

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E BIOLOGIA**

**CONSTRUÇÃO DE FILMES ULTRA FINOS DE  
BISMARCK BROWN R POR ELETROPOLIMERIZAÇÃO  
E SUA APLICAÇÃO**

**Fernando Henrique Cincotto**

Orientador: **Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira**

**Presidente Prudente**

**2012**

# **FERNANDO HENRIQUE CINCOTTO**

## **CONSTRUÇÃO DE FILMES ULTRA FINOS DE BISMARCK BROWN R POR ELETROPOLIMERIZAÇÃO E SUA APLICAÇÃO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Química, área de analítica 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 Doutor  
UNESP – Presidente Prudente  
Orientador

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Pires  
Professora Doutora  
UNESP – Presidente Prudente

Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Angelo  
Professor Doutor  
UNESP – Bauru

Presidente Prudente, 13 de abril de 2012

## *Dedicatória*

*Dedico este trabalho à Deus,  
Que me permite ultrapassar as barreiras  
e encontrar a fé, promovendo confiança  
e paciência de saber conduzir a vitória.*

*Dedico também a meus pais, Edson Fernando e Maria Helenice,  
que nos momentos mais difíceis me ajudaram com paciência,  
carinho e compreensão, demonstrando que a superação  
nos momentos difíceis vale a pena, por estarmos ao lado  
de quem realmente se importa com nosso sucesso.*

*Também ao meu irmão, Fábio,  
por ser mais uma pessoa que tenho certeza  
que sempre estará ao meu lado.*

*À minha namorada, Maria Gabriela,  
por sempre estar ao meu lado nos momentos em  
que mais precisei, se dedicando ao máximo, além  
de me ajudar na realização deste trabalho.*

*Em se tratando do Universo  
esqueça tudo que você aprendeu,  
esqueça a lei da física, química,  
esqueça qualquer lei natural,  
o Universo é superior a isso,  
ele tem suas próprias leis, e essas  
leis a humanidade ainda não conhece.*

*Cello Vieira*

## *Agradecimentos*

Ao **Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira** pela atenção que me deu quando entrei em contato pela primeira vez, por proporcionar a realização do mestrado, por toda a orientação, prontidão em ajudar e amizade por todos esses anos.

Ao **Prof. Dr. José Alberto Giacometti** pela atenção e colaboração neste trabalho, cedendo seu laboratório de pesquisa para utilização de equipamentos de medidas ópticas.

Ao **Prof. Dr. Sérgio Antonio Marques de Lima** pela colaboração com o trabalho sendo banca de meu exame geral de qualificação.

Ao **Me. Flávio Makoto Shimizu** pela contribuição em conhecimentos e na ajuda no desenvolvimento deste trabalho. Por ceder medidas de microscopia de força atômica e outras medidas ópticas, além da ajuda no tratamento de dados deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Homero Marques Gomes** pelo ensinamento ao longo dos anos, desde a graduação e em todo mestrado. Pela amizade e por sempre estar disposto a ajudar.

Ao **Prof. Dr. Eduardo René Perez Gonzáles** pelos ensinamentos, amizade e pela compreensão e disposição em ajudar.

Aos **Professores do Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP Presidente Prudente** pelos ensinamentos e apoio.

Aos **Professores do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE) da UNESP São José do Rio Preto** pelos ensinamentos e apoio.

Aos amigos **Bruno César Prior Rocha** e **Vitor Cid Ferrizzi** pela sólida amizade e pela hospedagem em São José do Rio Preto durante as estadias na cidade.

Ao amigo **Diego Noé David Parra** pela amizade ao longo dos anos e fiel companheiro em todos os momentos.

Aos colegas do **Grupo de Pesquisa de Eletroanalítica e Sensores (GPES)** pela amizade, desenvolvimento e discussão de trabalhos de pesquisa.

A todos integrantes de minha eterna **República Butantan** pela amizade e moradia por todos os anos de minha graduação e realização de mestrado: Everton (toiço), Ricardo Tanaka (Birigui), Ademar, Diogo, Moller, Allan, Lucas (bolinha).

E a todos os **amigos** que conheci na Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) UNESP – Presidente Prudente.

Obrigado a todos!

# SUMÁRIO

---

<b>1.</b>	<b>Introdução</b>	<b>14</b>
<b>1.1</b>	<b>História dos Polímeros Condutores</b>	<b>14</b>
<b>1.2</b>	<b>Eletropolimerização</b>	<b>16</b>
<b>1.3</b>	<b>Polímero Azo</b>	<b>18</b>
<b>2.</b>	<b>Objetivos</b>	<b>20</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b>	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	<b>20</b>
<b>3.</b>	<b>Justificativa</b>	<b>21</b>
<b>4.</b>	<b>Material e Métodos</b>	<b>21</b>
<b>4.1</b>	<b>Material e Equipamentos</b>	<b>21</b>
<b>4.2</b>	<b>Métodos</b>	<b>22</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Preparo das Soluções</b>	<b>22</b>
<b>4.2.1.1</b>	<b>Solução do monômero Bismarck Brown R (BBR)</b>	<b>22</b>
<b>4.2.1.2</b>	<b>Solução Tampão Universal</b>	<b>22</b>
<b>4.2.1.3</b>	<b>Solução de metais</b>	<b>23</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Limpeza de substratos e vidrarias utilizadas</b>	<b>23</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Eletropolimerização de Bismarck Brown R em ITO</b>	<b>23</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Caracterização do filme de poliBBR</b>	<b>24</b>
<b>5.</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>25</b>
<b>5.1</b>	<b>Avaliação da concentração do monômero de BBR na etapa de eletropolimerização</b>	<b>31</b>
<b>5.2</b>	<b>Estudo da concentração do HCl na etapa de eletropolimerização</b>	<b>36</b>
<b>5.3</b>	<b>Influência do número de ciclos na etapa de eletropolimerização</b>	<b>40</b>
<b>5.4</b>	<b>Influência da velocidade de varredura de potenciais durante a etapa de eletropolimerização</b>	<b>44</b>
<b>5.5</b>	<b>Estudo do efeito da temperatura</b>	<b>47</b>
<b>5.6</b>	<b>Estudo da morfologia do filme de poliBBR</b>	<b>53</b>
<b>5.7</b>	<b>Influência do pH sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de poliBBR</b>	<b>56</b>

---

---

<b>6.</b>	<b>Imobilização de íons metálicos (Cu(II) e Ni(II)) na matriz polimérica do poliBBR</b>	<b>57</b>
<b>7.</b>	<b>Conclusão</b>	<b>66</b>
<b>8.</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>68</b>

---



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Estrutura com ligações duplas alternadas e caminho de condução eletrônica do polipirrol.	<b>15</b>
<b>Figura 2.</b>	Aplicações conhecidas de polímeros condutores Fonte: Maia et al., 2000, adaptado por Ferreira, 2009.	<b>16</b>
<b>Figura 3.</b>	Formas conformacionais dos isômeros ( <i>trans</i> e <i>cis</i> ) do grupo azobenzeno.	<b>19</b>
<b>Figura 4.</b>	Monômero de Bismarck Brown R (BBR).	<b>21</b>
<b>Figura 5.</b>	Esquema de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos.	<b>24</b>
<b>Figura 6.</b>	Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 10 mmol L <sup>-1</sup> de BBR em HCl e etanol em eletrodo ITO (área de 1,0 cm <sup>2</sup> ) com velocidade de varredura de potenciais de 50 mV s <sup>-1</sup> .	<b>26</b>
<b>Figura 7.</b>	Mecanismo de eletropolimerização de Bismarck Brown R (BBR).	<b>27</b>
<b>Figura 8.</b>	Voltamograma cíclico do filme de poliBBR, tampão universal pH 2,0, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .	<b>28</b>
<b>Figura 9.</b>	Espectro de absorção do eletrodo ITO contendo o filme de poliBBR, (I) 333 e (II) 480 nm.	<b>29</b>
<b>Figura 10.</b>	Conformação <i>cis</i> do poliBBR.	<b>30</b>
<b>Figura 11.</b>	Conformação <i>trans</i> do poliBBR.	<b>30</b>
<b>Figura 12.</b>	Efeito da velocidade de varredura (5 a 300 mV s <sup>-1</sup> ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR (concentração de 1,0 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> ) sobre o eletrodo ITO em tampão universal (pH ≈ 2,0), a 25 °C.	<b>32</b>
<b>Figura 13.</b>	Efeito da velocidade de varredura (5 a 300 mV s <sup>-1</sup> ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR (concentração de 1,0 x 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> ) sobre o eletrodo ITO em tampão universal (pH ≈ 2,0), a 25 °C.	<b>33</b>
<b>Figura 14.</b>	Efeito da velocidade de varredura (5 a 300 mV s <sup>-1</sup> ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR (concentração de 1,0 x 10 <sup>-1</sup> mol L <sup>-1</sup> ) sobre o eletrodo ITO em tampão universal (pH ≈ 2,0), a 25 °C.	<b>34</b>
<b>Figura 15.</b>	Gráfico da dependência das correntes dos picos anódico e catódico (Figura 13) com a velocidade de varredura de potenciais para o poliBBR sobre o eletrodo ITO em tampão universal (pH ≈ 2,0), a 25 °C.	<b>35</b>

<b>Figura 16.</b>	Relação da dependência da concentração de HCl em relação a quantidade de material ativo (poliBBR) na superfície do eletrodo.	<b>37</b>
<b>Figura 17.</b>	Espectros de absorções na região do visível dos eletrodos contendo poliBBR eletropolimerizados em presença de diferentes concentrações de HCl durante a etapa de eletropolimerização.	<b>38</b>
<b>Figura 18.</b>	Relação da dependência da concentração de HCl em relação aos valores de absorbância máximo ( $\lambda \approx 500$ nm) obtidos para cada concentração estudada na etapa de eletropolimerização. $n = 3$ .	<b>39</b>
<b>Figura 19.</b>	Efeito da velocidade de varredura ( $5$ a $300$ $\text{mV s}^{-1}$ ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR sobre o eletrodo ITO em tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ), a $25$ °C. Figuras A, B, C, D e E referentes a cada número de ciclos aplicados na etapa de eletropolimerização (15, 30, 60, 90 e 105 ciclos voltamétricos), respectivamente.	<b>40</b>
<b>Figura 20.</b>	Quantidade de material ativo na superfície do eletrodo em relação ao número de ciclos durante a eletropolimerização ( $n = 3$ ).	<b>42</b>
<b>Figura 21.</b>	Espectros de absorções na região do visível dos eletrodos contendo poliBBR eletropolimerizados em diferentes números de ciclos durante a etapa de eletropolimerização.	<b>43</b>
<b>Figura 22.</b>	Efeito da velocidade de varredura ( $5$ a $300$ $\text{mV s}^{-1}$ ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR sobre o eletrodo ITO em tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ), a $25$ °C. Figuras A, B, C e D referentes a cada velocidade de varredura utilizada durante a etapa de eletropolimerização ( $10$ , $25$ , $50$ e $100$ $\text{mV s}^{-1}$ ), respectivamente.	<b>44</b>
<b>Figura 23.</b>	Espectros de absorção na região do visível do poliBBR eletropolimerizado em diferentes velocidades de varredura de potenciais durante a etapa de eletropolimerização.	<b>46</b>
<b>Figura 24.</b>	Efeito da velocidade de varredura ( $5$ a $300$ $\text{mV s}^{-1}$ ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR sobre o eletrodo ITO em tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ). (A, B, C, D) referentes às temperaturas estudadas ( $15$ , $20$ , $25$ e $35$ °C), respectivamente.	<b>48</b>
<b>Figura 25.</b>	Dependência do potencial de pico anódico de referente a cada temperatura estudada em função do logaritmo velocidade de varredura de potenciais.	<b>49</b>
<b>Figura 26.</b>	Relação entre o $\ln k_e$ e o inverso da temperatura ( $1/T$ ).	<b>50</b>
<b>Figura 27.</b>	Espectro de absorção na região do visível para cada eletrodo contendo o filme de poliBBR eletropolimerizado a diferentes temperaturas.	<b>52</b>

<b>Figura 28.</b>	Imagens AFM <i>in situ</i> (20 x 20 $\mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 30 ciclos de eletropolimerização.	<b>53</b>
<b>Figura 29.</b>	Imagens AFM <i>in situ</i> (20 x 20 $\mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 60 ciclos de eletropolimerização.	<b>53</b>
<b>Figura 30.</b>	Imagens AFM <i>in situ</i> (20 x 20 $\mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 90 ciclos de eletropolimerização.	<b>54</b>
<b>Figura 31.</b>	Imagens AFM <i>in situ</i> (5 x 5 $\mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 30 ciclos de eletropolimerização.	<b>54</b>
<b>Figura 32.</b>	Imagens AFM <i>in situ</i> (5 x 5 $\mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 60 ciclos de eletropolimerização.	<b>55</b>
<b>Figura 33.</b>	Imagens AFM <i>in situ</i> (5 x 5 $\mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 90 ciclos de eletropolimerização.	<b>55</b>
<b>Figura 34.</b>	Efeito do pH sobre a resposta do eletrodo de poliBBR em tampão universal.	<b>56</b>
<b>Figura 35.</b>	Espectros de absorção do ITO recoberto com poliBBR para os períodos de tempo em imersão em acetato de cobre.	<b>58</b>
<b>Figura 36.</b>	Relação dos potenciais de picos anódicos ( $E_{pa}$ ) com o tempo em horas de imersão do poliBBR em acetato de cobre ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ).	<b>59</b>
<b>Figura 37.</b>	Relação dos potenciais de picos anódicos ( $E_{pa}$ ) com o tempo em horas de imersão do poliBBR em acetato de cobre ( $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ).	<b>60</b>
<b>Figura 38.</b>	Porcentagem relativa a seletividade para cada eletrodo de poliBBR contendo o íon metálico incorporado ( $\lambda = 500 \text{ nm}$ ).	<b>61</b>
<b>Figura 39.</b>	Espectros de absorção do ITO recoberto com poliBBR para os períodos de tempo em imersão em acetato de níquel.	<b>62</b>
<b>Figura 40.</b>	Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo imerso por 24 horas em acetato de níquel $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .	<b>63</b>
<b>Figura 41.</b>	Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo imerso por 48 horas em acetato de níquel $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .	<b>63</b>
<b>Figura 42.</b>	Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo imerso por 72 horas em acetato de níquel $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .	<b>64</b>
<b>Figura 43.</b>	Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo imerso por 96 horas em acetato de níquel $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .	<b>64</b>

<b>Figura 44.</b>	Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo imerso por 120 horas em acetato de níquel $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .	<b>65</b>
<b>Figura 45.</b>	Relação dos potenciais de pico anódicos ( $E_{pa}$ ) com o tempo em horas de imersão do poliBBR em acetato de níquel (concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ).	<b>66</b>

## Resumo

A formação de filmes poliméricos contendo azobenzeno tem recebido atenção especial devido à sua aplicação em dispositivos fotônicos. Neste trabalho estudamos a eletropolimerização de Bismarck Brown R (4-3-(2,4-diamin-5-metilfenil)-4-metilfenildiazenil]diazenil-6-metilbenzeno-1,3-diamindiclorohidrato), filmes ultra-finos sobre substratos de ITO. Foi realizado o estudo do comportamento do filme polimérico variando-se parâmetros durante a etapa de eletropolimerização para a otimização do poliBBR, visando o desenvolvimento de eletrodos modificados para serem utilizados como sensores químicos. O uso da técnica eletroquímica na preparação de filmes poliméricos tem diversas vantagens, tais como a formação do filme diretamente sobre diferentes substratos, controle de espessura do filme, alta reprodutibilidade, geração de polímeros dopados e possibilidade de imobilização de espécies durante a fase de polimerização. Os filmes ultra-finos depositados nos substratos condutores por eletropolimerização foram caracterizados eletroquimicamente (voltametria cíclica e pulso diferencial), espectroscopia de ultravioleta-visível e microscopia de força atômica (AFM). O trabalho se destaca por possuir pouco ou nenhum relato na literatura sobre os dados obtidos dos estudos eletroquímicos e ópticos do comportamento do polímero de Bismarck Brown R. Foram obtidos dados interessantes no comportamento óptico no estudo da imobilização de íons metálicos na estrutura polimérica do BBR, destacando-se as diferentes geometrias e conformações (*cis* e *trans*) investigadas no trabalho.

**Palavras-Chaves:** Eletropolimerização, Bismarck Brown R, Filme Ultra-fino.

## Abstract

The formation of azobenzene containing polymeric films have been special attention due to its application in photonic devices. In this work we studied the electropolymerization of Bismarck Brown R (4-3-(2,4-diamin-5-methylphenyl)-4-methylphenyldiazenyl]diazenyl-6-methylbenzene-1,3-diamindiclorohidrato), ultra thin films on substrates of ITO. Was carried out study the behavior of the polymer film varying the parameters during the step for the electropolymerization polyBBR optimization, in order to develop modified electrodes to be used as chemical sensors. The use of electrochemical technique for preparing polymer films have several advantages, such as film formation directly on different substrates, film thickness control, high reproducibility, generating doped polymers and possible immobilization of species during the polymerization. The ultra-thin films deposited in conductive substrates were characterized electrochemically (cyclic voltammetry and differential pulse), UV-Vis spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). The work stands out due to little or no reports in the literature on data obtained from studies of the electrochemical and optical behavior of polymer Bismarck Brown R. We obtained interesting data on optical behavior in the study immobilization of metal ion in the polymeric structure of the BBR, highlighting the different geometries and conformations (*cis* and *trans*) investigated in the work.

**Key-words:** electropolymerization, Bismarck Brown R, ultra-thin film.

## 1. Introdução

### 1.1 História dos Polímeros Condutores

Os polímeros eram tidos como isolantes térmicos e elétricos no início de seus estudos. Entretanto, desde 1979, o desenvolvimento nos estudos de polímeros orgânicos com caráter condutor [(Kanazawa *et al.* 1979)] tem atraído atenção de inúmeros pesquisadores pelo simples interesse de conhecer suas propriedades elétricas mais profundamente ou para aplicações tecnológicas [(Ertel *et al.* 1990)].

O desenvolvimento do campo de polímeros condutores tem sofrido uma rápida aceleração [(Macdiarmid *et al.* 1994)]. O caráter primordial para que um polímero seja condutor de eletricidade é que sua cadeia polimérica possua um sistema  $\pi$  conjugado e que os elétrons  $\pi$  possam ser facilmente removidos e/ou adicionados do sistema. Esses estudos mostraram-se com muitas propriedades promissoras, como uma boa estabilidade [(Sherman *et al.* 1994); (Li *et al.* 2001); (Petitjean *et al.* 1995); (Cataldo 1996)], condutividade moderadamente alta quando as cadeias poliméricas contêm íons adequados [(Wei *et al.* 1989); (Naoi *et al.* 1995)] e alta eficiência em separação de gases [(Anderson *et al.* 1991); (Kuwabata *et al.* 1994)]. A sobreposição de orbitais pz resulta em bandas de valência  $\pi$  e bandas de condução  $\pi^*$ , com um pequeno *gap* de energia entre elas proporcionando ao polímero propriedade semicondutora [(Pron *et al.* 2002); (Gazotti *et al.* 2000); (Bredas *et al.* 1985); (Zarbin *et al.* 1999); (do Nascimento *et al.* 2002); (Engert *et al.* 1994)]. Além disso, os polímeros proporcionam potenciais aplicações em baterias recarregáveis, eletrocatalisadores, materiais antiestáticos e anticorrosivos e sensores eletroquímicos [(Wang *et al.* 2000); (Karakisla *et al.* 1997); (Tang *et al.* 1996); (Duran *et al.* 1992); (Karakisla *et al.* 2000); (Lee *et al.* 1992); (Chiu *et al.* 1992); (Ouyang *et al.* 1997); (Wainright *et al.* 1995); (Kathirgamanathan *et al.* 1994)].

