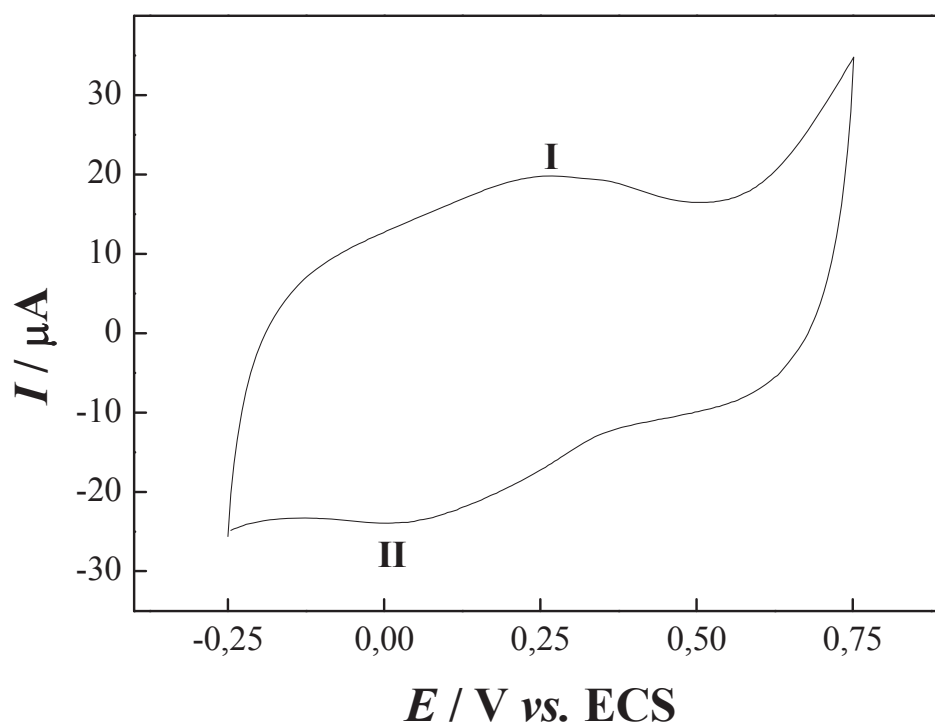


Figura 5.88 – Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ em solução de KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

5.9.2 Estudo da Variação da Velocidade de Varredura de Potenciais

O estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ foi empregado para estudar o mecanismo de transferência eletrônica. O estudo foi realizado em solução de KCl a 0,5 mol/L para varreduras consecutivas de potenciais (5 a 100 mV/s) para ambos eletrodos modificados.

5.9.2.1 Eletrodo de Platina

A Figura 5.89 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos, evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

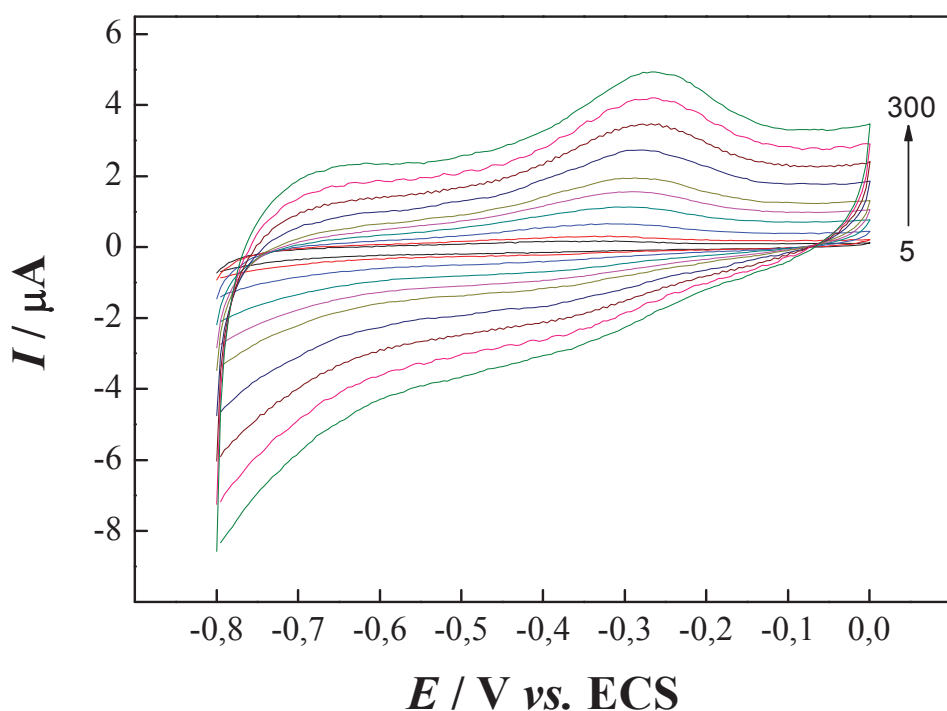


Figura 5.89 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de platina modificado com o poli[Ce(tiofeno-Salen)](SO₄)₂ em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A linearidade da corrente de pico anódica (I_{PA}) e catódica (I_{PC}) em função da velocidade de varredura de potenciais (Figura 5.90) indica que o processo é controlado por mecanismo de superfície⁶⁷. As relações lineares das retas anódica e catódica para o poli[Ce(tiofeno-Salen)](SO₄)₂ Eq. (5.26) e Eq. (5.27) obtidas foram:

$$I_{PA} \text{ (A)} = 2,5644 \times 10^{-7} + 1,5925 \times 10^{-8} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9983; n = 10 \quad \text{Eq. (5.24)}$$

$$I_{PA} \text{ (A)} = 1,9884 \times 10^{-7} - 9,8042 \times 10^{-9} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9975; n = 10 \quad \text{Eq. (5.25)}$$

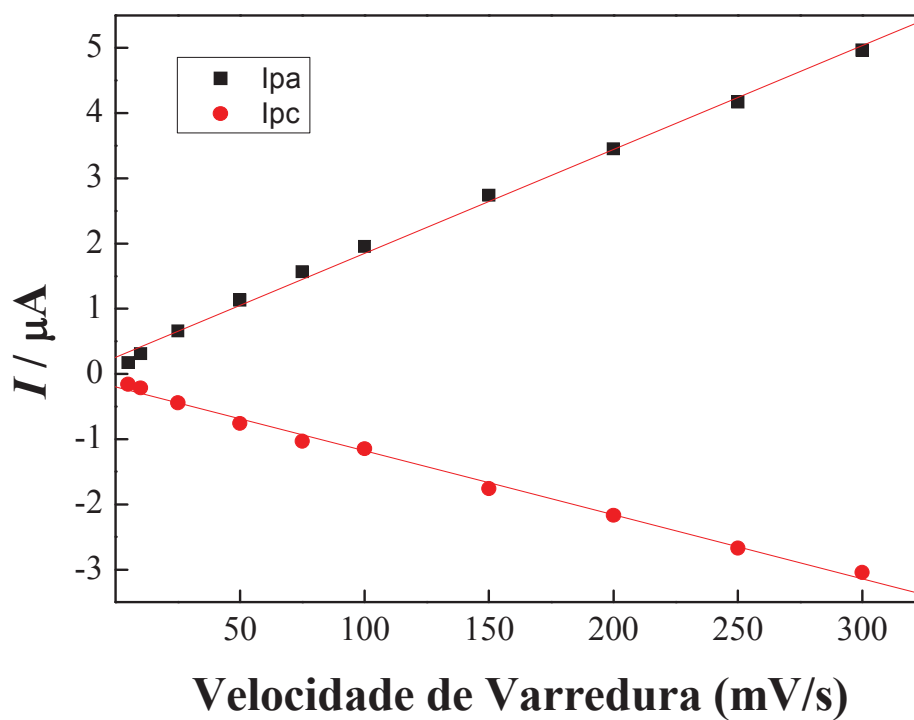


Figura 5.90 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) e catódico (I_{PC}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de platina modificado.