Uma de suas principais características é a mudança de propriedades (ópticas e condutividade elétrica) em função do seu estado de oxidação [(Lamber *et al.* 1990)]. Os polímeros condutores são caracterizados por uma estrutura polimérica de elétrons  $\pi$  conjugados, com a capacidade de suportar um defeito de carga eletrônica deslocalizada. Esse defeito de carga pode ser introduzido pela remoção (oxidação) ou adição (redução) de elétrons. A Figura 1 ilustra a inserção de um elétron e caminho de condução eletrônica na estrutura do polipirrol.

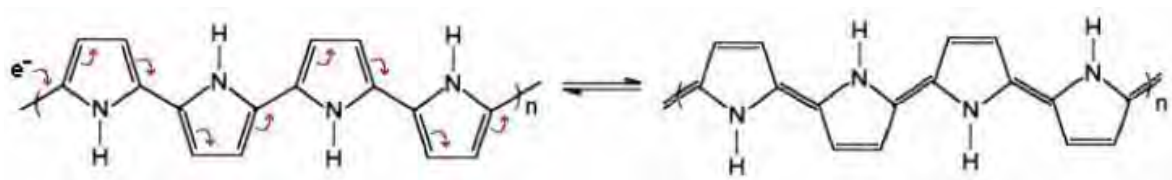


Figura 1. Estrutura com ligações duplas alternadas e caminho de condução eletrônica do polipirrol.

A dopagem é o processo causador da deslocalização da ligação dupla conjugada e a eletroneutralidade da cadeia polimérica pela adição de contra-íons. Este processo é o responsável pela característica condutora do polímero [(Chang *et al.* 1993); (Rao *et al.* 1993)] tendo uma forte influência sobre as propriedades ópticas e eletrônicas do polímero. O nível de dopagem está relacionado com os elétrons  $\pi$  das cadeias poliméricas; quanto mais facilmente estes elétrons puderem ser adicionados ou removidos da cadeia, mais propenso à dopagem é o polímero. A dopagem pode ser de origem química, utilizando agentes oxidantes ou redutores para formar complexos poliméricos, ou de origem eletroquímica, onde o polímero neutro é submetido a potenciais de oxidação ou redução. Durante os processos de varreduras de potenciais as características do dopante influenciam a estabilidade e condutividade de polímeros condutores [(Gurunathan *et al.* 1999)].



No campo de aplicações tecnológicas, os polímeros condutores têm recebido grande destaque no desenvolvimento de sensores químicos, displays e dispositivos eletrônicos (Figura 2) [(Cihaner *et al.* 2009)].

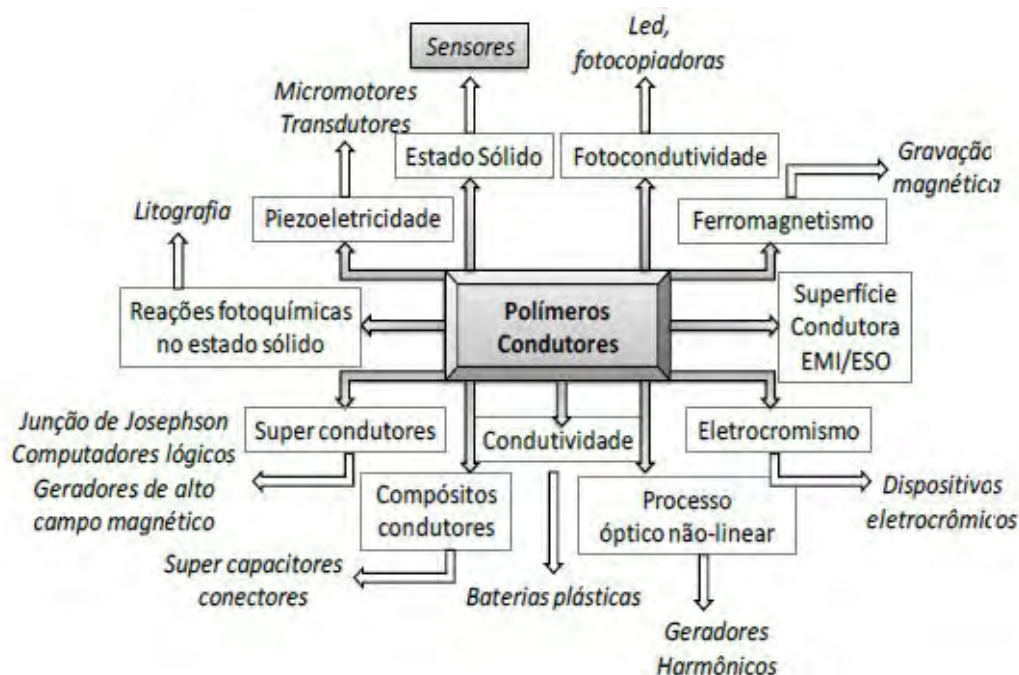


Figura 2. Aplicações conhecidas de polímeros condutores Fonte: Maia et al., 2000, adaptado por Ferreira, 2009.

## 1.2 Eletropolimerização

A eletroquímica tem sido promissora para síntese de filmes poliméricos. Estes filmes são formados através de uma técnica denominada eletropolimerização [(Gondran *et al.* 2010)]. Esta técnica é simples e eficiente para síntese de polímeros orgânicos e inorgânicos. A eletropolimerização é realizada em uma célula eletroquímica de configuração padrão de três eletrodos (eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e contra-eletrodo) contendo solução eletrolítica do monômero, a cada ciclo voltamétrico aplicado ocorre a deposição e, conseqüentemente, o crescimento do filme polimérico na superfície do eletrodo de trabalho [(Piro *et al.* 2001); (Stankovic *et al.* 1997); (Schuhmann *et al.* 1997)]. A formação do polímero depende do potencial ou corrente aplicada, podendo ser

potenciostática quando o potencial aplicado é constante, ou galvanostática quando a corrente aplicada é constante [(Imisides *et al.* 1991)]. A principal diferença entre a eletropolimerização potenciostática e galvanostática é que na segunda a velocidade de formação do polímero é constante apenas se este não apresentar mudanças na condutividade elétrica da superfície, enquanto na potenciostática a velocidade de polimerização é constante mesmo se o potencial sofrer pequenas variações [(Imisides *et al.* 1991)].

Com o uso da técnica de voltametria cíclica, aplicação de potenciais entre os eletrodos de trabalho e referência, ocorre a polimerização denominada potenciodinâmica. Através deste estudo é possível obter informações tais como mecanismo de formação do filme e sua cinética, além de determinar características morfológicas do filme avaliando parâmetros como velocidade de varredura, faixa de potencial aplicado e número de ciclos [(Sousa *et al.* 2000)]. A solução eletrolítica utilizada para solubilização do monômero deve ser cuidadosamente escolhida, pois a dopagem do polímero formado o caracteriza como polímero condutor, além disso, mantém a condutividade elétrica na solução [(Latonen *et al.* 2002)].

No mecanismo de eletropolimerização são formados cátion-radicais do monômero, que são acoplados aos pares. A partir desta etapa, ao oligômero formado são acoplados outros cátions-radicais dando origem ao polímero. As condições durante o processo de eletropolimerização tais como natureza do meio eletrolítico, temperatura, pH, concentração do monômero, além da estabilidade do cátion-radical formado, são fatores que determinam as diferentes propriedades físico-químicas do filme polimérico [(Maia *et al.* 2000); (Tan *et al.* 1991); (Kiani *et al.* 1992); (Skotheim *et al.* 1986); (Tan *et al.* 1991)].

Os polímeros sintetizados eletroquimicamente, por eletropolimerização *in situ*, podem ser obtidos por reações anódicas ou catódicas no eletrodo de trabalho, sendo a primeira a mais utilizada ocasionando o recobrimento do eletrodo pelo polímero sintetizado

[(Sousa *et al.* 2000); (Dufresne *et al.* 2008)]. A vantagem dos filmes poliméricos obtidos eletroquimicamente é que os parâmetros de síntese podem ser controlados permitindo que a espessura do filme seja obtida conforme desejada [(Gervaldo *et al.* 2010); (Baur *et al.* 2010)].

Na polimerização eletroquímica o monômero mais utilizado é o tiofeno e seus derivados, devido às propriedades semicondutoras apresentadas pelo polímero que são importantes na fabricação de dispositivos eletrônicos [(Natali *et al.* 2005)]. Outro monômero passível de sofrer eletropolimerização anódica é a anilina; de maneira similar ao tiofeno, o nitrogênio presente nas polianilinas possuem propriedades semicondutoras e, por este motivo, são utilizados como membrana de transporte de cargas em células-combustíveis [(Kravets *et al.* 2008)]. O que confere esta propriedade às anilinas é o átomo de nitrogênio por possuir diferentes capacidades de transporte de carga pelo polímero, além de conferir a possibilidade de dopagem ao coordenar um íon metálico [(Dufresne *et al.* 2008)].

### **1.3 Polímero Azo**

Conforme descrito anteriormente, o processo de dopagem dos polímeros contendo o grupo azo pode auxiliar no aumento da condutividade do filme polimérico e pode ser obtido por diferentes técnicas. Em polímeros azo-condutores a dispersão aleatória ou a agregação de íons dopantes na cadeia polimérica resulta em bandas eletrônicas desocupadas causando o aumento da condutividade [(Pron *et al.* 2002); (Zarbin *et al.* 1999)]. Em geral, os materiais mais utilizados para a fabricação de dispositivos eletrônicos são aqueles que contêm o grupo azobenzênico. Unidades de azobenzenos podem ser combinadas à cadeia polimérica e resultam em comportamentos espectroeletroquímico e eletroquímico interessantes [(Cihaner *et al.* 2009)].

Uma das características do grupo azobenzeno e seus derivados é a de possuir duas conformações moleculares com energias distintas, as formas *trans* e *cis*, como ilustradas na Figura 3. A forma *trans* é termodinamicamente mais estável, sendo, portanto a forma predominantemente adotada pelos cromóforos à temperatura e luz ambiente. Contudo, se uma luz com comprimento de onda adequado é usada, o equilíbrio é alterado e um número maior de isômeros *cis* é observado. Esses isômeros *cis* são estáveis a baixas temperaturas e no escuro, mas tendem a reverter à forma *trans* seguindo uma cinética de primeira ordem. Este processo é denominado fotoisomerização dos cromóforos de azobenzeno.

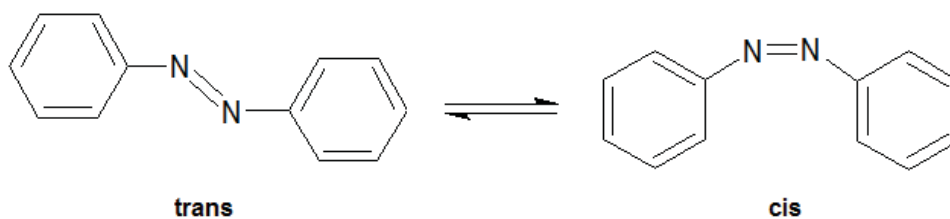


Figura 3. Formas conformacionais dos isômeros (*trans* e *cis*) do grupo azobenzeno.

Pesquisadores [(Wei *et al.* 1998); (Koketsu *et al.* 1993)] realizaram estudos de 2-piridilamina, 3-piridilamina e 4-piridilamina exibindo alto potencial de oxidação, 1,32, 1,7 e 1,3 V vs. Ag/AgCl em meio ácido/neutro, respectivamente, apresentando resultados promissores para sensores químicos.

Em estudos com diaminas aromáticas (Alagesan *et al.* 1997), foi verificado que estas podem ser oxidadas aplicando-se potenciais com a formação de cátion radicais como mediadores no processo de transferência de elétrons para o crescimento da cadeia polimérica, considerando que o potencial aplicado tem que ser suficientemente alto (0,7 V vs. Ag/AgCl) para oxidar o monômero e gerar espécies iniciadoras para a polimerização.

O trabalho se destaca no âmbito de investigações e estudos eletroquímicos e ópticos do polímero de Bismarck Brown R, sendo que existe pouco ou nenhum relato na literatura de tais estudos, o que torna muito interessante e desafiador este trabalho, bem como a obtenção e a discussão dos dados obtidos.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho foi estudar a eletropolimerização da molécula de Bismarck Brown R:

- Otimizar parâmetros de obtenção do filme variando fatores experimentais;
- Caracterizar os filmes por espectroscopia de absorção no UV-Vis, microscopia óptica e por voltametria cíclica;
- Estudar imobilização de íons metálicos na cadeia polimérica.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Otimização dos parâmetros de obtenção de filmes finos por eletropolimerização variando fatores experimentais, tais como: número de varreduras durante a etapa de eletropolimerização, solventes, influência do pH e temperatura;
- Caracterização os filmes fabricados por espectroscopia de absorção no UV-Vis, microscopia óptica e por voltametria cíclica;
- Estudar imobilização de cátions metálicos (Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Zn(II), Cd(II), Na(I) e Pb(II)).

### 3. Justificativa

A molécula Bismarck Brown R fornece um sítio de coordenação que pode se associar a íons metálicos possibilitando a formação do polímero Bismarck Brown R metal (poliBBR-metal) na superfície do eletrodo. O crescimento no número dos sítios de coordenação pode promover a estabilidade química do metal-polímero. A formação do filme pode propiciar uma atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado devido aos metais de transição acoplados ao filme polimérico. Além disso, esses filmes possibilitam aplicações no desenvolvimento de sensores eletroquímicos e ópticos.

### 4. Material e Métodos

#### 4.1 Material e Equipamentos

**Reagentes e Materiais:** Bismarck Brown R (4-3-(2,4-diamin-5-metilfenil)-4-metilfenildiazenil]diazenil-6-metilbenzeno-1,3-diamindiclorohidrato) - Sigma (Figura 4), é um azo corante utilizado na indústria têxtil.

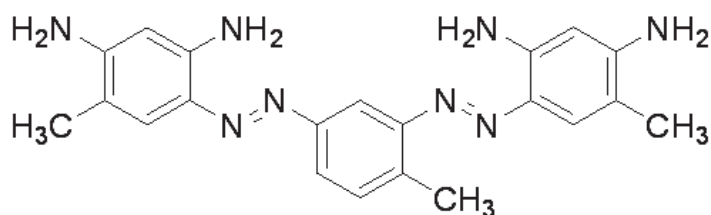


Figura 4. Monômero de Bismarck Brown R (BBR).

Frascos de polietileno, Vidrarias em geral, Micropipetas Digipet (5 a 1000  $\mu$ L), etanol (Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (Merck), eletrodos: referência (eletrodo de

calomelano saturado (Schott), auxiliar (fio de platina – Methrom) e trabalho (ITO – Sigma-Aldrich).

**Equipamentos:** Aparelho para purificação de água (Gehaka acoplado a deionizador); Peagâmetro/(methrom); Balança analítica (Shimadzu); Espectrofotômetro UV-Vis (Perkin Elmer -  $\lambda$  25) feixe duplo; Galvanostato/Potenciostato ( $\mu$ AUTOLAB type III); Microscopia de força atômica (AFM) (Nanosurf - easyScan 2).

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Preparo das soluções

#### 4.2.1.1 Solução do monômero Bismarck Brown R (BBR)

Foram pesadas massas adequadas do monômero de Bismarck Brown R e solubilizadas em 15 mL de etanol absoluto (99%) e 15 mL de HCl de concentrações variáveis (0,1; 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>).

#### 4.2.1.2 Solução Tampão Universal

Foram pesados 21,01 g de ácido cítrico, 13,61 g de fosfato ácido de potássio e 7,46 g de cloreto de potássio e solubilizados em balão volumétrico de 1,0 L em água. Esta solução foi colocada em um frasco de polietileno como solução estoque e guardada sob refrigeração. O pH da solução tampão foi ajustado (2,0 a 12,0), utilizando-se ácido clorídrico e hidróxido de sódio, ambos concentrados.

#### **4.2.1.3 Solução de metais**

As soluções dos metais, acetatos: (Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Zn(II), Cd(II), Na(I) e Pb(II)) estudados no trabalho foram preparadas com concentrações de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em volumes de 10 mL e colocadas em frasco de polietileno como soluções estoque.

#### **4.2.2 Limpeza de substratos e vidrarias utilizadas**

Lâminas de ITO (óxido de estanho dopado com índio; área geométrica de  $1,0 \text{ cm}^2$ ) foram previamente imersas em solução Extran 5% (m/m) e sonificadas por três minutos. Em seguida, foram lavadas com água destilada em abundância e imersas em solução de acetona (5% v/v), e novamente sonicadas durante três minutos. As lâminas foram lavadas com água destilada e isopropanol e, secas cuidadosamente com jato de ar.

A descontaminação da célula eletroquímica foi realizada antes do início de cada experimento utilizando-se solução de mistura de ácidos sulfúrico e nítrico na proporção de 1:1 (v/v). Após aproximadamente 24 horas, a célula foi lavada cuidadosamente com água deionizada. A mesma solução de ácidos foi utilizada na limpeza de materiais de vidro utilizados nos experimentos.

#### **4.2.3 Eletropolimerização de Bismarck Brown R em ITO**

A eletropolimerização foi realizada utilizando uma célula eletroquímica contendo três eletrodos (eletrodo auxiliar de platina (EA), eletrodo de calomelano saturado como referência (ER) e eletrodo de ITO como trabalho (ET)), como na Figura 5.





Figura 5. Esquema de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos.

A célula eletroquímica foi preenchida com uma solução de Bismarck Brown R (BBR) contendo etanol absoluto e ácido clorídrico na proporção de 1:1 (v/v). A eletropolimerização de BBR foi realizada a partir de ciclagem de potencial, proporcionando a formação do filme ultra-fino na superfície do eletrodo. As lâminas de ITO foram limpas de acordo com o item 4.2.2 e reutilizadas. O filme depositado sobre o eletrodo apresentou forte aderência, fator importante na utilização como sensor químico na aplicação de analitos de interesse. Foram variados os parâmetros tais como a concentração do monômero de BBR, concentração de HCl no eletrólito de suporte, velocidade de varredura, número de ciclos na eletropolimerização e temperatura, com o objetivo de obter a melhor formação do filme polimérico.

#### **4.2.4 Caracterização do filme de poliBBR**

Os filmes poliméricos foram formados sobre as lâminas de ITO e avaliados por espectroscopia na região do visível, microscopia de força atômica (AFM). Para cada filme obtido foram realizadas medidas eletroquímicas (voltametria cíclica). Todas as medidas voltamétricas foram feitas em uma célula de vidro de 50 mL contendo o eletrodo de trabalho, o eletrodo auxiliar (fio de platina) e o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) ligados no potenciostato.

No estudo da influência da temperatura, foi utilizado um sistema de fluxo contínuo de água termostaticada acoplado a célula eletroquímica.

Na imobilização dos íons metálicos durante os ensaios químicos, o eletrodo contendo o filme de poliBBR foi imerso em solução de íons metálicos, em circuito aberto, por períodos de tempos (24 a 120 horas) durante os estudos.

## **5. Resultados e Discussão**

A eletropolimerização de azo compostos ocorrem geralmente sobre metais nobres como platina e ouro, ou sobre eletrodos opticamente transparentes como o eletrodo de vidro coberto com óxido de índio e estanho (ITO) [(Hwang *et al.* 2000)].

Na eletropolimerização do filme de BBR foram variados alguns parâmetros para que fosse possível estabelecer as melhores condições na formação do polímero sobre substrato condutor. A Figura 6 apresenta a eletropolimerização do BBR tendo como parâmetros: 15 ciclos de voltametria cíclica; velocidade de varredura de potenciais de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; concentração do monômero BBR de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

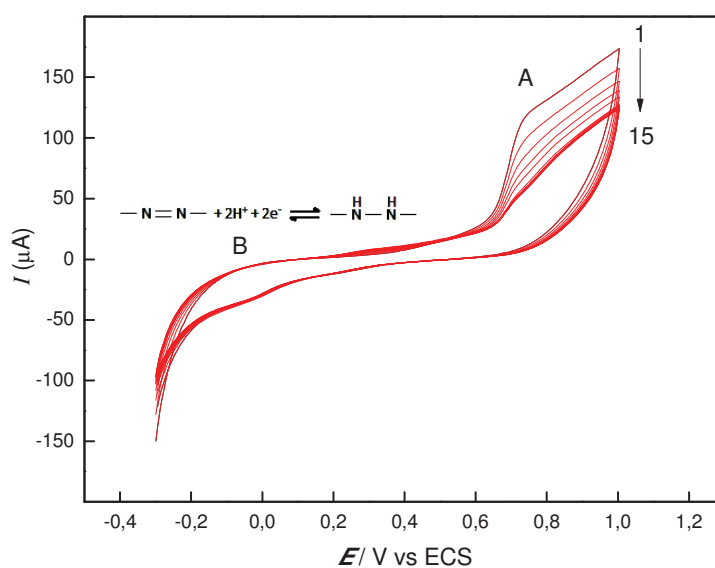


Figura 6: Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de BBR em HCl e etanol em eletrodo ITO (área de  $1,0 \text{ cm}^2$ ) com velocidade de varredura de potenciais de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

O processo de polimerização anódica na superfície do eletrodo está indicado na Figura 6. Em (A), aproximadamente  $0,8 \text{ V vs ECS}$ , está relacionado ao mecanismo de crescimento do filme envolvendo o ataque dos monômeros ao polímero oxidado. A cada ciclo voltamétrico ocorre a propagação, o aumento, do filme polimérico relacionado com a formação dos radicais cátions; (B), representa a resposta do polímero de BBR já formado (par redox).

Observa-se que a cada ciclo voltamétrico aplicado ocorreu um decaimento no valor de corrente no processo de polimerização. Isso supostamente indica que a cada ciclo voltamétrico aplicado ocorre a formação de uma nova camada de filme; com esse crescimento ocorre um isolamento da superfície do eletrodo em relação à mobilidade eletrônica.

Os nitrogênios localizados na molécula de BBR dão a possibilidade do agrupamento de novos monômeros (propagação de grupamento azo) para a formação da

cadeia polimérica [(Li *et al.* 2002)]. Os nitrogênios do monômero de BBR são polarizados eletroquimicamente (polarização do eletrodo de trabalho), ocorrendo a formação do cátion radical; com a concentração elevada de radicais nas proximidades da superfície do eletrodo ocorre a formação do dímero; a nova polarização ocorre, dando sequência a propagação da cadeia polimérica (formação do poliBBR). A Figura 7 mostra as principais etapas ocorridas durante a etapa de eletropolimerização do BBR.

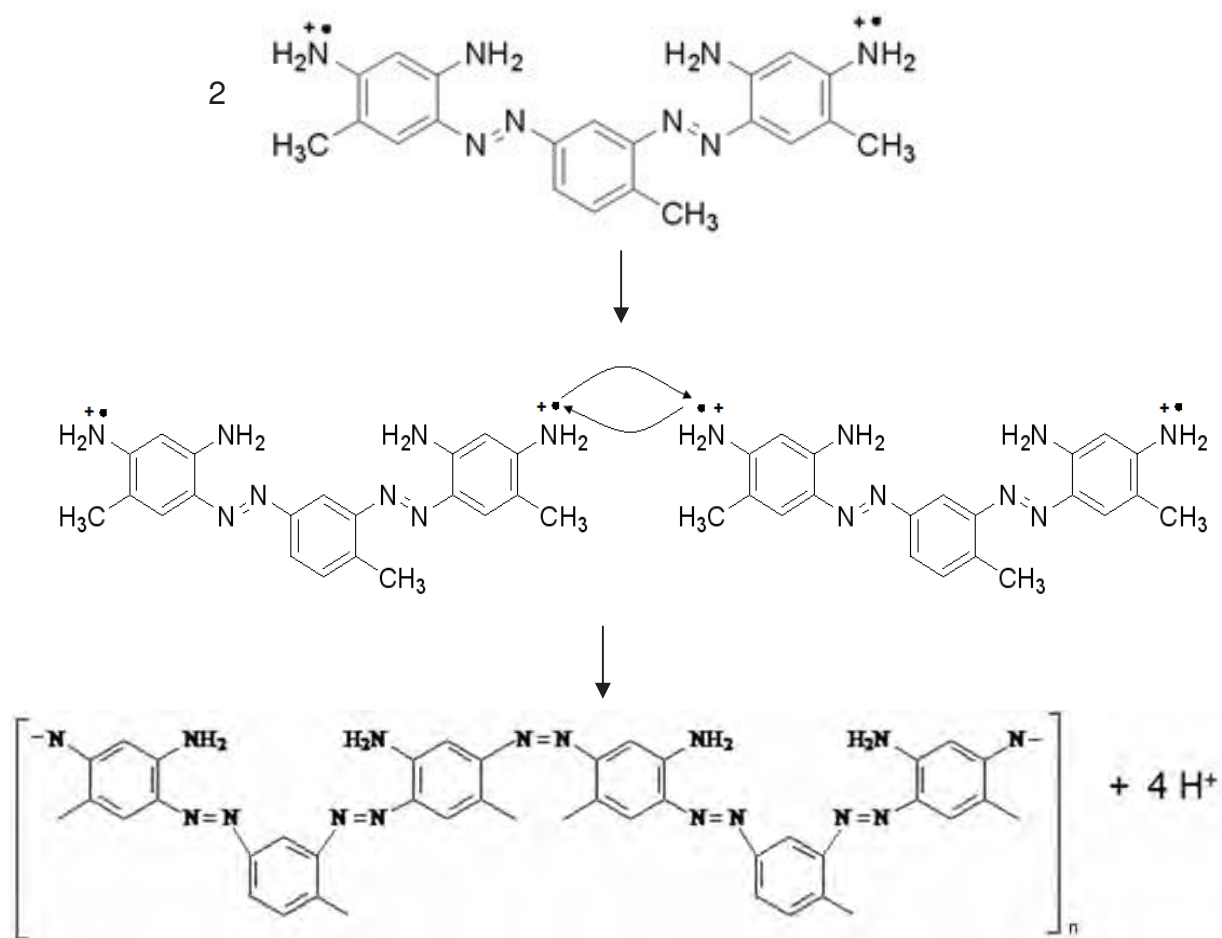


Figura 7. Mecanismo de eletropolimerização de Bismarck Brown R (BBR).

Com a formação do polímero de BBR (poliBBR), sua estrutura química indica uma potencial coordenação de íons metálicos no grupamento amino/azo da cadeia polimérica formada [(Girolami *et al.* 1985)].

Após realizada a eletropolimerização, o comportamento eletroquímico do filme polimérico de BBR foi examinado por voltametria cíclica em tampão universal (pH  $\approx$  2,0), ver Figura 8.

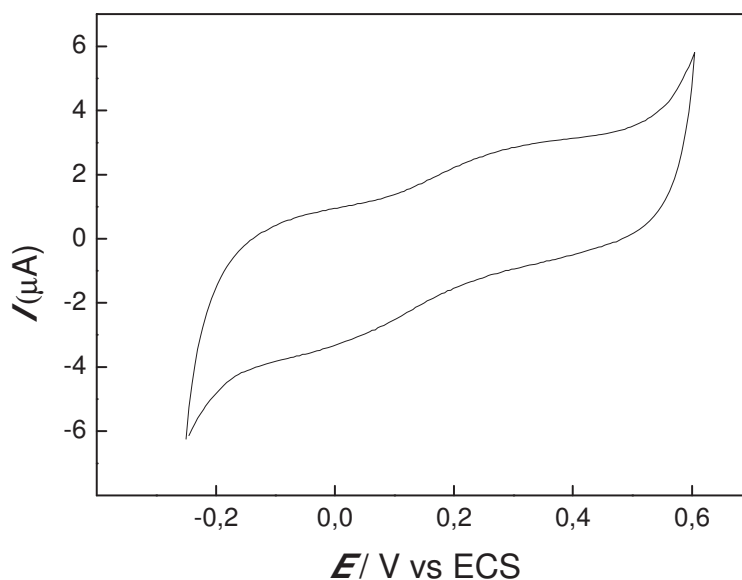
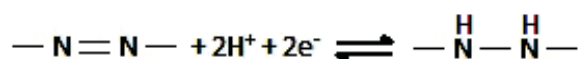


Figura 8: Voltamograma cíclico do filme de poliBBR, tampão universal pH 2,0,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os picos redox, apresentados na Figura 8 (potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) 0,3 V e potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) 0,02 V vs. ECS) são atribuídos ao processo redox do grupo azo do filme polimérico [(Tunca 1994); (Tunca 1995)]:



Ao se utilizar o eletrodo ITO, há a possibilidade de se realizar estudos espectroscópicos do filme polimérico de BBR. Por este motivo, a resposta espectral do filme polimérico de BBR com absorção na região do visível foi estudada com a

finalidade de se entender a conformação do poliBBR obtido ao comparar com outros estudos realizados.

A Figura 9 apresenta o espectro de absorção na região do visível do filme poliBBR. Observam-se duas bandas de absorção com valores de pico em 333 e 489 nm, valores que estão relacionados com o grupo azo benzeno presentes no polímero [(Haessner *et al.* 1985)]. Os dois processos de absorção característicos em grupamentos de azo compostos indicam a orientação da estrutura da cadeia polimérica nas conformações *cis* (I) e *trans* (II). Existem relatos na literatura que descrevem a formação mista de conformações *cis* e *trans* decorrentes em polímeros com grupamentos de azo compostos [(Wei *et al.* 1998); (Koketsu *et al.* 1993); (Alagesan *et al.* 1997)].

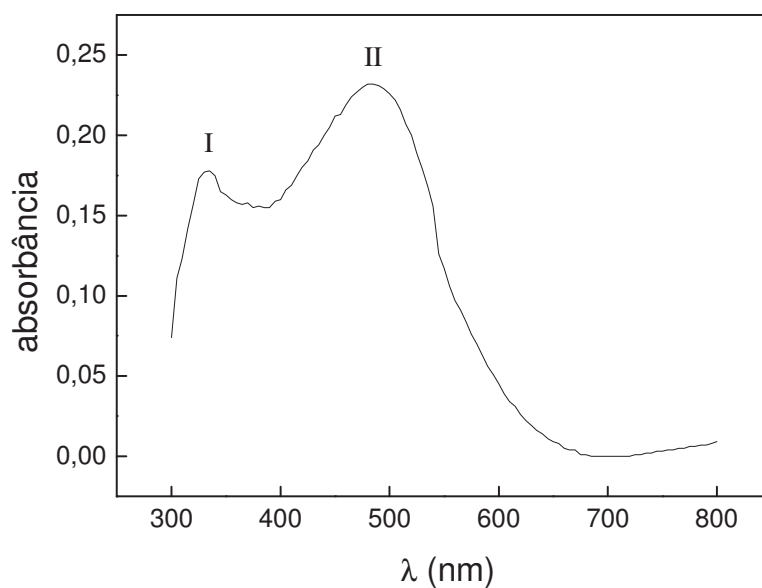


Figura 9: Espectro de absorção do eletrodo ITO contendo o filme de poliBBR, (I) 333 e (II) 480 nm.

Para melhor visualização e compreensão dos resultados obtidos nos estudos anteriores, são apresentadas as Figuras 10 e 11, as possíveis conformações *cis* e *trans* do poliBBR, respectivamente.

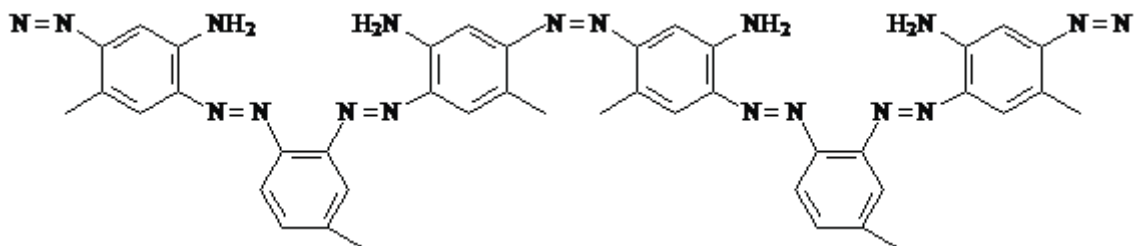


Figura 10. Conformação *cis* do poliBBR.

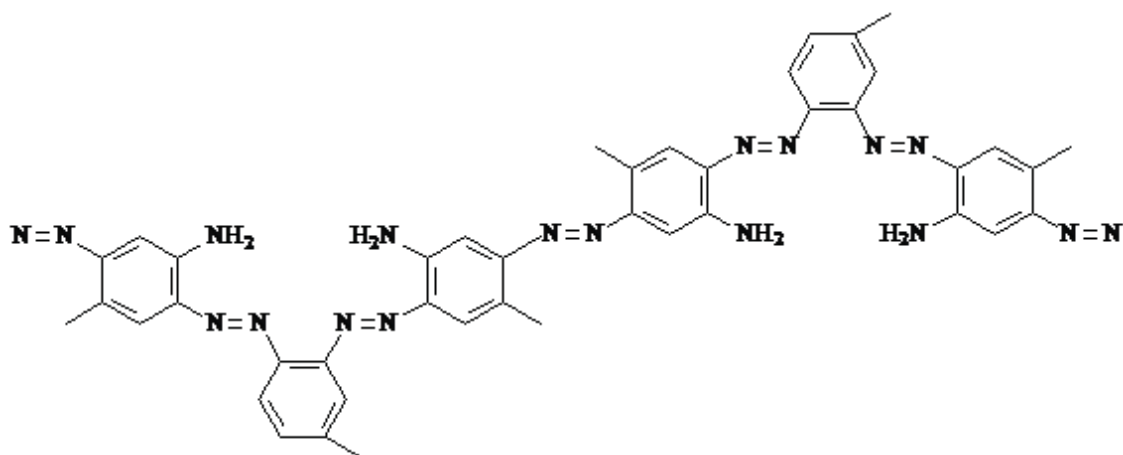


Figura 11. Conformação *trans* do poliBBR.

O grupo azo da cadeia polimérica de BBR se propaga, durante o crescimento polimérico na etapa de eletropolimerização, com formação mista conformacional (*cis* e *trans*), dependendo de parâmetros experimentais que serão exibidos no decorrer do trabalho.

Foi realizado o estudo de varredura de infravermelho (FTIR) (reflectância difusa e por feixe direto) para a caracterização do filme de BBR em ITO, mas o não foi obtido resultados com boas resoluções analíticas, isso supostamente está relacionado com a espessura do filme contido na superfície do eletrodo.

### **5.1 Avaliação da concentração do monômero de BBR na etapa de eletropolimerização**

A partir da evidência da formação do filme polimérico de BBR por eletropolimerização, foram estudados alguns parâmetros experimentais para melhorar as condições de formação do poliBBR sobre o eletrodo condutor ITO. Inicialmente, estudou-se a influência da concentração do monômero ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) na etapa de eletropolimerização.

Foi estudada a variação da velocidade de varredura de potenciais (Figura 12) em meio aquoso de tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ), para o eletrodo contendo o filme de poliBBR eletropolimerizado com concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em solução de etanol absoluto e HCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) na proporção de 1:1 (v/v); para 15 ciclos voltamétricos.



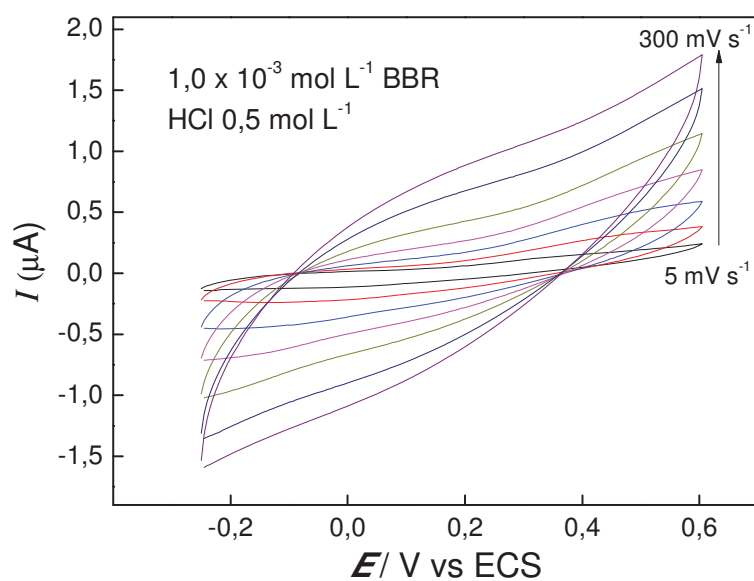


Figura 12. Efeito da velocidade de varredura ( $5$  a  $300 \text{ mV s}^{-1}$ ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR (concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre o eletrodo ITO em tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ), a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Aumentando-se a concentração do monômero para  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , mantendo-se a mesma concentração do ácido e número de ciclos na eletropolimerização, obteve-se um perfil satisfatório como pode ser observado na Figura 13.

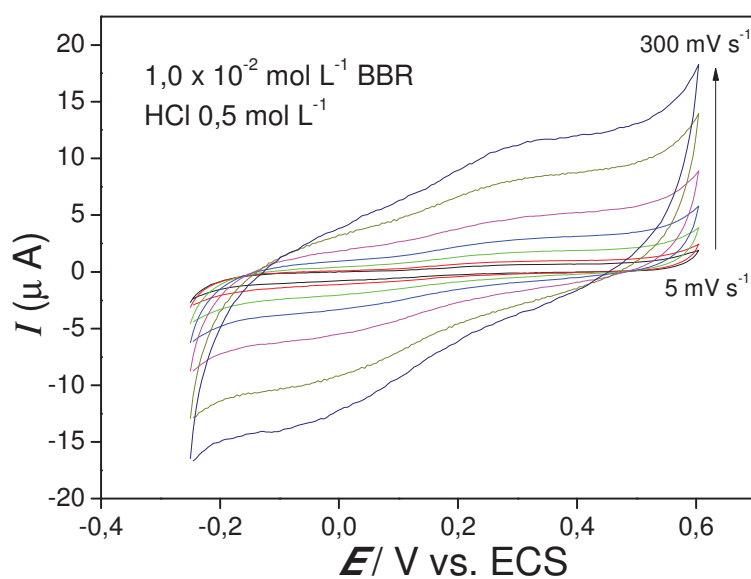


Figura 13: Efeito da velocidade de varredura ( $5$  a  $300 \text{ mV s}^{-1}$ ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR (concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre o eletrodo ITO em tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ), a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Comparando-se os resultados das Figuras 12 e 13 é observado que para a concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , as curvas apresentam picos mais bem definidos possibilitando uma melhor visualização. A concentração de  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  foi estudada (Figura 14) e os resultados obtidos mantiveram-se próximos aos de concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Por este motivo e por utilizar uma menor quantidade de reagente, a concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  foi escolhida para continuar os estudos.