A Figura 5.91 apresenta a dependência do logaritmo da corrente de pico anódica em função do logaritmo da velocidade de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Ce(tiofeno-Salen)](SO_4)₂ em solução de KCl a 0,5 mol/L.

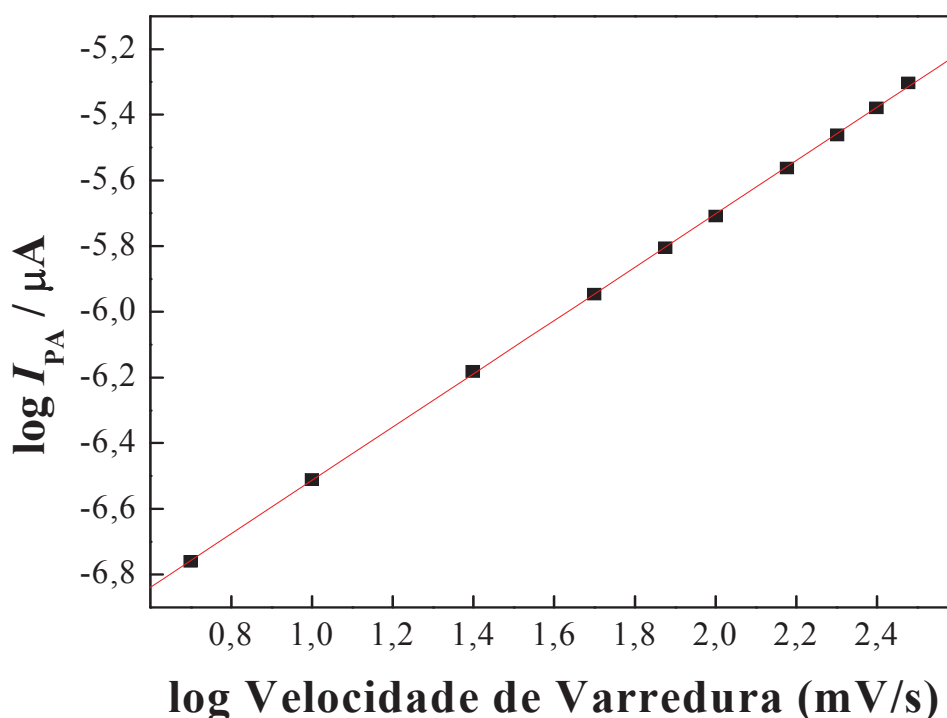


Figura 5.91 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de platina modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ versus o logaritmo da velocidade de varredura.

A linearidade do logaritmo da corrente de pico anódico ($\log I_{pa}$) versus o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), representado na Figura 5.91, obteve-se o coeficiente angular de 0,81 para o processo anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂. O valor obtido é próximo ao valor teórico de 1 para processos adsorptivos¹⁰¹, confirmando que o mecanismo de transferência eletrônica é controlado por mecanismo de superfície, como discutido anteriormente. Os resultados sugerem que quase todas as espécies do cátion metálico no polímero são convertidas durante o processo de oxidação para suas espécies oxidadas, caracterizando assim um processo reversível.

5.9.3 Aplicabilidade

Após verificar o comportamento redox do poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂, utilizando a voltametria cíclica em solução de KCl a 0,5 mol L⁻¹, pH = 5,6, a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s, o eletrodo modificado com o filme polimérico foi submetido a medidas voltamétricas no intervalo de -0,8 a 0,1 V (vs. ECS), em soluções contendo 1,996 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de diferentes analitos (L-tiroxina e ditionito).

A Figura 5.92 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de platina modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na **presença** dos analitos: **(A)** L-tiroxina e **(B)** ditionito, respectivamente.

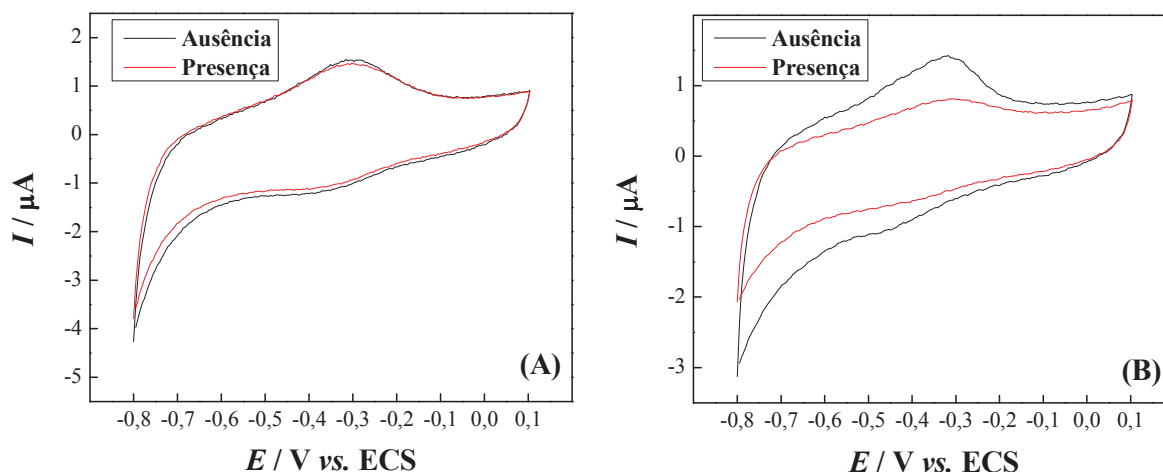


Figura 5.92 – Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de **(A)** L-tiroxina e **(B)** ditionito, respectivamente, empregando o eletrodo de platina modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ em uma solução de KCl a 0,5 mol L⁻¹ (pH = 5,6) na ausência e na **presença** de $1,996 \times 10^{-6}$ e $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ dos respectivos analitos, $\nu = 50$ mV s⁻¹.

Nessa Figura, observa-se que existe um decréscimo na magnitude da corrente de pico anódica, na presença de L-tiroxina e ditionito em solução, sugerindo uma influência no processo de oxidação dos analitos pelo cátion metálico (Ce⁴⁺) presente no centro metálico do polímero.

A proposta de funcionamento do eletrodo é que existe uma reação entre o eletrodo e o analito semelhante a um mecanismo eletroquímico-químico (EC[']) que pode ser descrito em duas etapas, uma eletroquímica e outra química. Inicialmente, ocorre um processo de oxidação eletroquímica do Ce⁴⁺ produzindo Ce⁵⁺ na superfície do eletrodo, seguido pela transferência de elétrons dos analitos para o complexo e a regeneração do Ce⁴⁺. A corrente de pico anódica obtida é proporcional à concentração dos analitos em solução.

5.4.3.1 Curva analítica

As curvas analíticas obtidas estão apresentadas na Figura 5.93. As respectivas figuras de mérito para cada analito testado estão listadas na Tabela 5.8.

Tabela 5.7 – Figuras de mérito obtidas para cada analito testado.