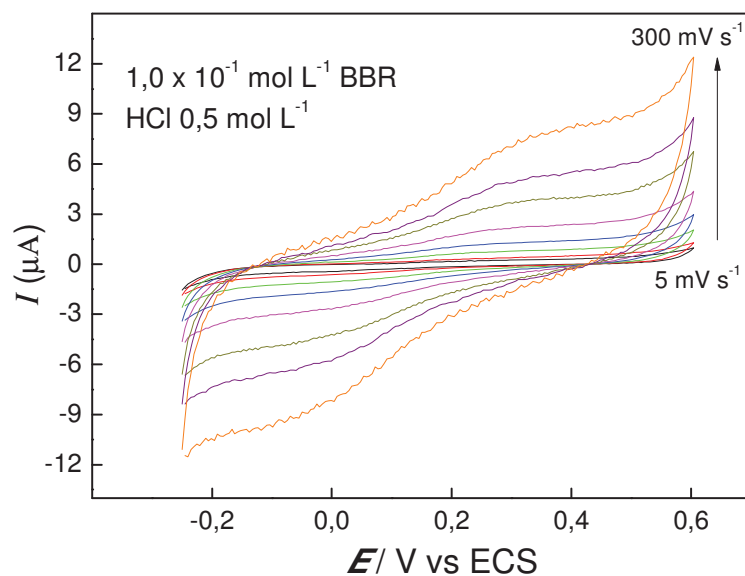


Figura 14: Efeito da velocidade de varredura ( $5$  a  $300 \text{ mV s}^{-1}$ ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR (concentração de  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre o eletrodo ITO em tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ), a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Através do estudo da velocidade de varredura de potenciais, obteve-se a dependência das correntes de pico redox com a velocidade de varredura de potenciais (intervalo de  $5$  a  $300 \text{ mV s}^{-1}$ ) para o eletrodo contendo o filme polimérico com a concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  do monômero durante a etapa de eletropolimerização. A existência de uma linearidade entre as correntes de pico redox e a velocidade de varredura indica que o processo é controlado adsorvivamente (Figura 15) e a transferência eletrônica ocorre diretamente na superfície do eletrodo.

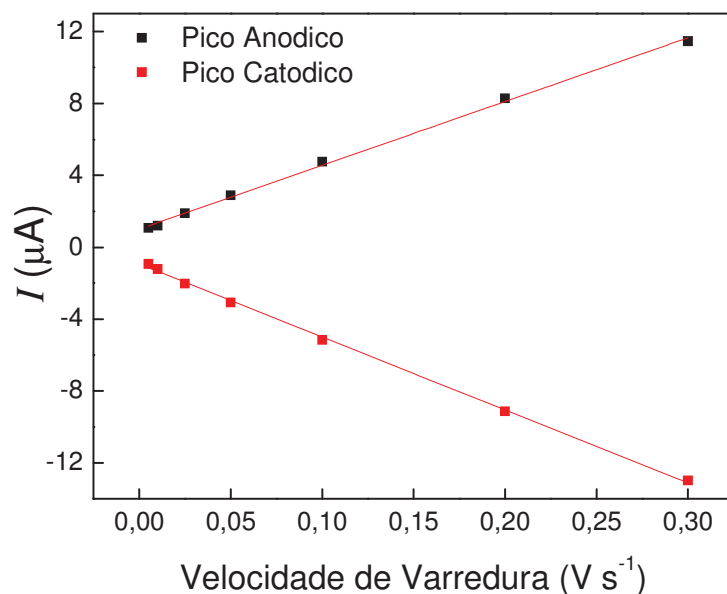


Figura 15. Gráfico da dependência das correntes dos picos anódico e catódico (Figura 13) com a velocidade de varredura de potenciais para o poliBBR sobre o eletrodo ITO em tampão universal (pH  $\approx$  2,0), a 25 °C.

Através dos dados da Figura 15 foi possível calcular a quantidade de material ativo na superfície do eletrodo ( $\Gamma$  / mol cm<sup>2</sup>) de acordo com a Equação 1[(Inzelt 2008)]:

$$\Gamma = \frac{\theta \cdot 4 \cdot R \cdot T}{A \cdot n^2 \cdot F^2} \quad (1)$$

onde  $\theta$  é o coeficiente angular da reta; R é a constante dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>); T a temperatura em Kelvin (298 K); A é a área efetiva do eletrodo (1,0 cm<sup>2</sup>); n é o número de elétrons envolvido na reação (2 elétrons); e F é a constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>). A partir da equação 1 e o coeficiente angular da reta obtido na Figura 15 foi possível calcular a quantidade de material ativo na superfície do eletrodo para

cada concentração estudada,  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , que foi de  $1,09 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $9,44 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $9,40 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2}$ .

Nos demais estudos realizados a concentração utilizada foi de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de monômero de BBR na etapa de eletropolimerização.

## 5.2 Estudo da concentração do HCl

A utilização de ácidos na etapa de eletropolimerização anódica é favorecida no fornecimento de prótons, contribuindo para o equilíbrio na formação e estabilização do radical cátion durante o acoplamento na formação da cadeia polimérica, além de fornecer ao meio o aumento da mobilidade iônica como eletrólito suporte [(Roling 2000)]. A variação da concentração de ácido clorídrico presente na solução do monômero de BBR foi avaliada para melhor otimização dos parâmetros necessários para a eletropolimerização.

Foram realizadas eletropolimerizações variando-se a concentração de HCl (0,1; 0,5 e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), mantendo fixo outros parâmetros tais como a concentração do monômero de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , temperatura ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), número de ciclos voltamétricos (15 ciclos) e velocidade de varredura de eletropolimerização ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Para cada concentração de ácido estudada foram realizados estudos do comportamento eletroquímico do eletrodo de poliBBR obtido em meio aquoso de tampão universal (pH  $\approx 2,0$ ) para posterior cálculo da quantidade de material ativo (poliBBR) na superfície do eletrodo.

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos nos estudos em relação as concentrações de HCl estudadas durante a etapa de eletropolimerização.

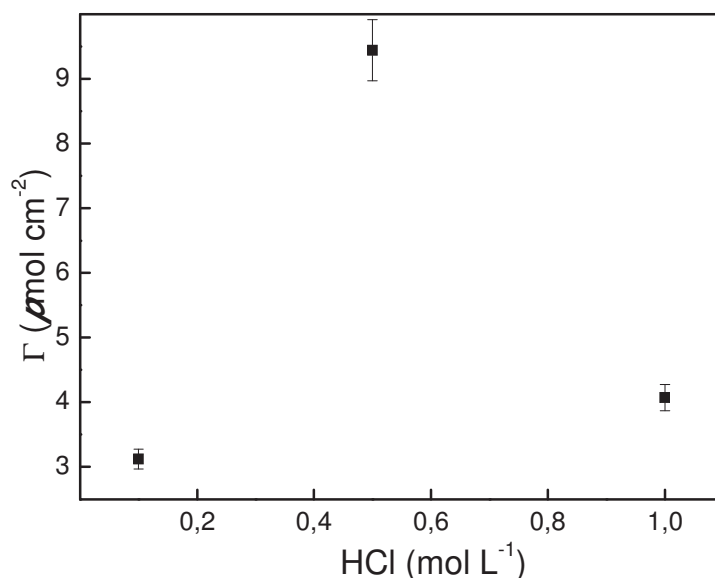


Figura 16. Relação da dependência da concentração de HCl em relação a quantidade de material ativo (poliBBR) na superfície do eletrodo. n = 3.

A quantidade de material ativo na superfície do eletrodo apresentou uma dependência em relação à concentração de HCl presente no meio durante a etapa de eletropolimerização, isso supostamente está relacionado com a quantidade de prótons presente no meio eletrolítico. As concentrações de 0,1 e 1,0 mol L<sup>-1</sup> de HCl apresentaram uma menor quantidade de material (poliBBR) ativo na superfície do eletrodo. Isso porque quando o ácido está em menor concentração, a quantidade de prótons no meio não é suficientemente favorável durante a formação do radical cátion para o acoplamento da cadeia polimérica. O oposto pode ser explicado quando a concentração do ácido é maior do que 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

De acordo com o estudo da variação de HCl utilizado na etapa de eletropolimerização do BBR em relação a quantidade de material ativo na superfície do eletrodo, foi possível estabelecer que a melhor concentração de ácido a ser utilizada nos próximos estudos é 0,5 mol L<sup>-1</sup> (ver Figura 16).

A fim de compreender melhor o efeito da concentração de ácido na etapa de eletropolimerização de BBR, foram estudados os espectros de absorção eletrônica na região do visível (Figura 17). Pelos espectros de absorção, foi possível notar a diferença nos valores máximos de absorbância observados em cada um dos filmes obtidos para cada concentração estudada de HCl (Figura 18). Os valores obtidos estão correlacionados com o comportamento eletroquímico, a quantidade de material ativo na superfície do eletrodo. O valor de absorbância está relacionado diretamente com o filme contido na superfície do eletrodo, ou seja, quanto maior a intensidade no valor de absorbância maior é a quantidade de material (poliBBR) na superfície do eletrodo, por isso a confirmação na escolha da concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido clorídrico.

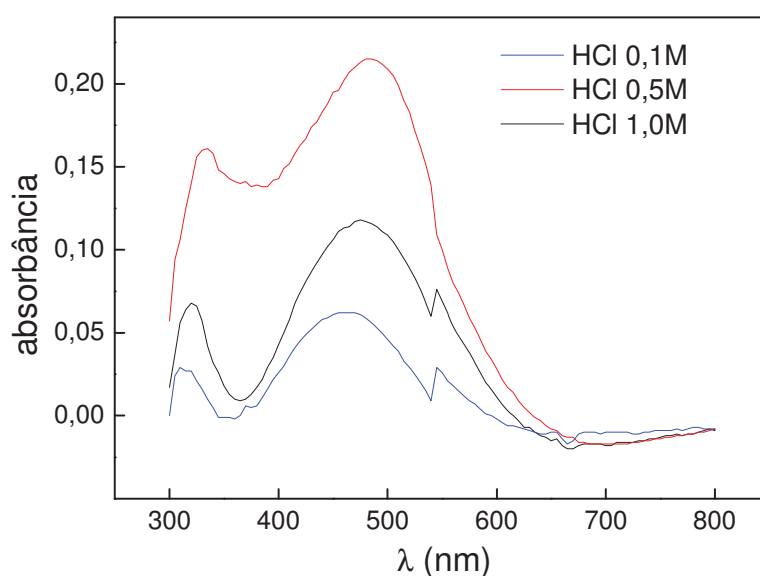


Figura 17. Espectros de absorções na região do visível dos eletrodos contendo poliBBR eletropolimerizados em presença de diferentes concentrações de HCl durante a etapa de eletropolimerização. Mudança de filtro do equipamento em 500 nm.

Foi possível observar que no comprimento de onda de 333 nm, relacionado à conformação *cis* do polímero de BBR, houve um aumento no valor da absorbância de acordo com o aumento da concentração do ácido, enquanto que para o comprimento de

onda de 480 nm, relacionado à conformação *trans* do polímero de BBR, o maior valor de absorvância foi para a concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico. Isso refere-se à melhor formação do poliBBR na superfície do eletrodo ITO.

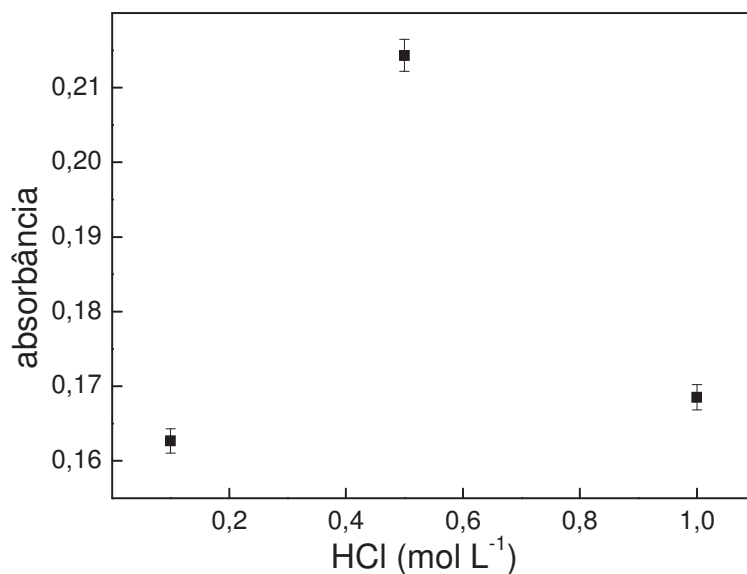


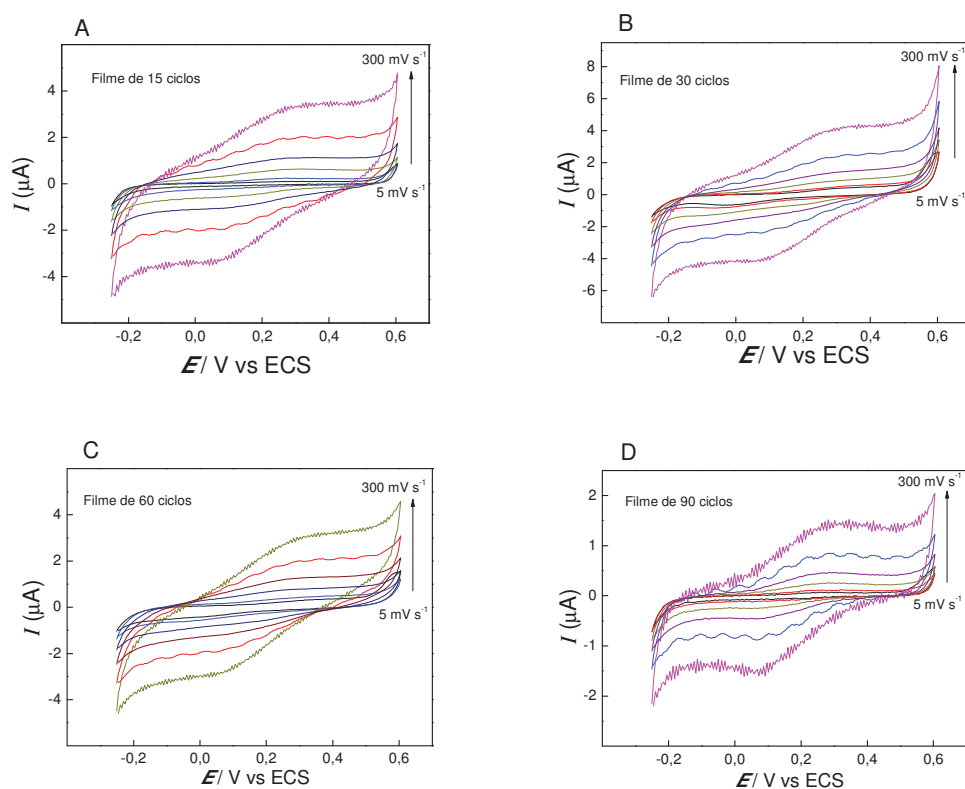
Figura 18. Relação da dependência da concentração de HCl em relação aos valores de absorvância máxima ( $\lambda \approx 500$  nm) obtidos para cada concentração estudada na etapa de eletropolimerização. n = 3.

Assim como no estudo eletroquímico, foi possível observar a dependência da concentração do HCl em relação ao material ativo na superfície do eletrodo. O estudo óptico apresentou o mesmo comportamento ao relacionar-se a concentração de ácido e o valor máximo de absorvância ( $\lambda \approx 480$  nm). Portanto, a melhor concentração de ácido a ser utilizada na eletropolimerização do BBR sobre o eletrodo condutor ITO, observada nos estudos, foi a de 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



### 5.3 Influência do número de ciclos na etapa de eletropolimerização

Após a otimização da concentração de HCl durante a etapa da formação do filme polimérico, foi realizado o estudo da influência do número de ciclos voltamétricos durante a etapa de eletropolimerização. Nesse estudo foram aplicados diversos ciclos no intervalo de potencial de -0,25 a 0,6 V vs. ECS em solução etanólica contendo BBR  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , para uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Os eletrodos contendo o filme de poliBBR eletropolimerizado (15, 30, 60, 90 e 105 ciclos voltamétricos), foram submetidos ao estudo da velocidade de varredura de potenciais (Figura 19 - A, B, C, D e E) em solução tampão universal (pH  $\approx 2,0$ ) para posteriormente ser calculada as quantidades de material ativo depositado em cada eletrodo estudado.



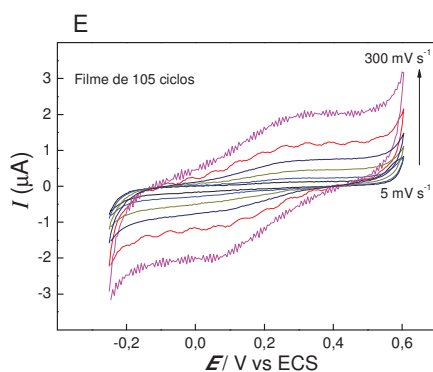


Figura 19. Efeito da velocidade de varredura ( $5$  a  $300 \text{ mV s}^{-1}$ ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR sobre o eletrodo ITO em tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ), a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Figuras A, B, C, D e E referentes a cada número de ciclos aplicados na etapa de eletropolimerização (15, 30, 60, 90 e 105 ciclos voltamétricos), respectivamente.

A existência de uma linearidade entre as correntes de pico redox e as velocidades de varreduras verificadas foram verificadas através dos dados obtidos da Figura 19 (A, B, C, D e E). A linearidade encontrada, em ambos os casos, indica que o processo é controlado adsortivamente e a transferência eletrônica ocorre diretamente na superfície do eletrodo.

Para cada eletrodo avaliado foi possível calcular a quantidade de material ativo em superfície. A Figura 20 apresenta a relação entre o valor obtido da quantidade de material ativo na superfície de cada eletrodo contendo o filme de poliBBR e o número de ciclos durante a etapa de eletropolimerização.