Analito	Equação da Reta	Intervalo linear	Sensibilidade ($3xS_b/\theta$)	r
L-tiroxina (cíclica)	$3,91 \times 10^{-7} + 0,0278$	1,38 a $1,961 \times 10^{-5}$	$1,29 \times 10^{-6}$	0,9974
L-tiroxina (linear)	$1,21 \times 10^{-6} + 0,0825$	0,19 a $1,961 \times 10^{-5}$	$4,48 \times 10^{-6}$	0,9992
Ditionito	$1,59 \times 10^{-6} + 0,0278$	1,38 a $1,961 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^{-6}$	0,9974

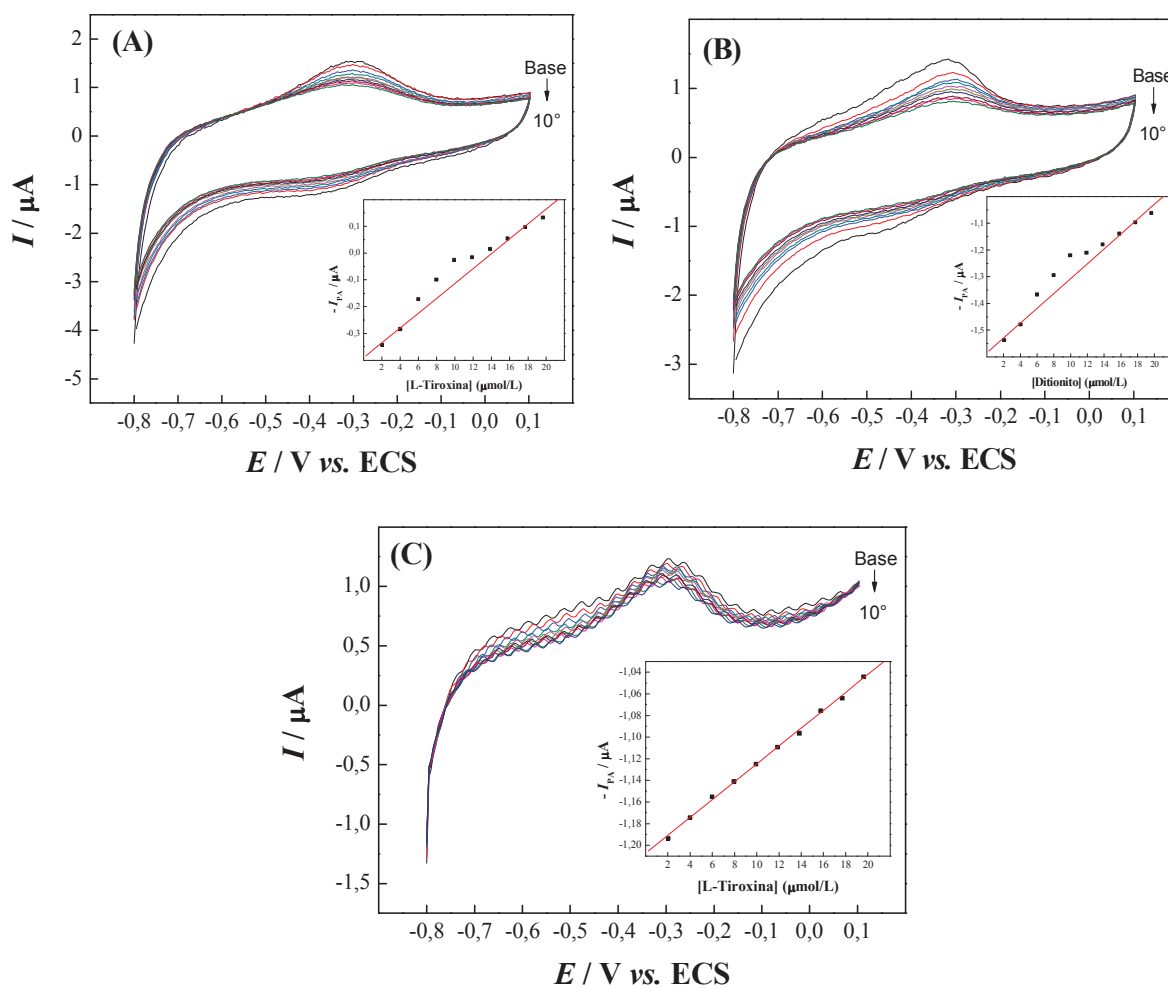


Figura 5.93 – Voltamogramas (A) e (B) cíclicos e (C) lineares para o eletrodo de platina modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ na presença de diferentes concentrações de L-tiroxina (A) e (C) e ditionito (B) em KCl 0,5 mol/L a 25 mV/s. Em detalhe estão ilustradas as curvas analíticas obtidas pela corrente de pico anódico em função da concentração dos analitos.

5.9.2.2 Carbono Vítreo

De maneira similar ao comportamento do eletrodo de platina modificado, a Figura 5.94 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂, evidenciando um aumento e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura de potenciais.

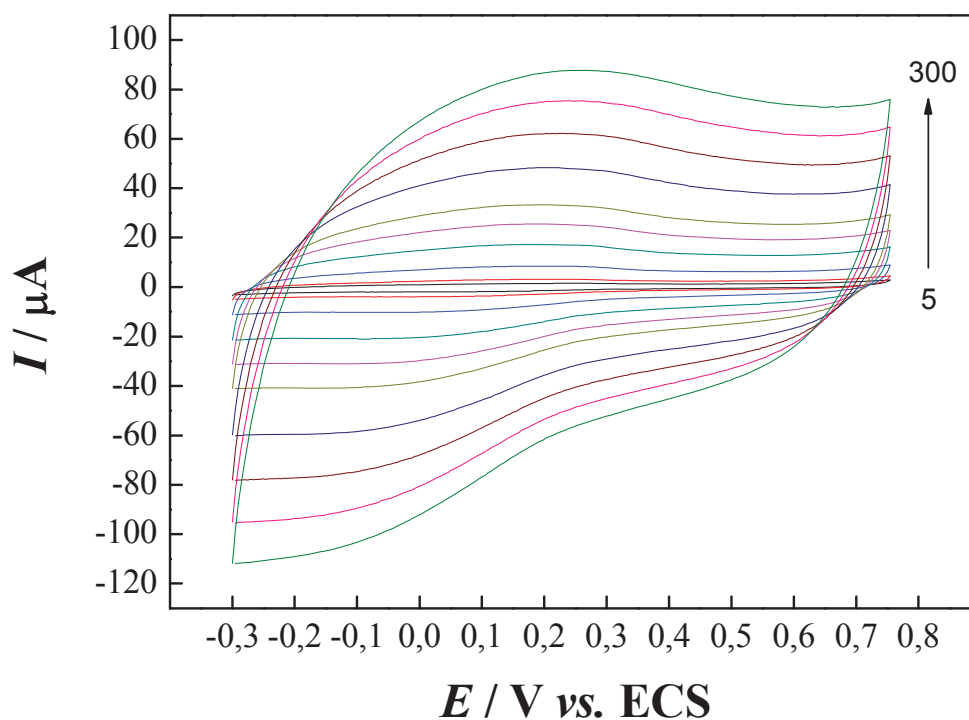


Figura 5.94 – Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ em solução de KCl a 0,5 mol/L.

A linearidade da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da velocidade de varredura de potenciais (Figura 5.95) indica que o processo é controlado por mecanismo de superfície⁶⁷. A relação linear da reta anódica para o poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ Eq. (5.28) obtida foi:

$$I_{PA} \text{ (A)} = 1,9383 \times 10^{-7} + 2,9477 \times 10^{-7} v \text{ (mV/s)} \quad r = 0,9985; n = 10 \quad \text{Eq. (5.26)}$$

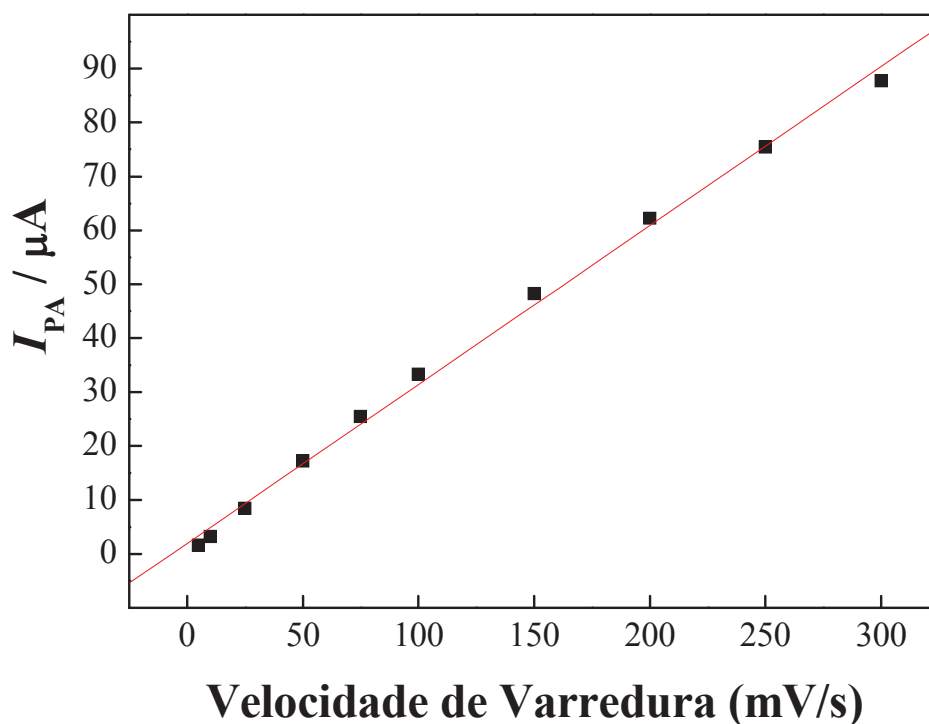


Figura 5.95 – Dependência da corrente de pico anódico (I_{PA}) com a velocidade de varredura de potenciais obtidos em solução de KCl a 0,5 mol/L para o eletrodo de carbono vítreo modificado.

A Figura 5.96 apresenta a dependência do logaritmo da corrente de pico anódica em função do logaritmo da velocidade de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o poli[Ce(tiofeno-Salen)](SO_4)₂ em solução de KCl a 0,5 mol/L.

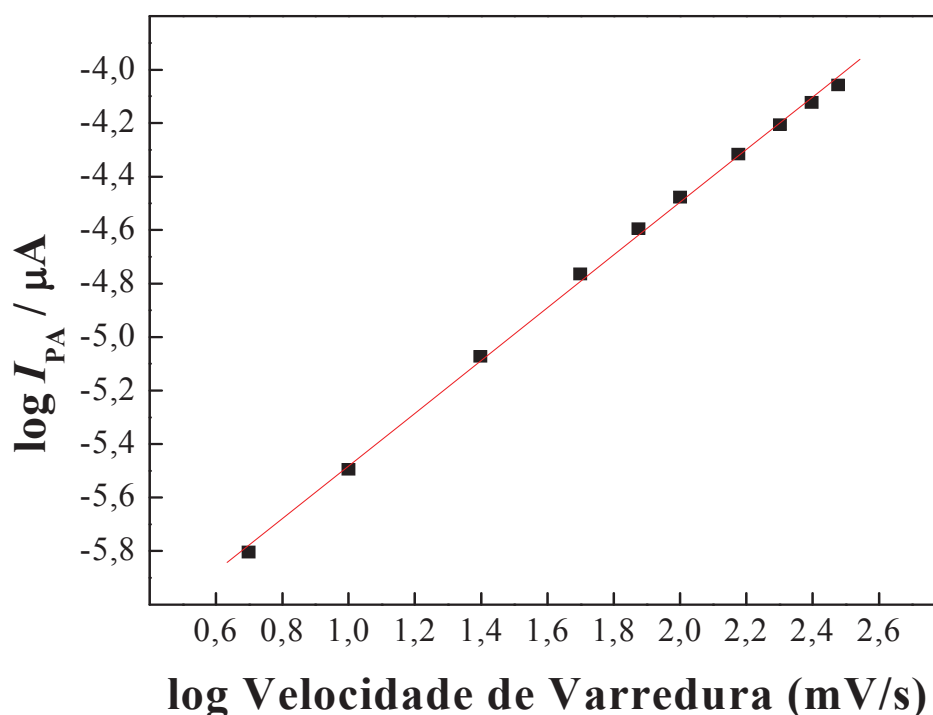


Figura 5.96 – Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂ *versus* o logaritmo da velocidade de varredura.

A linearidade do logaritmo da corrente de pico anódico ($\log I_{pa}$) *versus* o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), representado na Figura 5.96, obteve-se o coeficiente angular de 0,98 para o processo anódico do eletrodo de carbono vítreo modificado com poli[Ce(tiofeno-*Salen*)](SO₄)₂. O valor obtido é próximo ao valor teórico de 1 para processos adsorptivos¹⁰¹, confirmando que o mecanismo de transferência eletrônica é controlado por mecanismo de superfície, como discutido anteriormente. Os resultados sugerem que quase todas as espécies do cátion metálico no polímero são convertidas durante o processo de oxidação para suas espécies oxidadas, caracterizando assim um processo reversível.

6. Conclusões

Os resultados apresentados evidenciaram a viabilidade do emprego dos eletrodos modificados com filmes poliméricos metálicos tiofeno-*Salen* para construção de sensores químicos, diante da sua estabilidade, reversibilidade e reprodutibilidade. Os estudos demonstraram que o mecanismo de formação dos filmes poliméricos na superfície dos eletrodos deve-se à eletropolimerização da unidade tiofeno presente nas extremidades do monômero-complexo.

O eletrodo de platina modificado com os filmes poliméricos metálicos-tiofeno-*Salen* apresentou resposta eletroquímica em dois intervalos de varredura de potenciais distintos: um, referente ao par redox do metal presente no centro metálico do complexo e outro, referente à oxidação dos anéis tiofênicos (pólarons) presentes nas extremidades do polímero.

O eletrodo de carbono vítreo modificado com os filmes poliméricos metálicos-tiofeno-*Salen* apresentou resposta eletroquímica em um único intervalo de varredura de potenciais referente apenas ao par redox do metal presente no centro metálico do complexo.

Na otimização dos parâmetros experimentais, como velocidade de varredura e concentração do monômero para obtenção dos filmes poliméricos, foi possível concluir que há uma diferença significativa na velocidade de transferência eletrônica entre os substratos condutores. O eletrodo de platina apresenta maior velocidade em relação ao carbono vítreo devido à natureza amorfa do carbono; porém, estudos cinéticos que comprovariam esse fato não foram realizados.

Os eletrodos de platina modificados foram testados quanto à aplicabilidade como sensores eletroquímicos e apresentaram potencial aplicação na determinação de sulfito, nitrito, L-dopa, piridoxina, oxigênio, ácido gálico e L-tiroxina.

As Tabelas 6.1 e 6.2 listam as condições ideais em solução aquosa para utilização dos eletrodos de platina e carbono vítreo modificados, respectivamente, com os filmes poliméricos metálicos-tiofeno-*Salen*.

Tabela 6.1 – Parâmetros eletroquímicos para o eletrodo de platina modificado.

	Ni^{2+}	Cu^{2+}	VO^{2+}	Fe^{3+}	Ru^{3+}	Ce^{4+}
Nº de Ciclos (Eletropol.)	20	10	20	15	10	5
Intervalo de Varredura de Potenciais	0 a 0,9 V	0 a 0,8 V	-0,7 a 1 V	0,2 a 0,8 V	-0,9 a 0,1 V	-0,8 a 0,1 V
E_{PA} (V)	+0,59082	+0,6201	+0,71	+0,65414	-0,1568	-0,29709
E_{PC} (V)	+0,48307	+0,4687	-0,22	+0,38071	-0,4831	-0,40000
Adsorativo ou Difusional	Adsorativo	Adsorativo	Adsorativo	Adsorativo	Difusional	Adsorativo
θ (log I vs. log velocidade)	0,91	0,91	0,94	0,90	-	0,81
Par Redox	Ni(II)/(III)	Cu(I)/(II)	VO(IV)/(V)	Fe(II)/(III)	Ru(II)/(III)	Ce(IV)/(V)
Referência	100	67	108, 109	111	102	112
Aplicabilidade	L-dopa Nitrito Sulfito	L-dopa Piridoxina Sulfito	Oxigênio	Ác. Gálico Piridoxina L-tiroxina	-	L-tiroxina Ditionito
Γ (nmol/cm²)	1,102	1,753	0,1951	0,1822	-	0,08679

Tabela 6.2 – Parâmetros eletroquímicos para o eletrodo de carbono vítreo modificado.