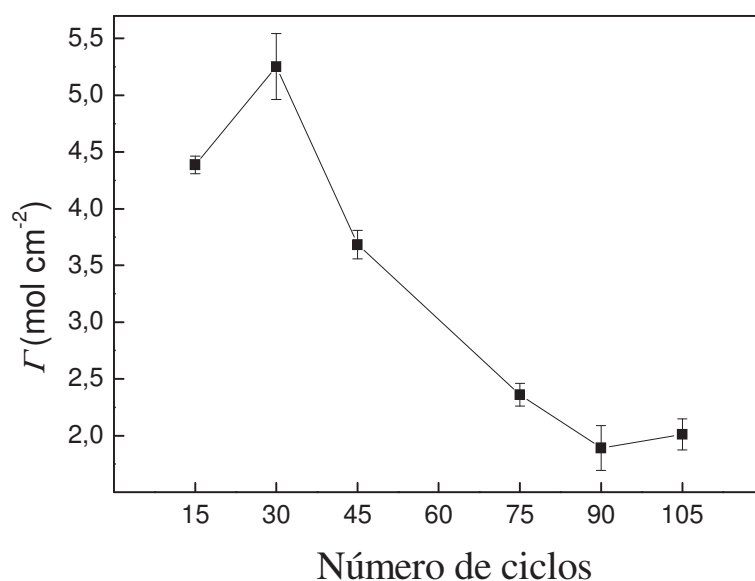


Figura 20. Quantidade de material ativo na superfície do eletrodo em relação ao número de ciclos durante a eletropolimerização (n = 3).

Na Figura 20 observa-se o valor máximo de material ativo na superfície do eletrodo para 30 ciclos durante a etapa de eletropolimerização. Comprovou-se a diminuição no valor da concentração ativa de poliBBR na superfície do eletrodo com o aumento no número de ciclos durante a eletropolimerização. Esse comportamento pode ser compreendido pela espessura do filme. O crescimento da cadeia polimérica causa um crescente isolamento na resposta eletroquímica (após 30 ciclos de eletropolimerização).

A Figura 21 apresenta os espectros de absorção na região do visível para cada eletrodo de poliBBR eletropolimerizado com diferentes números de ciclos durante a etapa de eletropolimerização.

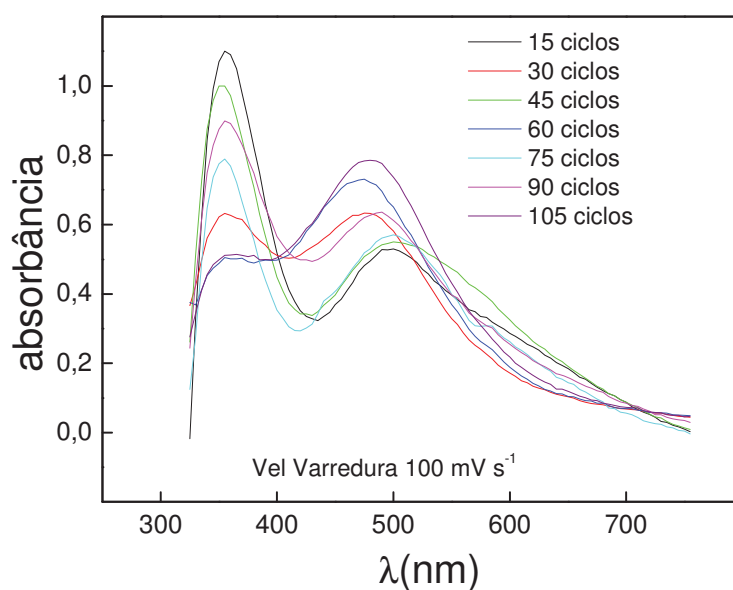


Figura 21. Espectros de absorções na região do visível dos eletrodos contendo poliBBR eletropolimerizados em diferentes números de ciclos durante a etapa de eletropolimerização.

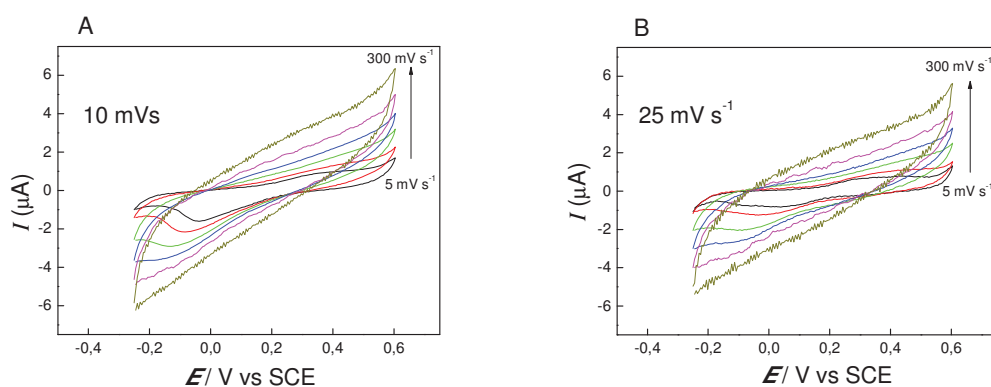
Pela Figura 21 observa-se que há uma diminuição no pico de absorção em torno de 350 nm e um acréscimo no valor de absorção em 500 nm conforme aumentado o número de ciclos (15 a 105 ciclos) de eletropolimerização. Também observa-se um deslocamento do pico de absorção relacionado a conformação *trans* do grupo azo da molécula polimérica, para região menos energética no espectro. Indicando dessa maneira que quanto maior o número de ciclos durante a eletropolimerização é observada a necessidade de maior energia envolvida no sistema. Isso supostamente está relacionado com a formação mista de conformações *cis* e *trans* durante a formação da cadeia polimérica do poliBBR. Não há relatos na literatura que contenha tal comportamento observado no estudo, por isso podemos discutir os resultados com base em hipóteses. Conforme ocorre o incremento polimérico, ou seja, o número de ciclos vai sendo aumentado, a cadeia polimérica vai sendo aumentada de forma a “acomodar” os monômeros de BBR, assim, levando-se em consideração o impedimento estérico

causado pelo aumento sucessivo (a cada novo ciclo polimérico), pode-se entender a distorção da molécula da conformação *cis* para a conformação *trans*.

Com esses resultados foi possível estabelecer o número de ciclos necessários para se obter uma quantidade maior de material ativo sobre a superfície do eletrodo, que foram 30 ciclos voltamétricos durante a etapa de eletropolimerização.

#### 5.4 Influência da velocidade de varredura de potenciais durante a etapa de eletropolimerização

Assim como no estudo da influência do número de ciclos na etapa de eletropolimerização sobre a resposta eletroquímica do eletrodo recoberto, foi realizado o estudo da influência da velocidade de varredura também durante a etapa de eletropolimerização. Nesse estudo foram investigadas velocidades de varredura (10, 25, 50 e 100  $\text{mV s}^{-1}$ ) no intervalo de potencial de -0,25 a 0,6 V vs. ECS em solução de BBR  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , 30 ciclos voltamétricos de eletropolimerização, HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  / etanol. Cada eletrodo contendo o filme de poliBBR eletropolimerizado em diferentes velocidades de varredura foi submetido ao estudo de velocidades de varreduras de potenciais em solução tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ) (Figura 22 - A, B, C, D) para determinar a quantidade de material ativo depositado sobre o substrato condutor ITO.



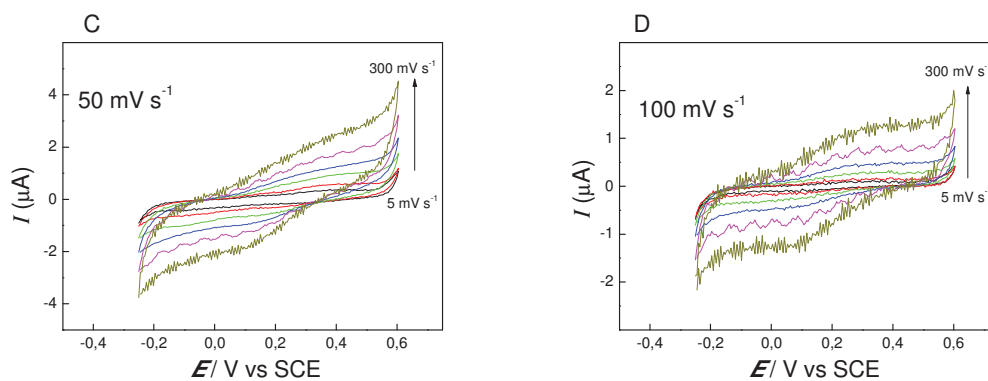


Figura 22. Efeito da velocidade de varredura ( $5$  a  $300 \text{ mV s}^{-1}$ ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR sobre o eletrodo ITO em tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ), a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Figuras A, B, C e D referentes a cada velocidade de varredura utilizada durante a etapa de eletropolimerização ( $10$ ,  $25$ ,  $50$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ), respectivamente.

Observando-se a Figura 22 (A, B, C e D), fica evidente que para as velocidades de varredura maiores do que  $50 \text{ mV s}^{-1}$  os eletrodos apresentaram um melhor perfil voltamétrico, mesmo comparando-se os valores das intensidades de correntes para todas as velocidades estudadas, o processo redox é mais evidente para estas velocidades aplicadas na eletropolimerização do BBR.

A Figura 23 apresenta o espectro na região do visível para cada filme polimérico obtido nas diferentes velocidades de varredura de potenciais estudadas durante a etapa de eletropolimerização. Pode-se observar que para o eletrodo contendo o filme de poliBBR que foi eletropolimerizado a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  evidencia apenas um processo de absorção em aproximadamente  $460 \text{ nm}$ . Para os eletrodos contendo o poliBBR que foram eletropolimerizados a  $25$  e  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , é evidenciado o aparecimento de uma banda de absorção em aproximadamente  $350 \text{ nm}$ . Para o filme contendo o polímero que foi eletropolimerizado a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , observa-se a inversão na intensidade de absorbância nos processos. Analisando o estudo eletroquímico e óptico, deve ser levado

em consideração a formação das conformações *cis* e *trans* da cadeia polimérica de poliBBR.

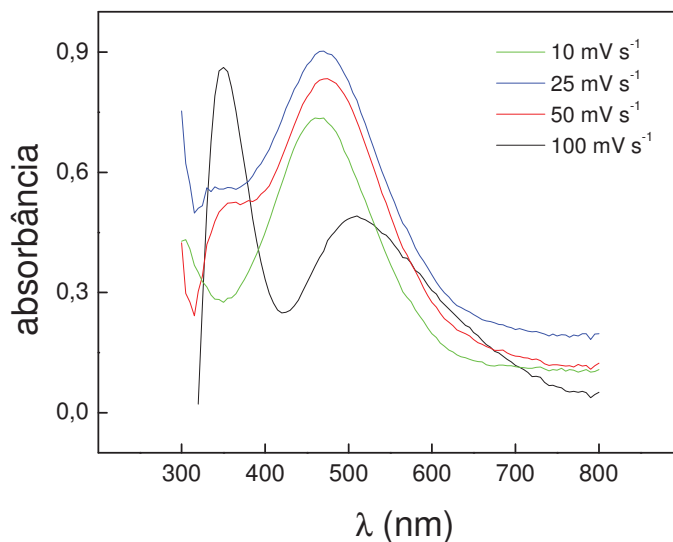


Figura 23. Espectros de absorção na região do visível do poliBBR eletropolimerizado em diferentes velocidades de varredura de potenciais durante a etapa de eletropolimerização.

Assim como na Figura 21 (influência do número de ciclos na eletropolimerização) também se observa um deslocamento do pico de absorção relacionado à conformação *trans* do grupo azo da molécula polimérica. Indicando dessa maneira que quanto maior a velocidade de varredura de potenciais aplicada durante a eletropolimerização é observada menor energia envolvida no sistema. Isso supostamente está relacionado com a formação mista de conformações *cis* e *trans* durante a formação da cadeia polimérica do poliBBR.

Com o estudo da velocidade de varredura de potenciais na etapa de eletropolimerização, foi observado que para baixas velocidades de varreduras de potenciais durante a eletropolimerização (10 e 25  $\text{mV s}^{-1}$ ) o processo ocorrido é controlado difusionalmente, dados obtidos a partir da Figura 22 (A e B), favorecendo a formação da conformação *trans* do poliBBR (observado na Figura 23,  $\lambda \approx 460 \text{ nm}$ ), uma

vez que esta conformação é mais estável e necessita de menor energia em sua formação. Para altas velocidades de varreduras de potenciais durante a eletropolimerização (50 e 100  $\text{mV s}^{-1}$ ), o processo de formação é controlado adsortivamente, dados obtidos a partir da Figura 22 (C e D), favorecendo a formação da conformação *cis* do poliBBR (Figura 23,  $\lambda \approx 350 \text{ nm}$ ), pois a velocidade da polarização do eletrodo é rápida o suficiente para a formação acelerada de radicais cátions dos monômeros de BBR para a formação da cadeia polimérica, ocorrendo o acoplamento imediato dos monômeros.

### 5.5 Estudo do efeito da temperatura

O estudo da influência da temperatura tanto no processo de eletropolimerização quanto no estudo eletroquímico em solução aquosa foram efetuados a fim de se estudar o efeito da temperatura na propagação da cadeia polimérica para o filme de poliBBR e calcular a energia de ativação para esta polimerização.

A célula eletroquímica contendo a solução do monômero de BBR foi mantida termostaticada durante a eletropolimerização. Cada filme de poliBBR foi formado em uma determinada temperatura (15, 20, 25, 30 e 35 °C). O perfil voltamétrico obtido para cada eletrodo ITO obtido durante as eletropolimerizações foram os mesmos previamente obtidos durante os estudos.

A seguir estão apresentados os perfis voltamétricos (Figura 24 – A, B, C e D) do estudo aquoso em tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ) obtido para cada temperatura investigada.



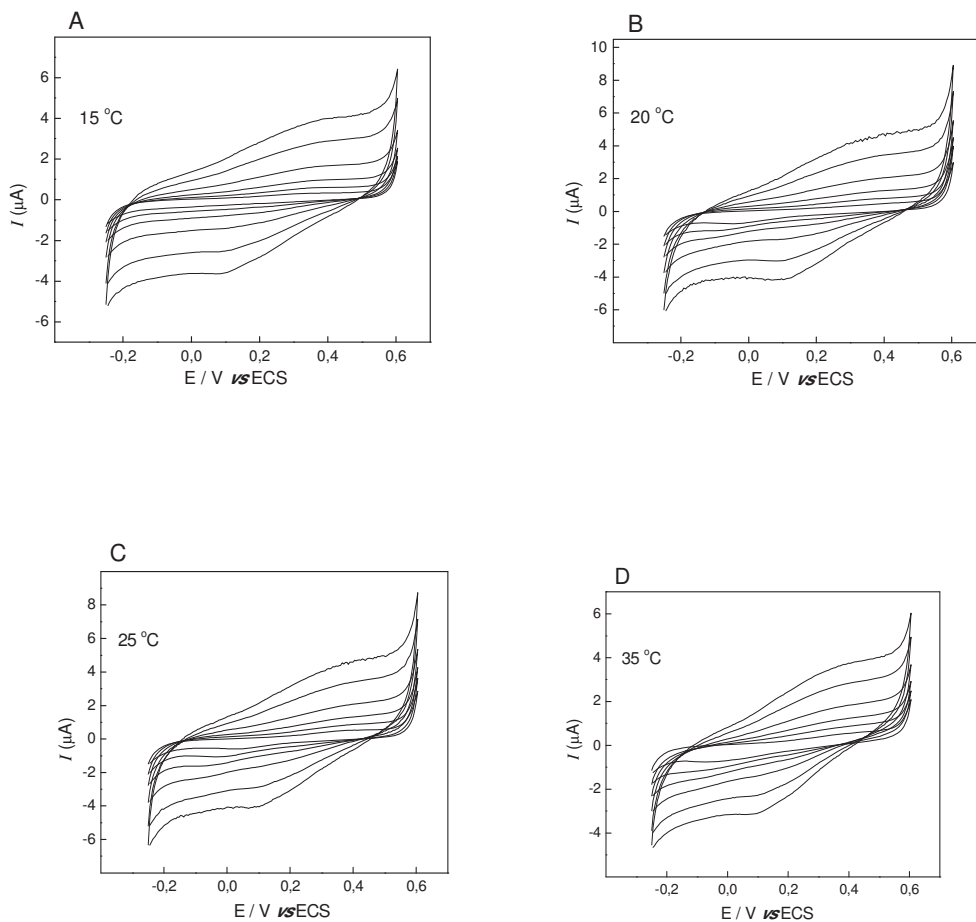


Figura 24. Efeito da velocidade de varredura ( $5$  a  $300 \text{ mV s}^{-1}$ ) sobre a resposta voltamétrica do poliBBR sobre o eletrodo ITO em tampão universal ( $\text{pH} \approx 2,0$ ). (A, B, C, D) referentes às temperaturas estudadas ( $15$ ,  $20$ ,  $25$  e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ), respectivamente.

Os coeficientes de transferência de elétrons ( $\alpha_a$ ) e as constantes aparentes de velocidade de transferência eletrônica ( $k_e$ ) foram calculadas pelo diagrama de Tafel de acordo com o método descrito por Laviron [(Laviron 1974); (Laviron *et al.* 1980)]. Para altos valores de velocidade de varredura ( $>15 \text{ mV s}^{-1}$ ), a dependência do potencial de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura torna-se linear (Figura 25 – A, B, C e D), e a partir desta relação é possível determinar os coeficientes de transferência de elétrons pela inclinação angular das retas (Equação 2) [(Laviron 1974)]:

$$\text{inclinação angular anódica} = \frac{2,303RT}{\alpha_a nF} \quad (2)$$

Na qual  $R$ ,  $T$ ,  $F$  e  $n$  são a constante de gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), temperatura absoluta ( $273 \text{ K}$ ), constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) e o número de elétrons envolvidos no processo redox, respectivamente.

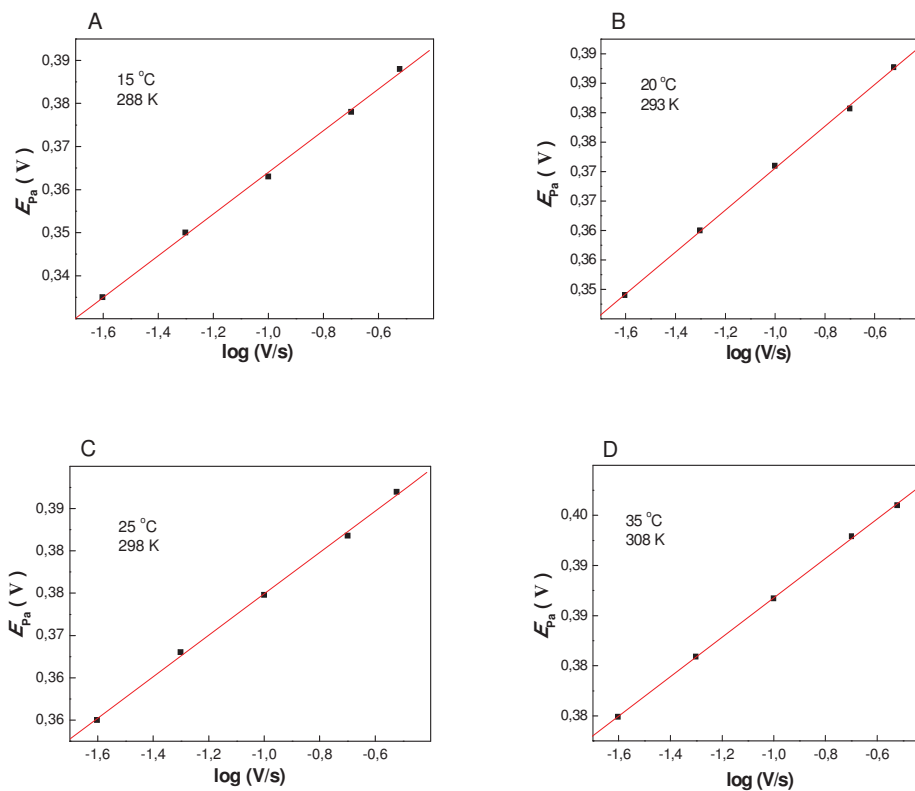


Figura 25. Dependência do potencial de pico anódico de referente a cada temperatura estudada em função do logaritmo velocidade de varredura de potenciais.