	Ni ²⁺	Cu ²⁺	VO ²⁺	Fe ³⁺	Ru ³⁺	Ce ⁴⁺
Nº de Ciclos (Eletropol.)	15	5	15	15	10	15
Intervalo de Varredura	-0,25 a	-0,25 a	-0,25 a	-0,6 a	-0,5 a	-0,25 a
de Potenciais	0,75	0,75	1,1	0,85	0,9	0,75
E_{PA} (V)	0,261 0,615	0,3013	0,3104 0,8561	0,50354	0,22751	0,263
E_{PC} (V)	0,513 0,221	0,1516	0,3013 0,066	0,08362	-0,1946	0,0001
Adsorativo ou Difusional	Adsorativo	Adsorativo	Adsorativo	Adsorativo	Adsorativo	Adsorativo
θ (log I vs. log veloc.)	0,81	0,82	0,94	0,90	0,90	0,98
Par Redox	Ni(I)/(II)/(III)	Cu(I)/(II)	VO(III)/(IV) /(V)	Fe(II)/(II)	Ru(II)/ (III)	Ce(IV)/ (V)
Referência	100	67	108, 109	111	102	112
Γ (nmol/cm²)	0,2464	0,2238	0,1531	0,3325	0,1698	0,1606

7. Perspectivas Futuras

Com relação a trabalhos futuros envolvendo os polímeros investigados neste trabalho, há vários caminhos a serem seguidos.

- Os eletrodos modificados com filmes poliméricos-tiofeno-*Salen* podem ser caracterizados por técnicas de superfície, como a microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica, visando entender a morfologia dos filmes formados e, assim, tentar relacionar essas características com o comportamento voltamétrico dos eletrodos modificados. A utilização de eletrodos modificados com filmes poliméricos-tiofeno-*Salen* também deve ser explorada no sentido de desenvolver novos métodos,

porém, nesse caso a escolha de novos analitos deve ser baseada nos efeitos observados neste trabalho.

- ✿ Os polímeros desenvolvidos nesta dissertação de mestrado apresentam potencial aplicação em sistema espectroeletroquímico, tendo em vista as características electrocrômicas dos poli-tiofenos e a capacidade de complexação de cátions metálicos de transição das Bases de *Schiff*.
- ✿ Realizar estudos cinéticos de cada filme polimérico em eletrodo de disco rotatório. a fim de se obter a ordem de reação para cada eletrodo modificado.
- ✿ Outras técnicas eletroquímicas (voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada) poderiam ser empregadas utilizando os eletrodos modificados com os filmes poliméricos-tiofeno-*Salen* propostos nesta dissertação de mestrado. Essas técnicas são mais sensíveis que a voltametria cíclica e linear e permitiriam a determinação dos analitos em amostras contendo baixos teores desses analitos, como sangue e urina, desde que eliminadas possíveis interferências.
- ✿ Especificamente em relação aos analitos, como exemplo, a L-tiroxina, podem ser realizados estudos buscando a elucidação dos processos redox, propondo um mecanismo de reação para os processos de oxidação e redução dos analitos aqui estudados, já que existem poucos artigos na literatura sobre esse tipo de investigação. Uma das propostas seria promover uma eletrólise exaustiva num intervalo de potencial que caracterizasse cada processo de oxidação e/ou redução e, em seguida, submeter alíquotas de soluções do meio reacional a uma análise por ressonância magnética nuclear (RMN), HPLC ou mesmo HPLC-MS, para que fossem caracterizados os produtos de oxidação e/ou redução gerados durante a eletrólise.
- ✿ Após otimizar todo o sistema analítico, realizar aplicação dos eletrodos modificados em amostras reais.

8. Referências Bibliográficas

-
- ¹ STETTER, J. R.; PENROSE, W. R.; YAO, S. *Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS*, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 2, p. S11-S16, 2003.
- ² RONKAINEN, N. J.; HALSALL, H. B.; HEINEMAN, W. R. *Electrochemical biosensors*, **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 5, p. 1747-1763, 2010.
- ³ BALDRICHA, E.; GÓMEZA, R.; GABRIELA, G.; MUÑOZ, F. X. *Magnetic entrapment for fast, simple and reversible electrode modification with carbon nanotubes: Application to dopamine detection*, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 5, p. 1876-1882, 2011.
- ⁴ DONZELLA, V.; CREA, F. *Optical biosensors to analyze novel biomarkers in oncology*, **Journal of Biophotonics**, v. 4, n.6 , p. 442-452, 2011.
- ⁵ JANATA, J.; JOSOWICZ, M.; VANÝSEK, P.; DEVANEY, D. M. *Chemical Sensors*, **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 12, p. 179R-208R, 1998.
- ⁶ CARREIRA, A. S.; GONÇALVES, F. A. M. M.; MENDONÇA, P. V.; GIL, M. H.; COELHO, J. F. J. *Temperature and pH responsive polymers based on chitosan: Applications and new graft copolymerization strategies based on living radical polymerization*, **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 618-630, 2010.
- ⁷ ZORA, A.; TRIBERIS, G. P.; SIMSERIDES, C. *Near-field optical properties of quantum dots, applications and perspectives*, **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 5, n. 3, p. 188-224, 2011.
- ⁸ KAUR, N.; KUMAR, S. *Colorimetric metal ion sensors*, **Tetrahedron**, v. 67, n. 48, p. 9233-9264, 2011.
- ⁹ KAUFFMAN, D. R.; STAR, A. *Graphene versus carbon nanotubes for chemical sensor and fuel cell applications*, **Analyst**, v. 135, n. 11, p. 2790-2797, 2010.

-
- ¹⁰ BEVERIDGE, J. S.; STEPHENS, J. R.; WILLIAMS, M. E. *The Use of Magnetic Nanoparticles in Analytical Chemistry*, **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 251-273, 2011.
- ¹¹ WENG, B.; SHEPHERD, R. L.; CROWLEY, K.; KILLARD, A. J.; WALLACE, G. G. *Printing conducting polymers*, **Analyst**, v. 135, n. 11, p. 2779-2789, 2010.
- ¹² BERTI, F.; TODROSB, S.; LAKSHMIC, D.; WHITCOMBEC, M. J.; CHIANELLAC, I.; FERRONIB, M.; PILETSKYC, S. A.; TURNERC, A. P. F.; MARRAZZAA, G. *Quasi-monodimensional polyaniline nanostructures for enhanced molecularly imprinted polymer-based sensing*, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 2, p. 497-503, 2010.
- ¹³ BAKKER, E. *Electrochemical Sensors*, **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 12, p. 3285-3298, 2004.
- ¹⁴ GAN, T.; HU, S. *Electrochemical sensors based on graphene materials*, **Microchimica Acta**, v. 175, n. 1, p. 1-19, 2011.
- ¹⁵ JACOBS, C. B.; PEAIRS, M. J.; VENTON, B. J. *Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules*, **Analytica Chimica Acta**, v. 662, n. 2, p. 105-127, 2010.
- ¹⁶ MARTIN, C. S.; TEIXEIRA, M. F. S. *A novel Mn-containing conducting metallopolymer obtained by electropolymerization in aqueous solution of a tetranuclear oxo-bridged manganese complex*, **Dalton Transactions**, v. 40, p. 7133-7136, 2011.
- ¹⁷ PAVINATTO, F. J.; FERNANDES, E. G. R.; ALESSIO, P.; CONSTANTINO, C. J. L.; DE SAJA, J. A.; ZUCOLOTTA, V.; APETREI, C.; OLIVEIRA JR., O. N.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L. *Optimized architecture for Tyrosinase-containing Langmuir Blodgett films to detect pyrogallol*, **Journal of Materials Chemistry (Print)**, v. 21, n. 13, p. 4995-5003, 2011.
- ¹⁸ AOKI, P. H. B.; ALESSIO, P.; DE SAJA, J. A.; CONSTANTINO, C. J. L. *Incorporation of Ag nanoparticles into membrane mimetic systems composed by phospholipid layer-by-layer (LbL) films to achieve surface-enhanced Raman scattering as a in drug interaction studies*, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 1, p. 40-48, 2010.
- ¹⁹ ZANFOLIM, A. A.; VOLPATI, D.; OLIVATI, C. A.; JOB, A. E.; CONSTANTINO, C. J. L. *Structural and Electric-Optical Properties of Zinc Phthalocyanine Evaporated Thin Films:*

Temperature and Thickness Effect, **Journal of physical chemistry C**, v. 114, n. 28, p. 12290-12299, 2010.