A constante aparente de velocidade de transferência eletrônica ( $k_e$ ) para cada temperatura estudada foi determinada utilizando a equação 3 [(Laviron 1974); (Laviron *et al.* 1980)]:

$$k_e (\text{anódico}) = \frac{2,303 \alpha_a n F v_a}{RT} \quad (3)$$

Para o cálculo da constante aparente de velocidade de transferência eletrônica ( $k_e$ ), foi utilizada a velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  ( $v_a$ ). A Tabela 2 apresenta os valores obtidos dos estudos anteriores com a utilização das equações mencionadas.

A Tabela 2 reúne os dados obtidos da Figura 25 (A, B C e D), de acordo com as equações (2) e (3):

Temperatura (K)	$k_e$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\ln k_e$
288	4,9530	1,600
293	7,4675	2,010
298	10,8237	2,3217
308	13,4337	2,8007

Com os valores obtidos (Tabela 2) foi possível observar uma linearidade entre logaritmo neperiano dos valores de  $k_e$  em relação ao inverso da temperatura (Figura 26).

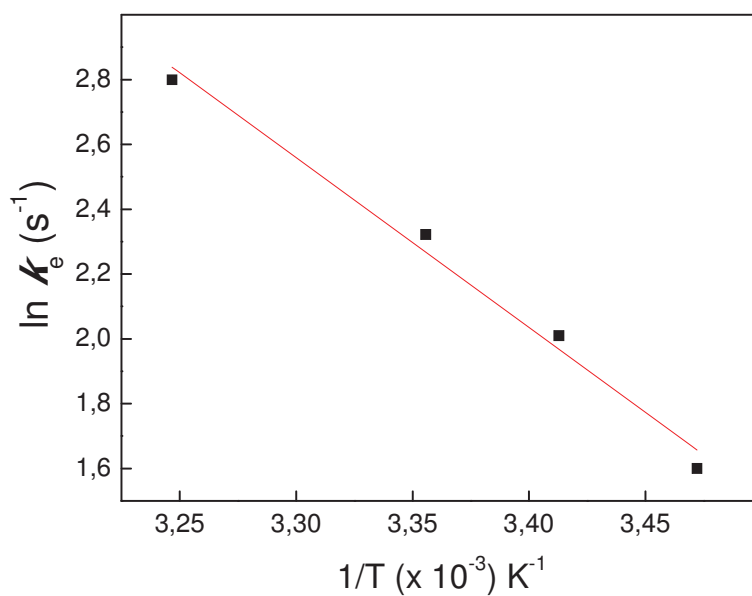


Figura 26: Relação entre o  $\ln k_e$  e o inverso da temperatura ( $1/T$ ).

De acordo com a relação de Arrhenius [(Zeman 1992); (Ertel *et al.* 1990)] e com os dados obtidos durante o estudo da influência da temperatura na formação do filme de poliBBR, foi possível calcular a energia de ativação ( $E_a$ ) na formação da cadeia polimérica sobre o eletrodo, bem como a constante de Arrhenius ( $A$ ) (Tabela 3):

Tabela 3. Valores obtidos de acordo com as relações de Arrhenius.

$\ln A$ = coeficiente linear $-E_a/R$ = coeficiente angular
--

<b><math>\ln A</math></b>	<b><math>-E_a/R</math></b>	<b><math>A</math></b>	<b><math>E_a</math> (K J<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)</b>
3,40001	-5,2410	19,8549	43,5737

Assim como nos demais estudos, foram medidos os espectros de UV-Vis para cada eletrodo contendo o filme de poliBBR eletropolimerizado em diferentes temperaturas (Figura 27).

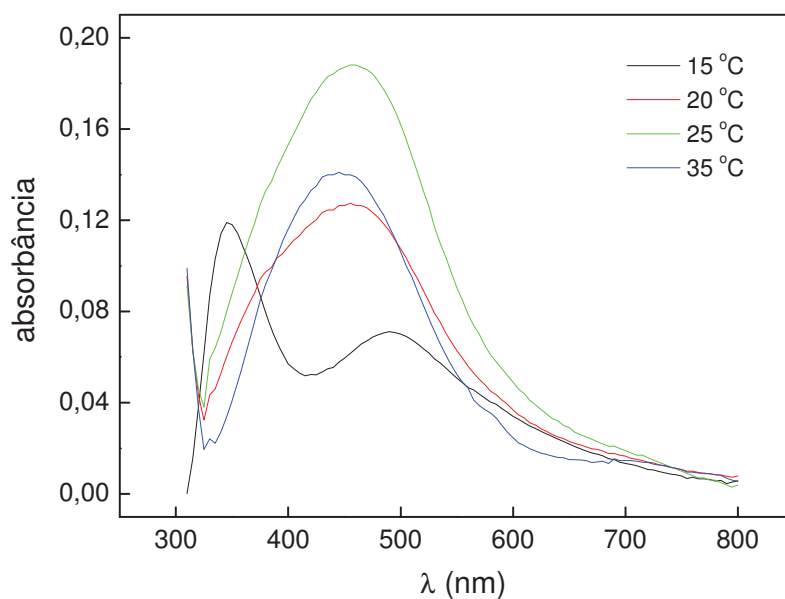


Figura 27: Espectro de absorção na região do visível para cada eletrodo contendo o filme de poliBBR eletropolimerizado a diferentes temperaturas.

Na Figura 27, para a temperatura de 15 °C, observa-se duas bandas de absorção eletrônica que estão relacionadas às conformações *cis* e *trans* do polímero de BBR. Este comportamento está relacionado com a baixa cinética da reação ocorrida durante a eletropolimerização. Para as outras temperaturas estudadas, levando-se em conta o aumento da energia cinética envolvida com o aumento da temperatura, observa-se uma banda de absorção eletrônica relacionada com a conformação *trans*, onde a de maior intensidade foi para a temperatura de 25 °C.

## 5.6 Estudo da morfologia do filme de poliBBR

A morfologia do filme eletropolimerizado em ITO foi estudada utilizando-se a microscopia de força atômica (AFM). Vale ressaltar a forte aderência do filme polimérico de BBR às lamínas de ITO, observando-se a impossibilidade de riscar o filme devido à qualidade da eletropolimerização.

As Figuras 28, 29 e 30 mostram imagens da superfície do filme de BBR eletropolimerizado com velocidade de varredura de potenciais de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  para diferentes números de ciclos durante a etapa de eletropolimerização.

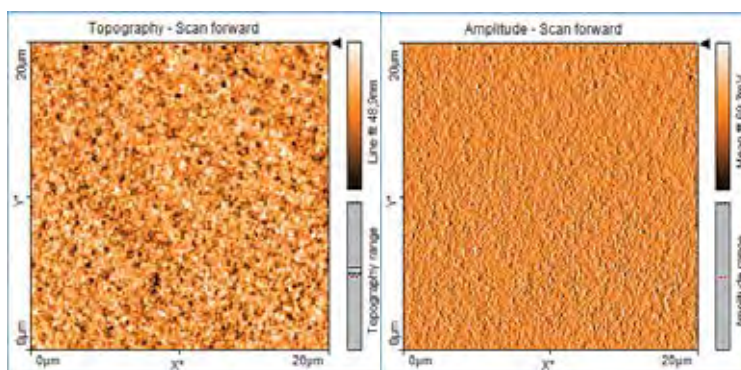


Figura 28. Imagens AFM *in situ* ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 30 ciclos de eletropolimerização.

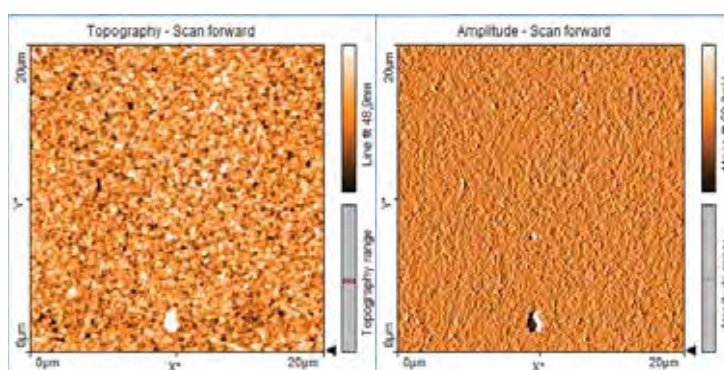


Figura 29. Imagens AFM *in situ* ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 60 ciclos de eletropolimerização.

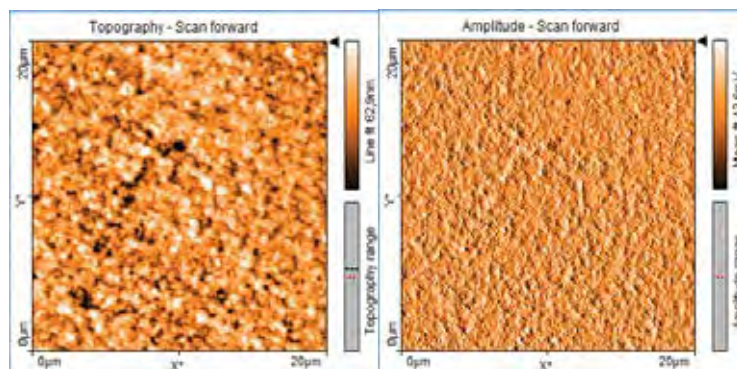


Figura 30. Imagens AFM *in situ* (20 x 20  $\mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 90 ciclos de eletropolimerização.

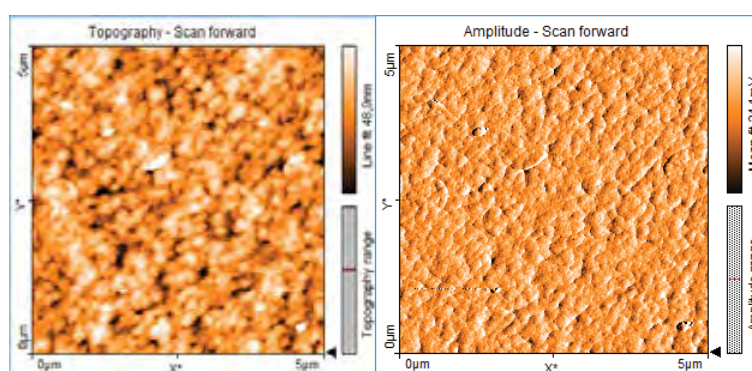


Figura 31. Imagens AFM *in situ* (5 x 5  $\mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 30 ciclos de eletropolimerização.

As Figuras 31, 32 e 33 mostram as imagens dos mesmos filmes acima estudados, mas com maior ampliação óptica, 5 x 5  $\mu\text{m}^2$ . É possível evidenciar a morfologia superficial do filme de poliBBR, bem como as diferentes porosidades, rugosidade, de acordo com o aumento no número de ciclos durante a etapa de eletropolimerização.

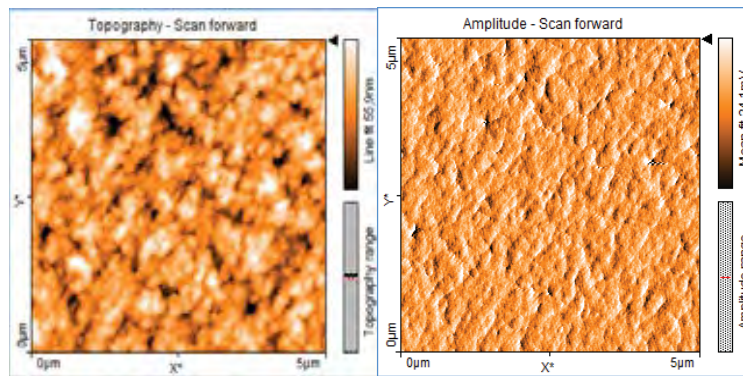


Figura 32. Imagens AFM *in situ* ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 60 ciclos de eletropolimerização.

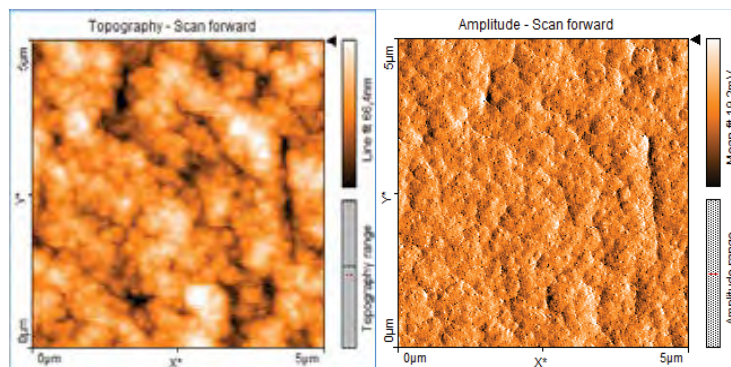


Figura 33. Imagens AFM *in situ* ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) de poliBBR. 90 ciclos de eletropolimerização.

Foi possível observar nas imagens dos filmes de poliBBR em ITO a homogeneidade na cadeia polimérica, a ausência de falhas na estrutura do polímero, concluindo que o filme foi formado na superfície do ITO, para ambos os números de ciclos estudados, com ótima repetibilidade. As diferenças nas rugosidades proporcionam a imobilização de íons metálicos de interesse (estudos desenvolvidos no decorrer do trabalho).



## 5.7 Influência do pH sobre a resposta voltamétrica do eletrodo de poliBBR

O estudo da influência do pH em solução aquosa para o filme de poliBBR foi realizado, investigando-se o efeito do pH sobre a resposta voltamétrica de cada eletrodo contendo o filme de poliBBR. O estudo foi realizado com solução tampão universal, ajustando-se os valores de pHs das soluções com soluções concentradas de NaOH e/ou HCl. Foram registrados voltamogramas cíclicos em cada pH estudado, o efeito da variação do pH sobre a resposta voltamétrica do eletrodo contendo poliBBR é apresentado na Figura 34.

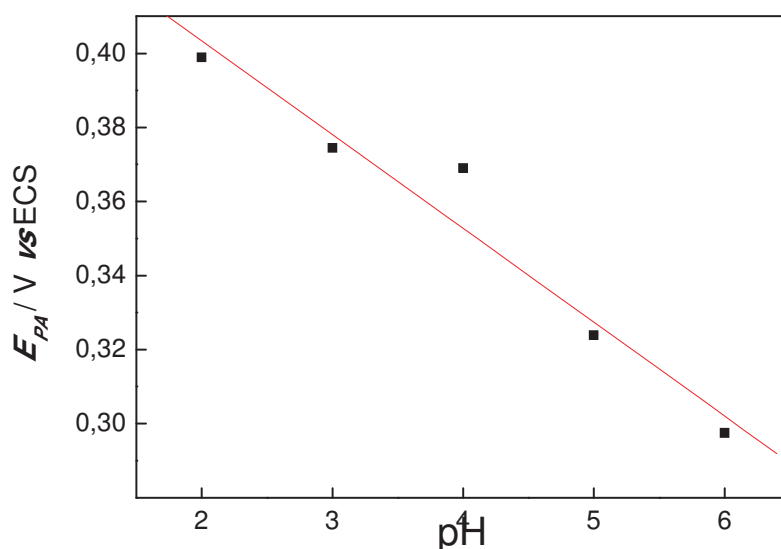


Figura 34: Efeito do pH sobre a resposta do eletrodo de poliBBR em tampão universal.

Observou-se um decréscimo na magnitude do potencial de pico anódico em solução tampão universal no intervalo de pH 2,0 a 5,0. No intervalo de pH de 6,0 a 12,0 verificou-se a perda total ou parcial do sinal referente ao par redox no grupo azo do poliBBR. Esse comportamento está associado à influência da concentração dos íons  $H^+$  e/ou  $OH^-$  na solução frente ao o nitrogênio contido no poliBBR [(Nechay *et al.* 1986)].

A faixa de potencial anódica estudada (0,29 V a 0,40 V vs ECS) foi linear de acordo com a mudança de pH (valores de 2,0 a 6,0), obtendo-se uma inclinação de  $-0,025 \text{ mV pH}^{-1}$ , sugerindo que o número da transferência de prótons é igual ao número da transferência de elétrons, o valor encontrado está relacionado a dois elétrons de transferência de acordo com o par redox do polímero de BBR.

## **6. Imobilização de íons metálicos (Cu(II) e Ni(II)) na matriz polimérica do poliBBR**

Foi estudada a seletividade de íons metálicos na matriz polimérica de BBR eletropolimerizado em ITO. A partir dos filmes eletropolimerizados em ITO ( $1,0 \text{ cm}^2$  de área) foi possível realizar a imobilização do cobre (II). O ITO contendo o poliBBR foi imerso em solução de acetato de cobre  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  por determinados períodos de tempo (24, 48, 72 e 96 horas). Após esses períodos de tempo, o eletrodo foi retirado da solução, lavado com água deionizada e submetido à espectroscopia de UV-Vis e realizado o estudo eletroquímico em solução tampão universal (pH 2,0).

A Figura 35 exhibe o perfil espectroscópico na região do visível dos eletrodos recobertos com o filme de poliBBR submetidos a crescentes períodos de imersão em solução contendo íons cobre.

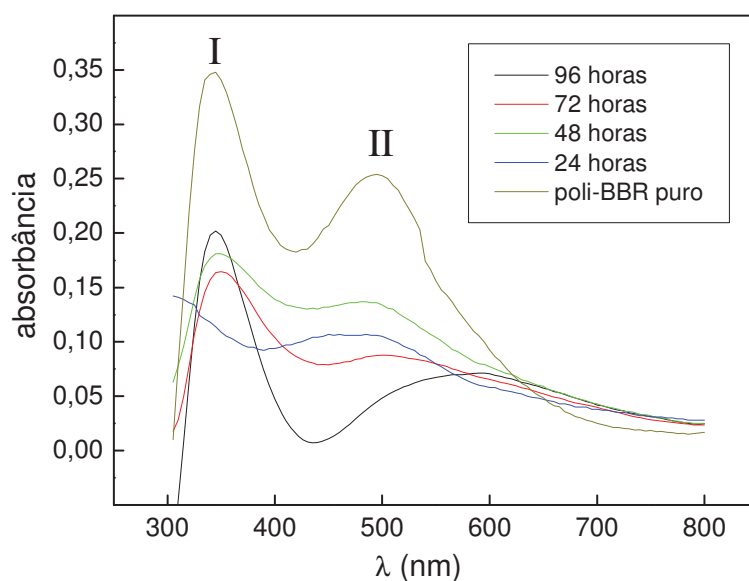


Figura 35. Espectros de absorção do ITO recoberto com poliBBR para os períodos de tempo em imersão em acetato de cobre.