²⁰ KLINK, M.; AKINYEYE, R.; SOMERSET, V.; SEKOTA, M.; BAKER, P.; IWUOHA, E. *Electrochemical and spectroscopic dynamics of nanostructured polynuclear sulphonic acid-doped poly(2, 5-dimethoxyaniline)*, **Materials Science Forum**, v. 657, p. 231-248, 2010.

²¹ FATIBELLO-FILHO, O.; DOCKAL, E. R.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; TEIXEIRA, M. F. S. *Electrochemical Modified Electrodes Based on Metal-Salen Complexes*. **Analytical Letters**, v. 40, n. 10, p. 1825-1852, 2007.

²² NEJO, A. A. *Metal(II) Schiff Base Complexes and the Insulin-mimetic Studies on the Oxovanadium(IV) Complexes*. Tese (Doutorado) – Department of Chemistry – University of Zululand, 2009.

²³ CANALI, L.; SHERRINGTON, D. C.; DELEUZE, H. *Synthesis of resins with pendently-bound chiral manganese–salen complexes and use as heterogeneous asymmetric alkene epoxidation catalysts*. **Reactive & Functional Polymers**, v. 40, n. 2, p. 155-168, 1999.

²⁴ DESHPANDE, S.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, E. P. *EPR and catalytic investigation of Cu(salen) complexes encapsulated in zeolites*. **Journal of Catalysis**, v. 188, p. 261-269, 1999.

²⁵ VOGT, A.; WOLOWIEC, S.; PRASAD, R. L.; GUPTA, A.; SKARZEWSKI, J. *Synthesis and characterization of nickel (II), copper (II), manganese (III) and iron (III) complexes with new chiral salen-type ligand {N,N'-bis (3,5-di-tert-butylsalicylidene)- (1R,3S)- 1,3-diamine-1,2,2-trimethylcyclopentane}*, **Polyhedron**, v. 17, n. 8, p. 1231-1240, 1998.

²⁶ LU, X. H.; XIA, Q. H.; ZHAN, H. J.; YUAN, H. X.; YE, C. P.; SU, K. X.; XU, G. *Synthesis, characterization and catalytic property of tetradentate Schiff-base complexes for the epoxidation of styrene*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 250, n. 1, p. 62-69, 2006.

²⁷ SZLYK, E.; BINIAK, S.; LARSEN, E. *Electrochemical and electrocatalytic studies of the N,N'-(1R, 2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(salicylideneiminato)cobalt(II) complex*. **Journal Solid State Electrochemical**, v. 5, n. 3, p. 221-226, 2001.

²⁸ AZZEM, M. A.; MOHAMED, Z. F.; FAHMY, H. M. *Electrocatalytic reduction of some imino compounds on a glassy carbon electrode electrochemically modified with a new*

copper-salen complex. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 399, n. 1, p. 121-125, 1995.

²⁹ COZZI, P. G. *Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: Practical aspects*. **Chemical Society Reviews**, v. 33, n. 7, p. 410-421, 2004.

³⁰ RÄISÄNEN, M. *Schiff Base Complexes and their Assemblies on Surfaces*. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Science University of Helsinki – Finland, 2007.

³¹ BAUERLE, P. *Intrinsically conducting polymers – quo vadis?*, **Advanced Materials**, v. 5, n. 12, p. 879-886, 1993.

³² PAULA, G. F.; NETTO, G. I.; MATTOSO, L. H. C. *Physical and Chemical Characterization of Poly(hexamethylene biguanide) Hydrochloride*. **Polymers**, v. 3, n. 2, p. 928-941, 2011.

³³ SCHULTZE, J. W.; MORGENSTERN, T.; SCHATTKA, D.; WINKELS, S. *Microstructuring of conducting polymer*, **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 12, p. 1847-1864, 1999.

³⁴ RONCALI, J. *Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, functionalization and applications*, **Chemical Reviews**, v. 92, n. 4, p. 711-738, 1992.

³⁵ MIYASAKA, H.; IEDA, H.; MATSUMOTO, M.; SUGIURA, K.; YAMASHITA, M. *Structure and Magnetic Properties of the Two-Dimensional Ferrimagnet(NEt₄)[{Mn(salen)}₂Fe(CN)₆]: Investigation of Magnetic Anisotropy on a Single Crystal*. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 3509-3515, 2003.

³⁶ SANO, T.; NISHIO, Y.; HAMADA, Y.; TAKAHASHI, H.; USUKI, T.; SHIBATA, K. *Design of Conjugated Molecular Materials for Optoelectronics*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 157-161, 2000.

³⁷ BAILES, R. H.; CALVIN, M. *The Oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 8, p. 1886-1893, 1947.

³⁸ ZHANG, W.; LEE, N. H.; JACOBSEN, E. N. *Nonstereospecific Mechanisms in Asymmetric Addition to Alkenes Result in Enantiodifferentiation after the First Irreversible Step*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 1, p. 425-426, 1994.

-
- ³⁹ LEUNG, A. C. W.; MACLACHLAN, M. J. *Schiff Base Complexes in Macromolecule. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 17, n. 1, p. 57-89, 2007.
- ⁴⁰ KINGSBOROUGH, R. P.; SWAGER, T. M. *Electroactivity enhancement by redox matching in cobalt salen-based conducting polymers. Advanced Materials*, v. 10, n. 14, p. 1100-1104, 1998.
- ⁴¹ KINGSBOROUGH, R. P.; SWAGER, T. M. *Polythiophene Hybrids of Transition-Metal Bis(salicylidene)s: Correlation Between Structure and Electronic Properties. Journal of the American Chemical Society*, v. 121, n. 38, p. 8825-8834, 1999.
- ⁴² KINGSBOROUGH, R. P.; SWAGER, T. M. *Electrocatalytic Conducting Polymers: Oxygen Reduction by a Polythiophene-Cobalt Salen Hybrid. Chemistry of Materials*, v. 12, n. 4, p. 872-874, 2000.
- ⁴³ REDDINGER, J. L.; REYNOLDS, J. R. *Electroactive, π -conjugated polymers based on transition metal-containing thiophenes. Synthetic Metals*, v. 84, n. 1, p. 225-226, 1997.
- ⁴⁴ VOITURIEZ, A.; MELLAH, M.; SCHULZ, E. *Design and electropolymerization of new chiral thiophene-salen complexes. Synthetic Metals*, v. 156, n. 2, p. 166-175, 2006.
- ⁴⁵ MCCULLOUGH, R. D. *The chemistry of conducting polythiophenes, Advanced Materials*, v. 10, n. 2, p. 93-116, 1998.
- ⁴⁶ KAERIYAMA, K. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nawa (ed.), Vol. 2, **John Wiley and Sons Ltda.**, New York, Cap. 7, 1997.
- ⁴⁷ MEISEL, S. L.; JOHNSON, G. C.; HARTOUCH, H. D. *Polymerization of thiophene and alkylthiophenes. Journal American Chemical Society*, v. 72, n. 5, p. 1910-1912, 1950.
- ⁴⁸ MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. *Síntese de polímeros condutores em matrizes hospedeiras solitárias, Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.
- ⁴⁹ GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. *Polyaniline: A historical survey, Synthetic Metals*, v. 36, n. 2, p. 139-182, 1990.

-
- ⁵⁰ MICARONI, L.; DINI, D.; DECKER, F.; PAOLI, M. *Photoelectrochemical response and photoconductivity of poly(3-methylthiophene)*. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 5, p. 753-761, 1998.
- ⁵¹ RIBEIRO, A. S.; DIRNEI, A. M.; SANTOS FILHO, P. F.; PAOLI, M. A. *Solid State Electrochromic Device Based on Two Poly(thiophene) Derivatives*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, n. 2, p. 243-248, 2004.
- ⁵² TOURILLON, G.; GARNIER, F. *New electrochemically generated organic conducting polymers*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 135, n. 1, p. 173-178, 1982.
- ⁵³ HOTTA, S.; HOSAKA, T.; SHIMOTSUMA, W. *Electrochemical preparation of a poly(3-methylthienylene) film*, **Synthetic metals**, v. 6, n. 4, p. 317-318, 1983.
- ⁵⁴ SATO, M.; TANAKA, S.; KAERIYAMA, K. *Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene)*, **Synthetic Metals**, v. 14, n. 4, p. 279-288, 1986.
- ⁵⁵ CASALBORE-MICELI, G.; CAMAIONI, N.; GALLAZZI, M. C.; ALBERTIN, L.; FICHERA, A. M.; GERI, A.; GIROTTO, E. M. *Photoelectrical properties in poly(alkyl/alkoxy-terthiophenes): dependence on the alkyl-chain length*, **Synthetic Metals**, v. 125, n. 3, p. 307-311, 2001.
- ⁵⁶ IKENOUE, Y.; SAIDA, Y.; MASA-AKI KIRA, TOMOZAWA, H.; YASHIMA, H.; KOBAYASHI, M. *A facile preparation of a self-doped conducting polymer*, **Journal of the Chemical Society Chemical Communications**, v. 1990, n. 23, p. 1694-1695, 1990.
- ⁵⁷ HAVINGA, E. E.; HORSSSEN, L. W.; HOEVE, W.; WYNBERG, H.; MEIJER, E. W. *Self-doped water-soluble conducting polymers*, **Polymer Bulletin**, v. 18, n. 3, p. 277-281, 1987.
- ⁵⁸ STÉPHAN, O.; SCHOTTLAND, P.; LE GALL, P. Y.; CHEVROT, C.; CARRIER, M. *Electrochemical behaviour of 3,4-ethylenedioxythiophene functionalized by a sulphonate group. Application to the preparation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) having permanent cation-exchange properties*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 443, n. 2, p. 217-226, 1998.
- ⁵⁹ BLOMQUIST, M.; LINDFORS, T.; VÄHÄSALO, L.; PIVRIKAS, A.; IVASKA, A. *Electropolymerization and characterization of poly(N-methylaniline) and poly(Nbutylaniline) in mixtures of aqueous and organic solvents*. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 7, p. 549-557, 2006.

-
- ⁶⁰ RANDRIAMAHAZAKA, H.; NOËL, V.; GUILLEREZ, S.; CHEVROT, C. *Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585, n. 2, p. 157-166, 2005.
- ⁶¹ TREVIN, S.; BEDIQUI, F.; VILLEGAS, M. G. G.; BIED-CHARRETON, C. *Electropolymerized nickel macrocyclic complex-based films: design and electrocatalytic application*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 6, p. 923-928, 1997.
- ⁶² HELEN, C.; HECTOR, D. A. *Redox Conduction in Electropolymerized Films of Transition-Metal Complexes of Os, Ru, Fe, and Co*. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 736-741, 1990.
- ⁶³ DE OLIVEIRA, R. F.; DE MORAES, M. L.; OLIVEIRA, O. N.; FERREIRA, M. *Exploiting Cascade Reactions in Bienzyme Layer-by-Layer Films*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 39, p. 19136-19140, 2011.
- ⁶⁴ SALMAZO, L. O. *Influência da adição de nanopartículas paramagnéticas de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ nas propriedades estruturais e dielétricas de filmes de borracha natural: preparação e caracterização*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Presidente Prudente/SP, 2011.
- ⁶⁵ BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. New York, Oxford University Press Inc., 1996.
- ⁶⁶ PIETRANGELO, A.; BODEN, B. N.; MACLACHLAN, M. J.; WOLF, W. O. *Synthesis and Electrochemistry of New Thienyl-Schiff Base complexes*, **Canadian Journal of Chemistry**, v. 87, n.1, p. 314-320, 2009.
- ⁶⁷ DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. *Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode*, **Electrochimica Acta** v. 54, n. 19, p. 4552-4558, 2009.
- ⁶⁸ HE, J.; SU, Z. J.; YAN, B.; XIANG, L.; WANG, Y. H. *The effects of different side groups on the properties of polythiophene*, **Journal of Macromolecular Science Part A – Pure and Applied Chemistry**, v. 44, n. 9, p. 989-993, 2007.
- ⁶⁹ RIBEIRO, A. S.; NOGUEIRA, V. C.; SANTOS-FILHO, P. F.; PAOLI, M. A. *Electrochromic Properties of Poly{3-[12-(p-methoxyphenoxy)dodecyl]thiophene}*, **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 14, p. 2237-2242, 2004.

-
- ⁷⁰ DOWNARD, A. J.; PLETCHER, D. *The influence of water on the electrodeposition of polypyrrol in acetonitrila*, **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 206, n. , p. 139-, 1986.
- ⁷¹ DOWNARD, A. J.; PLETCHER, D. *A study of the conditions for the electrodeposition of polythiophene in acetonitrila*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 206, n. , p. 147-, 1986.
- ⁷² WANG, J. *ANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006.
- ⁷³ LUND, H.; BAIZER, M. M. *Organic Electrochemistry*, M. Greef (ed.), **Marcel Dekker Inc.**, New York, 1991.
- ⁷⁴ TOURILLON, G. *Handbbok of Conducting Polymers*, T. A. Skotheim (ed.), Vol. 1, **Marcel Dekker Inc.**, New York, 1986.
- ⁷⁵ TOURILLON, G.; GARNIER, F. *Structural effect on the electrochemical properties of polythiophene and derivatives*, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 161, n. 1, p. 51-58, 1984.
- ⁷⁶ YASSAR, A.; RONCALI, J.; GARNIER, F. *Conductivity and conjugation length in poly(3-methylthiophene) thin films*, **Macromolecules**, v. 22, n. 2, p. 804-809, 1989.
- ⁷⁷ MARQUE, P.; RONCALI, J.; GARNIER, F. *Electrolyte effect on the electrochemical properties of poly(3-methylthiophene) thin films*, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 218, n. 1, p. 107-118, 1987.
- ⁷⁸ GOLABI, S. M.; NOZAD, A. *Electrocatalytic oxidation of methanol on a nickel-porphyrin IX complex modified glassy carbon electrode in alkaline medium*, **Electroanalysis**, v. 16, n. 3, p. 199-209, 2004.
- ⁷⁹ L. P. ARDASHEVA, G. V. VOVK, L. G. PCHELOVA, G. A. SHAGISULTANOVA, *Anodic electrochemical polymerization of complexes [Ni(Salpn-1,3)] and [Cu(Salpn-1,3)]*, **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 77, n. 12, p. 1962-1966, 2004.
- ⁸⁰ DIAZ, A. F.; CASTILLO, J. I.; LOGAN, J. A.; WEN-YAUNG LEE, *Electrochemistry of conducting polypyrrole films*, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 129, n. 1, p. 115-132, 1981.