Na Figura 35 pode-se observar dois picos de absorção, em 350 nm (I) e 500 nm (II), referentes às conformações *cis* e *trans* do polímero de BBR. Supõe-se que com o aumento no tempo de imersão do eletrodo em acetato de cobre ocorra uma maior imobilização do íon na matriz polimérica. Com o aumento na imobilização do íon metálico na matriz polimérica, ocorre a distorção conformacional do poliBBR. O íon metálico foi alojado no grupo azo da estrutura polimérica do poliBBR, além de modificar a conformação da cadeia polimérica de acordo com o tempo de imersão do eletrodo no acetato de cobre. Supostamente no caso do íon cobre(II), o íon metálico ocupa os sítios quadrado planares na cadeia polimérica de BBR, por isso a inversão conformacional do poliBBR.

Com os dados obtidos, foram tomados os comportamentos voltamétricos de 50 mV s<sup>-1</sup> obtidos para cada período de tempo estudado, sendo assim possível relacionar os

potenciais de picos anódicos ( $E_{pa}$ ) com o tempo de imersão em acetato de cobre (Figura 36).

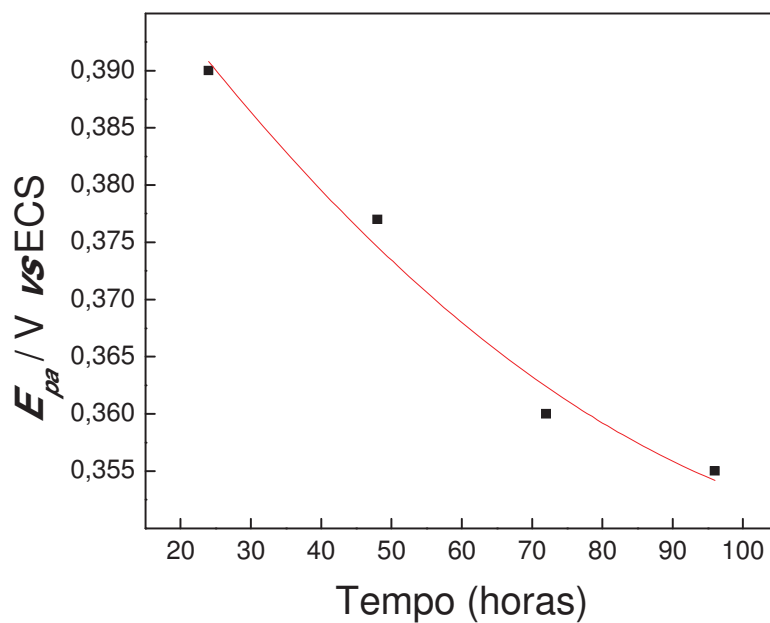


Figura 36. Relação dos potenciais de picos anódicos ( $E_{pa}$ ) com o tempo em horas de imersão do poliBBR em acetato de cobre ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ).

O mesmo estudo foi realizado aumentando-se a concentração de acetato de cobre para  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Resultados semelhantes podem ser observados na Figura 37, onde está apresentada a relação dos potenciais de picos anódicos ( $E_{pa}$ ) com o tempo de imersão de cada eletrodo contendo poliBBR em acetato de cobre mais concentrado.

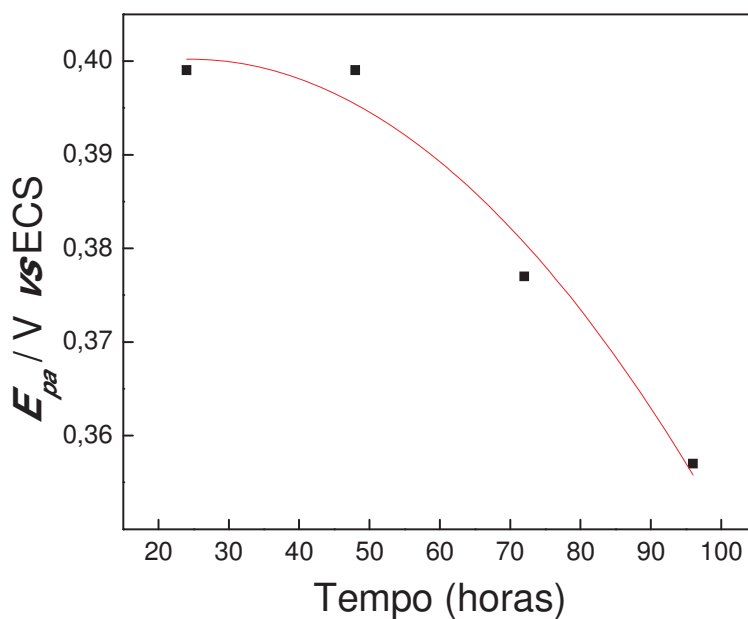


Figura 37. Relação dos potenciais de picos anódicos ( $E_{pa}$ ) com o tempo em horas de imersão do poliBBR em acetato de cobre ( $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Depois do estudo realizado do comportamento do eletrodo de poliBBR contendo o íon cobre(II) em sua estrutura, 10 eletrodos de ITO  $1,0 \text{ cm}^2$  de área contendo o filme de poliBBR, foram mantidos imersos em soluções contendo diferentes íons metálicos (concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) por 24 horas, afim de se realizar a incorporação desses diferentes íons na matriz polimérica. Após 24 horas cada eletrodo foi retirado da solução e submetido à espectroscopia UV-Vis, onde se obteve perfis espectroscópicos semelhantes, porém com diferentes intensidades de absorbâncias para os diferentes íons metálicos. A Figura 38 representa a porcentagem da seletividade do eletrodo de poliBBR contendo cada íon metálico imobilizado em sua matriz polimérica (Pb(II), Mn(II), Cu(II), Ni(II), Na(I), Zn(II), Cd(II), Co(II), Mg(II)). Para o cálculo da seletividade, foi feito o cálculo da diferença do valor de absorbância encontrado para o poliBBR puro com os valores de absorbância do poliBBR-metal. Considerado o níquel

(maior intensidade de absorvância encontrada no estudo) como 100% e o cobalto (menor intensidade de absorvância encontrada no estudo) como 0% (valor negativo encontrado na diferença dos valores de absorvâncias do poliBBR puro e poliBBR-metal), os demais valores de seletividades para os demais íons metálicos estudados podem ser observados na Figura 38.

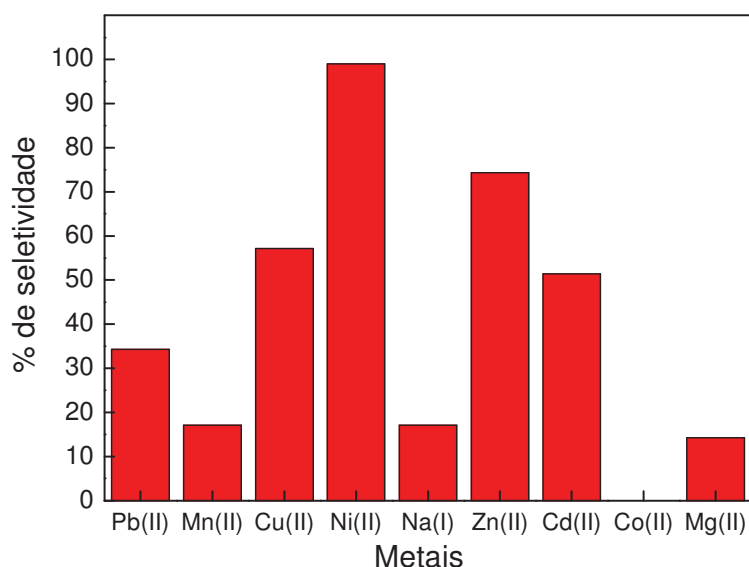


Figura 38. Porcentagem relativa a seletividade para cada eletrodo de poliBBR contendo o íon metálico incorporado ( $\lambda = 500 \text{ nm}$ ).

Conforme verificado na Figura 38, o filme de poliBBR contendo o íon níquel incorporado foi o que apresentou a maior intensidade de absorvância, sendo assim o de maior seletividade. O comportamento eletroquímico do eletrodo contendo o poliBBR-níquel foi avaliado através de voltametria cíclica.

A Figura 39 exhibe o perfil espectroscópico na região do visível dos eletrodos de poliBBR submetidos a crescentes períodos de imersão em acetato de níquel  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  por determinados períodos de tempo (24, 48, 72, 96 e 120 horas).

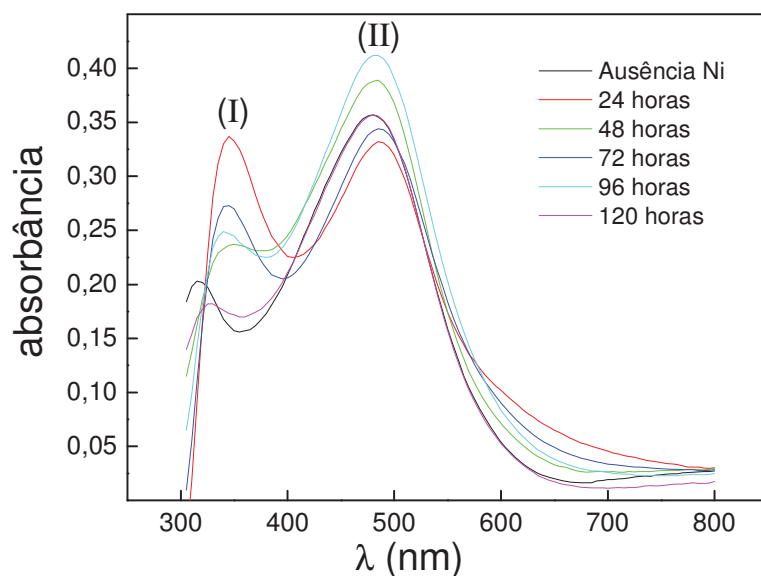


Figura 39. Espectros de absorção do ITO recoberto com poliBBR para os períodos de tempo em imersão em acetato de níquel.

Na Figura 39 pode-se observar dois picos de absorção, em 350 nm (I) e em 500 nm (II), referentes às conformações *cis* e *trans* do polímero de BBR. O íon níquel(II) possui a complexação octaédrica, com isso, supõe-se que na cadeia polimérica de poliBBR, com o aumento no tempo de imersão do íon metálico, conseqüentemente o aumento na imobilização dos íons Ni(II) na estrutura do polímero, ocorra a inversão da conformação *cis* para a conformação *trans*, devido ao impedimento estérico causado no polímero de BBR.

Diferentemente do comportamento do poliBBR-Cu, o poliBBR-Ni possui provavelmente ocupação octaédrica nos sítios do polímero de BBR, levando-se em consideração os contra íons acetato, explicando-se a mudança na conformação polimérica observada.

O estudo eletroquímico para cada eletrodo de poliBBR-Ni foi investigado. São apresentados a seguir estudos das velocidades de varreduras de potenciais (5 a 100  $\text{mV s}^{-1}$ ), mostrando o comportamento eletroquímico de cada eletrodo de

poliBBR depois de imersos em acetato de níquel ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) por um período de tempo de imersão, 24, 48, 72, 96 e 120 horas) (Figuras 40 a 44).

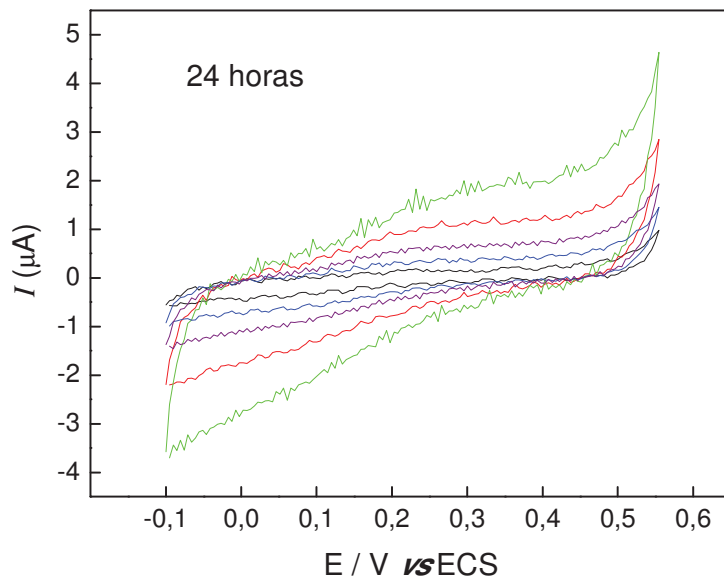


Figura 40. Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo imerso por 24 horas em acetato de níquel  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

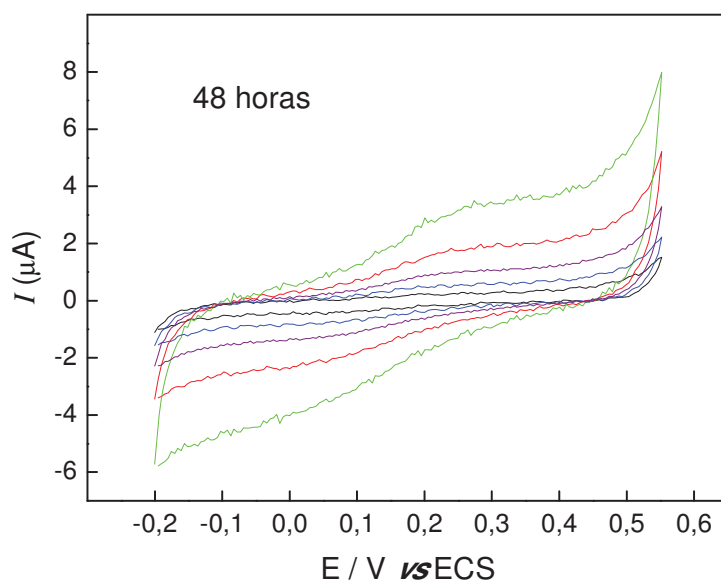


Figura 41. Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo imerso por 48 horas em acetato de níquel  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .



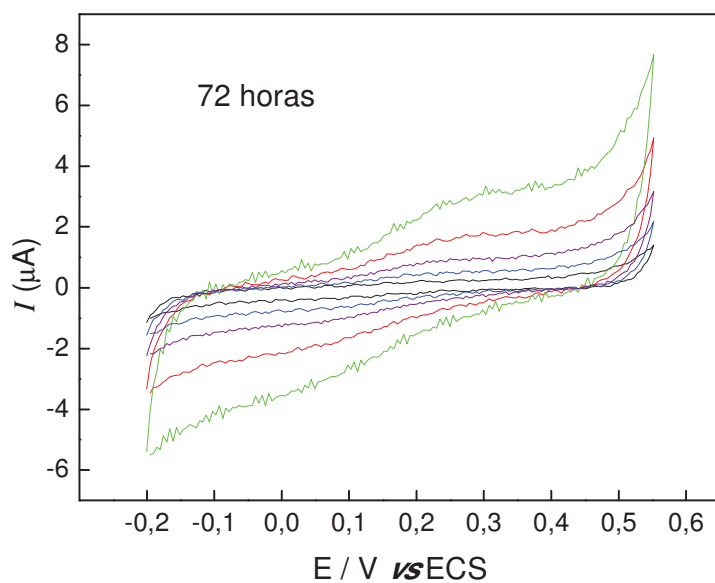


Figura 42. Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo imerso por 72 horas em acetato de níquel  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

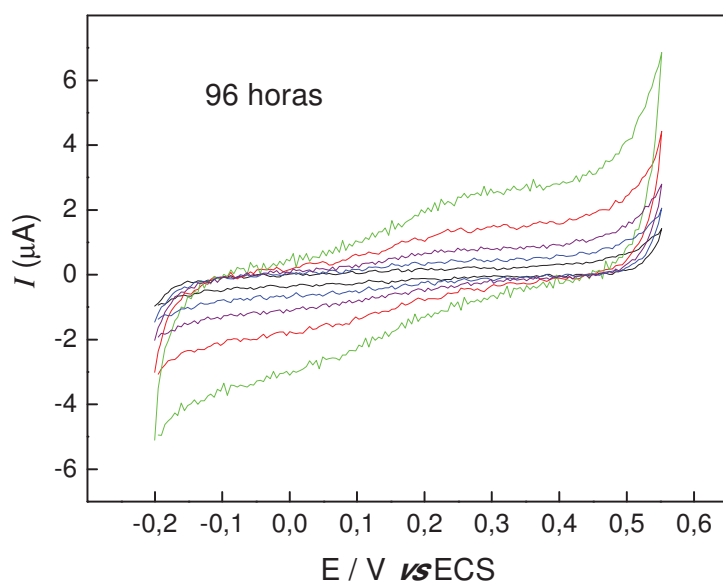


Figura 43. Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo imerso por 96 horas em acetato de níquel  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

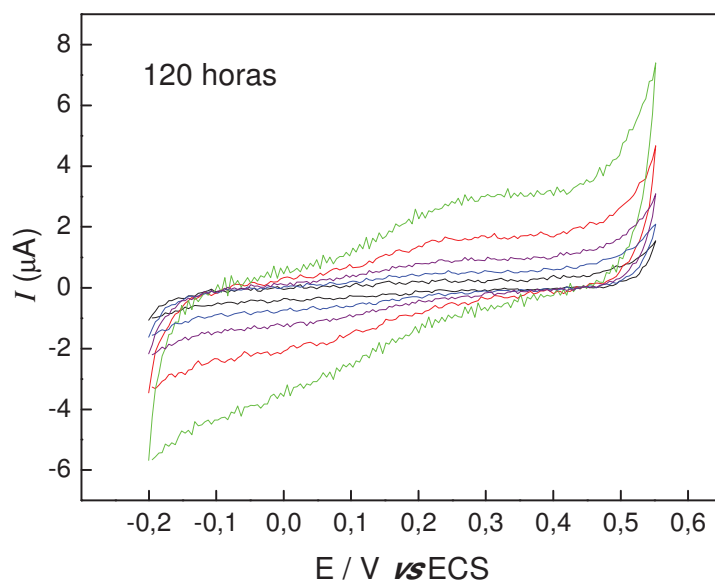


Figura 44. Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo imerso por 120 horas em acetato de níquel  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Foram analisados os comportamentos voltamétricos de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  obtidos para cada período de tempo estudado, sendo assim possível relacionar os potenciais de picos anódicos ( $E_{pa}$ ) com o tempo em horas de imersão em acetato de níquel (Figura 45).