-
- ⁸¹ SÖDERHOLM, S. *The electrical and magnetic properties of TMDBF -BF₄, -ClO₄, -AsF₆ and -PF₆, the cation radical salts of tetramethoxydibenzofuran*, **Synthetic Metals**, v. 20, n. , p. 15-, 1987.
- ⁸² BADAWEY, W. A.; ISMAIL, K. M.; KHALIFA, Z. M. *Conducting poly(N-(1-Naphthyl) ethylene-diamine dihydrochloride) electropolymerization, characterization and electroanalytical applications*, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 5, p. 593-604, 2007.
- ⁸³ WEI, Y.; SUN, Y.; TANG, X. *Autoacceleration and kinetics of electrochemical polymerization of aniline*, **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 12, p. 4878-4881, 1989.
- ⁸⁴ TOURILLON, G.; GARNIER, F. *Effect of dopant on the physicochemical and electrical properties of organic conducting polymers*, **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 13, p. 2289-2292, 1983.
- ⁸⁵ KANETO, K.; KOHNO, Y.; YOSHINO, K.; INUISHI, Y. *Electrochemical preparation of a metallic polythiophene film*, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 382-383, 1983.
- ⁸⁶ HOTTA, S.; HOSAKA, T.; SHIMOTSUMA, W. *Electrochemical preparation of a poly(3-methylthienylene) film*, **Synthetic Metals**, v. 6, n. 4, p. 317-318, 1983.
- ⁸⁷ ZOTTI, G.; CATTARIN, S.; COMISSO, N. *Electrodeposition of polythiophene, polypyrrole and polyaniline by the cyclic potential sweep method*, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 235, n. 1, p. 259-273, 1987.
- ⁸⁸ INZELT, G. *Conducting Polymers: A new era in electrochemistry*, Springer, New York, 2008.
- ⁸⁹ KOMURA, T.; YOKONO, Y.; YAMAGUCHI, T.; TAKAHASHI, K. *Current enhancing effect of poly[1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl)pyridinium] films on the electrode reaction of anthraquinonedisulfonate*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 478, n. 1, p. 9-16, 1999.
- ⁹⁰ KERVINEN, K.; KORPI, H.; MESU, J. G.; SOULIMANI, F.; REPO, T.; RIEGER, B.; LESKELÄ, M.; WECKHUYSEN, B. M. *Mechanistic Insights into the Oxidation of Veratryl Alcohol with Co(salen) and Oxygen in Aqueous Media: An in-situ Spectroscopic Study*, **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 13, p. 2561-2599, 2005.

-
- ⁹¹ ISMAIL, K. M.; KHALIFA, Z. M.; AZZEM, M. A.; BADAWY, W. A. *Electrochemical preparation and characterization of poly(1-amino-9,10-anthraquinone) films*, **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 12, p. 1867-1873, 2002.
- ⁹² GENIES, E. M.; LAPKOWSKI, M. *Polyaniline films. Electrochemical redox mechanisms*, **Synthetic Metals**, v. 24, n. 1, p. 61-68, 1988.
- ⁹³ BADAWY, W. A.; ISMAIL, K. M.; MEDANY, S. S. *Optimization of the electropolymerization of 1-amino-9,10-anthraquinone conducting films from aqueous media*, **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 28, p. 6353-6360, 2006.
- ⁹⁴ SARAC, A. S.; ATES, M.; ALTU, E.; PARLAK, R. *Electrolyte and solvent effects of electrocoated polycarbazole thin films on carbon fiber microelectrodes*, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 8, p. 889-898, 2006.
- ⁹⁵ BERAN, J. A.; KEVAN, L. *Semiempirical calculation of molecular polarizabilities and diamagnetic susceptibilities of fluorocarbons, substituted fluorocarbons, ethers, esters, ketones, and aldehydes*, **Journal of Physical Chemistry**, v. 73, n. 11, p. 3860-3866, 1969.
- ⁹⁶ SALOM, C.; HERNÁNDEZ-FUENTES, I. *Temperature dependence of poly(phenylsiloxane) dipole moment*, **European Polymer Journal**, v. 25, n. 2, p. 203-206, 1989.
- ⁹⁷ OTERO, T. F.; ROMERO, M. C. *Conformational energy from the oxidation kinetics of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films*, **Polymer International**, v. 59, n. 3, p. 329-336, 2010.
- ⁹⁸ CAMAGGI, C. M.; DE LUCA, G.; TUNDO, A. *Substituent effects in homolytic substitution reactions: phenylation of some 2-substituted thiophenes*, **Journal Chemistry Society Perkin Transactions II**, v. 4, n. , p. 412-, 1972.
- ⁹⁹ WALTMAN, R. J.; BARGON, J. *Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: an indo/cndo study of the reactive sites of oligomeric radical cations*, **Tetrahedron**, v. 40, n. 20, p. 3963-3970, 1984.
- ¹⁰⁰ TEIXEIRA, M. F. S.; DADAMOS, T. R. L. *An electrochemical sensor for dipyrone determination based on nickel-salen film modified electrode*, **Procedia Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 297-300, 2009.
- ¹⁰¹ IZUTSU, K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2002.

-
- ¹⁰² TEIXEIRA, M. F. S.; CINCOTTO, F. H.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. *Electrochemical investigation of the dimeric oxo-bridged ruthenium complex in aqueous solution and its incorporation within a cation-exchange polymeric film on the electrode surface for electrocatalytic activity of hydrogen peroxide oxidation.* **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 19, p. 6804-6811, 2011.
- ¹⁰³ RAYMUNDO-PEREIRA, P. A.; MARTIN, C. S.; BERGAMINI, M. F.; BOCCHI, N.; TEIXEIRA, M. F. S. *Electrochemical evaluation of the a carbon-paste electrode modified with spinel manganese(IV) oxide under flow conditions for amperometric determination of lithium.* **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 5, p. 2552-2558, 2011.
- ¹⁰⁴ RODYAGINA, T. YU.; GAMANKOV, P. V.; DMITRIEVA, E. A.; CHEPURNAYA, I. A.; VASILEVA, S. V.; TIMONOV, A. M. *Structuring Redox Polymers Poly[M(Schiff)] (M = Ni, Pd; Schiff = Schiff Bases) on a Molecular Level: Methods and Results of an Investigation,* **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 41, n. 10, p. 1101-1110, 2005.
- ¹⁰⁵ POURNAGHI-AZAR, M. H.; SABZI, R. E. *Electrocatalytic Oxidation of Sulfite on a Cobalt Pentacyanonitrosylferrate Film Modified Glassy Carbon Electrode,* **Electroanalysis**, v. 16, n. 10, p. 860-865, 2004.
- ¹⁰⁶ TEIXEIRA, M. F. S.; MARCOLINO-JÚNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O.; DOCKAL, E. R.; BERGAMINI, M. F. *An Electrochemical Sensor for L-Dopa based Oxovanadium-Salen Thin Film Electrode Applied Flow Injection System.* **Sensors and Actuators. B, Chemical**, v. 122, n. 2, p. 549-555, 2007.
- ¹⁰⁷ YE, D.; LUO, L.; DING, Y.; CHEN, Q.; LIU, X. *A novel nitrite sensor based on graphene/polypyrrole/chitosan nanocomposite modified glassy carbon electrode,* **Analyst**, v. 136, n. 21, p. 4563-4569, 2011.
- ¹⁰⁸ BERGAMINI, M. F.; TEIXEIRA, M. F. S.; DOCKAL, E. R.; BOCCHI, N.; CAVALHEIRO, E. T. G. *Evaluation of Different Voltammetric Techniques in the Determination of Amoxicillin Using a Carbon Paste Electrode Modified with [N,N-ethylenebis(salicylideneaminato)] oxovanadium(IV).* **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 5, p. E94-E98, 2006.
- ¹⁰⁹ TEIXEIRA, M. F. S.; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, E. T. G. *Sensor for Cysteine Based on Oxovanadium(IV) Complex of Salen Modified Carbon Paste Electrode.* **Sensors and Actuators. B, Chemical**, v. 106, n. 2, p. 619-625, 2005.
- ¹¹⁰ WU, X.; LI, V.; GRIINDIG, B.; YU, N.; RENNEBERG, R. *A Novel Iron-Porphyrin-Derived Oxygen Sensor Working Near 0 V (vs. Ag/AgCl) in Neutral Solution,* **Electroanalysis**, v. 9, n. 16, p. 1288-1290, 1997.

¹¹¹ CAO, X.; WANG, N. *A novel non-enzymatic glucose sensor modified with Fe₂O₃ nanowire arrays*, **Analyst**, v. 136, n. 20, p. 4241-4246, 2011.

¹¹² GAO, R.; ZHENG, J.; ZHENG, X. *Direct electrochemistry of myoglobin in a layer-by-layer film on an ionic liquid modified electrode containing CeO₂ nanoparticles and hyaluronic acid*, **Microchimica Acta** v. 174, n. 3, p. 273-280, 2011.