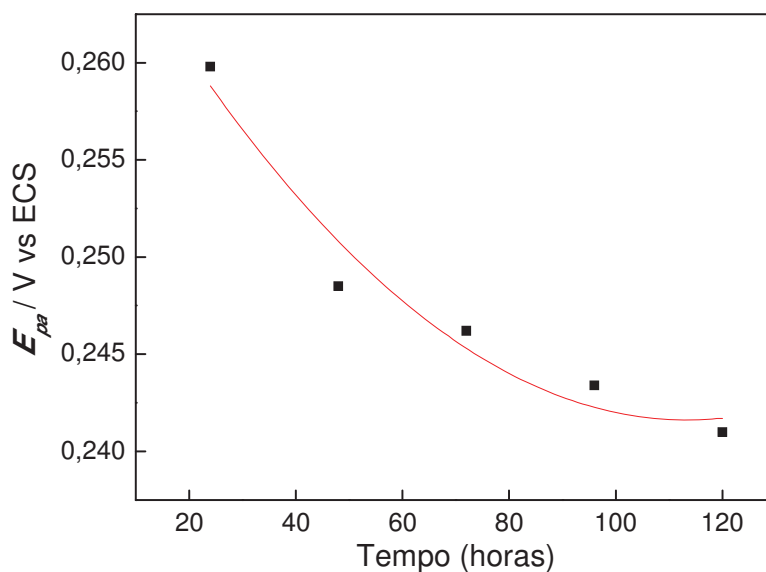


Figura 45. Relação dos potenciais de pico anódicos ( $E_{pa}$ ) com o tempo em horas de imersão do poliBBR em acetato de níquel (concentração  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ).

A partir da Figura 45 foi possível observar um deslocamento no valor de potencial de pico anódico em relação ao tempo de imersão do eletrodo na solução contendo o íon metálico, isso porque conforme mais tempo do eletrodo na solução de acetato de níquel, maior a quantidade de imobilização do íon metálico na matriz polimérica, tendendo a um potencial constante após 120 horas de imersão.

## 7. Conclusão

Este trabalho possibilitou o desenvolvimento de filmes de poliBBR eletrodepositados em substratos condutores ITO. Os eletrodos desenvolvidos apresentaram fácil construção, possuem baixo custo, responderam com boa sensibilidade e baixo tempo de resposta.

Além disso, os resultados obtidos evidenciaram a viabilidade do emprego do eletrodo recoberto com o filme polimérico de Bismarck Brown R na utilização de sensores químicos em determinações analíticas. Os eletrodos desenvolvidos foram

otimizados variando-se parâmetros analíticos durante as etapas de eletropolimerização do filme de poliBBR, mostrando estabilidade, reprodutividade e repetibilidade, além de forte aderência ao substrato condutor ITO.

Foi possível imobilizar íons metálicos de interesse na cadeia polimérica de BBR, comprovando-se os diferentes comportamentos na formação polimérica com conformações mistas (conformação *cis* e *trans*) de acordo com a geometria relacionada ao íon metálico.

Vale ressaltar que muitos resultados obtidos no trabalho foram inéditos, por este motivo foram discutidos com suposições, visto que existem poucos ou nenhum trabalho relacionados com o poliBBR na literatura.

Este trabalho também buscou empregar metodologias e técnicas eletroanalíticas e ópticas, sendo estas eficazes para a caracterização do eletrodo contendo o filme de poliBBR.

### **Futuras Atividades**

- Estudar o comportamento na imobilização de outros metais de interesse no polímero;
- Estudar o efeito da temperatura do poliBBR com um amplo intervalo de temperaturas;
- Realizar o estudo espectroeletroquímico do poliBBR;
- Avaliação da aplicação do sensor desenvolvido na determinação de substâncias de importância analítica;
- Realizar medidas de condutividade dos filmes;
- Investigações do polímero em diferentes substratos (Pt, carbono vítreo e pirolítico).

## 8. Referências Bibliográficas

ALAGESAN, K.; SAMUELSON, A. G. "Semiconducting charge-transfer complexes from oxidation of 1,5-diaminoanthraquinone." *Synthetic Metals* v. 87(1): 37-44.1997

ANDERSON, M. R. ; MATTES, B. R. ; REISS, H.; KANER, R. B. "Conjugated Polymer-Films for Gas Separations." *Science* v. 252(5011): 1412-1415.1991

BAUR, J. ; HOLZINGER, M. ; GONDRAN, C.; COSNIER, S. "Immobilization of biotinylated biomolecules onto electropolymerized poly(pyrrole-nitrilotriacetic acid)-Cu(2+) film." *Electrochemistry Communications* v. 12(10): 1287-1290.2010

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. "Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers." *Accounts of Chemical Research* v. 18(10): 309-315.1985

CATALDO, F. "Iodine: A ring opening polymerization catalyst for tetrahydrofuran." *European Polymer Journal* v. 32(11): 1297-1302.1996

CHANG, D. D. ; CRAWFORD, P. A. ; FULTON, J. A. ; MCBRIDE, R. ; SCHMIDT, M. B. ; SINITSKI, R. E.; WONG, C. P. "An Overview and Evaluation of Anisotropically Conductive Adhesive Films for Fine-Pitch Electronic Assembly." 43rd Electronic Components & Technology Conference : 1993 Proceedings v.: 320-326.1993

CHIU, H. T. ; LIN, J. S.; HUANG, C. M. "The Morphology and Conductivity of Polypyrrole Polyurethane Alloy-Films." *Journal of Applied Electrochemistry* v. 22(4): 358-363.1992

CIHANER, A.; ALGI, F. "Electrochemical and optical properties of new soluble dithienylpyrroles based on azo dyes." *Electrochimica Acta* v. 54(6): 1702-1709.2009

DO NASCIMENTO, G. M. ; DA SILVA, J. E. P. ; DE TORRESI, S. I. C.; TEMPERINI, M. L. A. "Comparison of secondary doping and thermal treatment in poly(diphenylamine) and polyaniline monitored by resonance Raman spectroscopy." *Macromolecules* v. 35(1): 121-125.2002

DUFRESNE, S. ; GAULTOIS, M.; SKENE, W. G. "Environmentally friendly preparation of a conjugated polyazostilbene: A photophysical and electrochemical investigation." *Optical Materials* v. 30(6): 961-967.2008

DURAN, R. S.; ZHOU, H. C. "Polymerization of Conducting Polymers Confined to Free Surfaces - a Comparison of the Langmuir-Blodgett Polymerizations of 3-Alkyl Pyrroles and 2-Alkyl Anilines." *Polymer* v. 33(19): 4019-4023.1992

ENGERT, C. ; UMAPATHY, S. ; KIEFER, W.; HAMAGUCHI, H. "Dynamic Structure of Charge-Carrier in Polyaniline by near-Infrared Excited Resonance Raman-Spectroscopy." *Chemical Physics Letters* v. 218(1-2): 87-92.1994

ERTEL, K. D.; CARSTENSEN, J. T. "Examination of a Modified Arrhenius Relationship for Pharmaceutical Stability Prediction." *International Journal of Pharmaceutics* v. 61(1-2): 9-14.1990

GAZOTTI, W. A. ; NOGUEIRA, A. F. ; GIROTTO, E. M. ; GALLAZZI, M. C.; DE PAOLI, M. A. "Flexible photoelectrochemical devices based on conducting polymers." *Synthetic Metals* v. 108(2): 151-157.2000

GERVALDO, M. ; FUNES, M. ; DURANTINI, J. ; FERNANDEZ, L. ; FUNGO, F.; OTERO, L. "Electrochemical polymerization of palladium (II) and free base 5,10,15,20-tetrakis(4-N,N-diphenylaminophenyl)porphyrins: Its applications as electrochromic and photoelectric materials." *Electrochimica Acta* v. 55(6): 1948-1957.2010

GIROLAMI, M. W.; ROUSSEAU, R. W. "Effects of Bismarck Brown-R on the Growth-Rates of Large and Small Potassium Alum Crystals." *Journal of Crystal Growth* v. 71(1): 220-224.1985

GONDRAN, C. ; ORIO, M. ; RIGAL, D. ; GALLAND, B. ; BOUFFIER, L. ; GULON, T.; COSNIER, S. "Electropolymerized biotinylated poly (pyrrole-viologen) film as platform for the development of reagentless impedimetric immunosensors." *Electrochemistry Communications* v. 12(2): 311-314.2010

GURUNATHAN, K. ; MURUGAN, A. V. ; MARIMUTHU, R. ; MULIK, U. P.; AMALNERKAR, D. P. "Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices." *Materials Chemistry and Physics* v. 61(3): 173-191.1999

HAESSNER, R. ; MUSTROPH, H.; BORSDORF, R. "Study on the Uv-Vis Spectral Behavior of Azo Dyes .8. Quantitative Study on Tautomericly Substituted 1-Phenylazo-2-Naphthole by Means of Uv-Vis Spectroscopy." *Dyes and Pigments* v. 6(4): 277-291.1985

HWANG, B. J. ; SANTHANAM, R.; LIN, Y. L. "Nucleation and growth mechanism of electropolymerization of polypyrrole on gold/highly oriented pyrolytic graphite electrode." *Journal of the Electrochemical Society* v. 147(6): 2252-2257.2000

IMISIDES, M. D. ; JOHN, R. ; RILEY, P. J.; WALLACE, G. G. "The Use of Electropolymerization to Produce New Sensing Surfaces - a Review Emphasizing Electrodeposition of Heteroaromatic-Compounds." *Electroanalysis* v. 3(9): 879-889.1991

**INZELT, G. "Conducting Polymers: A new era in electrochemistry." Springer, New York, 69.2008**

**KANAZAWA, K. K. ; DIAZ, A. F. ; GARDINI, G. P.; STREET, G. B. "Synthesis and Characterization of a Highly Conducting Organic Polymer." Journal of the Electrochemical Society v. 126(3): C130-C130.1979**

**KARAKISLA, M.; SACAK, M. "The preparation of polyaniline/polypyrrole conductive polymer films on polycarbonate-coated Pt electrodes." Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry v. 38(1): 51-59.2000**

**KARAKISLA, M. ; SACAK, M. ; ERDEM, E.; AKBULUT, U. "Synthesis and characterization of malonic acid-doped polyaniline." Journal of Applied Electrochemistry v. 27(3): 309-316.1997**

**KATHIRGAMANATHAN, P. ; SOUTER, A. M.; BALUCH, D. "Direct Electrodeposition of Poly(Pyrrole) on Continuous Carbon-Loaded Microporous Membrane Films." Journal of Applied Electrochemistry v. 24(4): 283-287.1994**

**KIANI, M. S.; MITCHELL, G. R. "The Role of the Counterion in the Preparation of Polypyrrole Films with Enhanced Properties Using a Pulsed Electrochemical Potential." Synthetic Metals v. 48(2): 203-218.1992**

**KOKETSU, J. ; KATO, K. ; ANDO, F.; FUJIMURA, Y. "Electrochemical Polymerization of 3-Aminopyridine and Some Characteristics." Synthetic Metals v. 60(1): 45-49.1993**

**KRAVETS, L. I. ; SATULU, V. ; DINESCU, G. ; GIL'MAN, A. B.; LIZUNOV, N. E. "Preparation of composite membranes by means of plasma polymerization of thiophene." High Energy Chemistry v. 42(5): 391-398.2008**

**KUWABATA, S.; MARTIN, C. R. "Investigation of the Gas-Transport Properties of Polyaniline." Journal of Membrane Science v. 91(1-2): 1-12.1994**

**LAMBER, R. ; JAEGER, N.; SCHULZEKLOFF, G. "Metal-Support Interaction in the Pd/Sio<sub>2</sub> System - Influence of the Support Pretreatment." Journal of Catalysis v. 123(2): 285-297.1990**

**LATONEN, R. M. ; KVARNSTROM, C. ; GRZESZCZUK, M.; IVASKA, A. "Study of electrolyte effects on electrochemical synthesis and p-doping of poly(thienyl biphenyl) films." Synthetic Metals v. 130(3): 257-269.2002**

**LAVIRON, E. "Adsorption, Autoinhibition and Autocatalysis in Polarography and in Linear Potential Sweep Voltammetry." Journal of Electroanalytical Chemistry v. 52(3): 355-393.1974**

LAVIRON, E. "Surface Linear Potential Sweep Voltammetry - Equation of Peaks for a Reversible-Reaction When Interactions between Adsorbed Molecules Are Taken into Account." *Journal of Electroanalytical Chemistry* v. 52(3): 395-402.1974

LAVIRON, E.; ROULLIER, L. "General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram for a Surface Redox Reaction with Interactions between the Adsorbed Molecules - Applications to Modified Electrodes." *Journal of Electroanalytical Chemistry* v. 115(1): 65-74.1980

LEE, J. Y. ; ONG, L. H.; CHUAH, G. K. "Rechargeable Thin-Film Batteries of Polypyrrole and Polyaniline." *Journal of Applied Electrochemistry* v. 22(8): 738-742.1992

LI, X. G. ; HUANG, M. R. ; DUAN, W.; YANG, Y. L. "Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations." *Chemical Reviews* v. 102(9): 2925-3030.2002

LI, X. G. ; KRESSE, I. ; SPRINGER, J. ; NISSEN, J.; YANG, Y. L. "Morphology and gas permselectivity of blend membranes of polyvinylpyridine with ethylcellulose." *Polymer* v. 42(16): 6859-6869.2001

MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. "Conducting Polymers - Science and Technology." *Frontiers of Polymers and Advanced Materials* v.: 251-261.1994

MAIA, D. J. ; DE PAOLI, M. A. ; ALVES, O. L. ; ZARBIN, A. J. G.; DAS NEVES, S. "Conductive polymer synthesis in solid host matrices." *Quimica Nova* v. 23(2): 204-215.2000

NAOI, K. ; OURA, Y. ; MAEDA, M.; NAKAMURA, S. "Electrochemistry of Surfactant-Doped Polypyrrole Film(I) - Formation of Columnar Structure by Electropolymerization." *Journal of the Electrochemical Society* v. 142(2): 417-422.1995

NATALI, D. ; SAMPIETRO, M. ; FRANCO, L. ; BOLOGNESI, A.; BOTTA, C. "Mobility anisotropy in Langmuir-Blodgett deposited poly(3-methoxypentyl-tiophene)-based thin film transistors." *Thin Solid Films* v. 472(1-2): 238-241.2005

NECHAY, B. R. ; NANNINGA, L. B.; NECHAY, P. S. E. "Vanadyl (Iv) and Vanadate (V) Binding to Selected Endogenous Phosphate, Carboxyl, and Amino Ligands - Calculations of Cellular Vanadium Species Distribution." *Archives of Biochemistry and Biophysics* v. 251(1): 128-138.1986

OUYANG, J. Y.; LI, Y. F. "Great improvement of polypyrrole films prepared electrochemically from aqueous solutions by adding nonaphenol polyethyleneoxy(10)ether." *Polymer* v. 38(15): 3997-3999.1997



PETITJEAN, J. ; AEIYACH, S. ; FERREIRA, C. A. ; LACAZE, P. C.; TAKENOUTI, H. "A New Oscillatory Electrochemical Phenomenon Observed in the Electropolymerization of Pyrrole in Mecn+N(Bu)<sub>4</sub>Pf<sub>6</sub> on an Iron Electrode Studied by the Ring-Disk-Electrode Technique." *Journal of the Electrochemical Society* v. 142(1): 136-142.1995

PIRO, B. ; DANG, L. A. ; PHAM, M. C. ; FABIANO, S.; TRAN-MINH, C. "A glucose biosensor based on modified-enzyme incorporated within electropolymerised poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT) films." *Journal of Electroanalytical Chemistry* v. 512(1-2): 101-109.2001

PRON, A.; RANNOU, P. "Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors." *Progress in Polymer Science* v. 27(1): 135-190.2002

RAO, C. N. R. ; NAGARAJAN, R.; VIJAYARAGHAVAN, R. "Synthesis of Cuprate Superconductors." *Superconductor Science & Technology* v. 6(1): 1-22.1993

ROLING, B. "Dependence of ionic mobilities in mixed cation glasses on the nature of the mobile cations." *Physics and Chemistry of Glasses* v. 41(4): 188-191.2000

SCHUHMANN, W. ; KRANZ, C. ; WOHLSCHLAGER, H.; STROHMEIER, J. "Pulse technique for the electrochemical deposition of polymer films on electrode surfaces." *Biosensors & Bioelectronics* v. 12(12): 1157-1167.1997

SHERMAN, B. C. ; EULER, W. B.; FORCE, R. R. "Polyaniline - a Conducting Polymer - Electrochemical Synthesis and Electrochromic Properties." *Journal of Chemical Education* v. 71(4): A94-A96.1994

SKOTHEIM, T. A. ; TOURILLON, G. ; RAAEN, S. ; SAGURTON, M.; WILLIAMS, G. P. "Electrochemical Growth of Thin Polypyrrole Films Studied with Synchrotron Radiation Spectroscopy." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* v. 192: 93-Coll.1986

SOUSA, M. D. B. ; DALLAN, E. J.; BERTAZZOLI, R. "Obtention of heavy metal ions adsorbent material by 2-mercaptobenzimidazole electropolymerization at reticulated vitreous carbon surface." *Quimica Nova* v. 23(3): 326-330.2000

STANKOVIC, S. ; STANKOVIC, R. ; RISTIC, M. ; PAVLOVIC, O.; VOJNOVIC, M. "Some aspects of the electrochemical synthesis of polypyrrole." *Reactive & Functional Polymers* v. 35(3): 145-151.1997

TAN, K. L. ; TAN, B. T. G. ; KHOR, S. H. ; NEOH, K. G.; KANG, E. T. "The Effects of Synthesis Conditions on the Characteristics and Chemical Structures of Polyaniline - a Comparative-Study." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* v. 52(5): 673-680.1991

TANG, H. ; KITANI, A.; SHIOTANI, M. "Cyclic voltammetry of KI at polyaniline-filmed Pt electrodes .1. Formation of polyaniline-iodine charge transfer complexes." *Journal of Applied Electrochemistry* v. 26(1): 36-44.1996

TUNCA, U. "Aqueous Polymerization of Methyl-Methacrylate Initiated by Redox Pair - Ce(IV)-Azo Compounds with Methylol Functional-Groups and Synthesis of Copolymers." *Journal of Applied Polymer Science* v. 54(10): 1491-1497.1994

TUNCA, U. "Aqueous Polymerization of Acrylamide Initiated by Redox Pair - Ce(IV)-Azo Compounds with Methylol Functional-Groups." *European Polymer Journal* v. 31(8): 785-789.1995

WAINRIGHT, J. S.; ZORMAN, C. A. "Rutherford Backscattering Studies of Polypyrrole Films .1. Effect of Electrolyte on Deposition Efficiency." *Journal of the Electrochemical Society* v. 142(2): 379-383.1995

WANG, H. L. ; ROMERO, R. J. ; MATTES, B. R. ; ZHU, Y. T.; WINOKUR, M. J. "Effect of processing conditions on the properties of high molecular weight conductive polyaniline fiber." *Journal of Polymer Science Part B- Polymer Physics* v. 38(1): 194-204.2000

WEI, Y. ; JIA, X. ; JIN, D. ; MAITHAI, M. W. ; YEH, J. M. ; NARKIS, M.; SIEGMANN, A. "Synthesis of aniline oligomers with controlled molecular weight and narrow molecular weight distribution." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* v. 215: U422-U422.1998

WEI, Y. ; TANG, X. ; SUN, Y.; FOCKE, W. W. "A Study of the Mechanism of Aniline Polymerization." *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* v. 27(7): 2385-2396.1989

ZARBIN, A. J. G. ; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L. "Nanocomposites glass conductive polymers." *Synthetic Metals* v. 99(3): 227-235.1999

ZEMAN, S. "Relationship between the Arrhenius Parameters of the Low-Temperature Thermolysis and the C-13 and N-15 Chemical-Shifts of Nitramines." *Thermochimica Acta* v. 202: 191-200.1992

Autorizo a reprodução xerográfica para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Assinatura