



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

Cibely da Silva Martin

**Estudo e Caracterização da Eletropolimerização de Moléculas
Nanoestruturadas a Base de *Schiff***

São José do Rio Preto - SP

2013

Cibely da Silva Martin

**Estudo e Caracterização da Eletropolimerização de Moléculas
Nanoestruturadas a Base de *Schiff***

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

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza
Teixeira

**São José do Rio Preto
2013**

Martin, Cibely da Silva.

Estudo e caracterização da eletropolimerização de moléculas nanoestruturadas a base de *Schiff*. / Cibely da Silva Martin. - São José do Rio Preto: [s.n.], 2013.

156 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Marcos Fernando de Souza Teixeira

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Eletropolimerização. 2. Filmes poliméricos. 3. Comportamento eletroquímico. 4. Complexos de *Schiff*. 5. Sensor. I. Teixeira, Marcos Fernando de Souza. II. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 543.55

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

CIBELY DA SILVA MARTIN

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE
MOLÉCULAS NANOESTRUTURADAS A *BASE DE SCHIFF***

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

BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'antonia
Professor Associado Doutor
Universidade Estadual de Londrina (UEL)



Prof.^(a) Dr.^(a) Maria Valnice Zanoni
Professor Titular
IQ/UNESP – Araraquara

São José do Rio Preto, 19 de Abril de 2013

Dedicatória

Primeiramente dedico este
trabalho à Deus, por me dar
sabedoria para escolher o melhor
caminho a cada passo.

A minha mãe Cidinha, minha irmã Cíntya,
ao meu padrasto Paulo, pelo apoio e
carinho para conseguir trilhar os caminhos
/mais difíceis da vida.

Dedico ao meu noivo Vagner por
sonhar comigo e me fazer acreditar
que para toda luta há uma vitória

Em especial ao meu pai Sidney (in memoriam)
que mesmo não estando presente, sempre
estive ao meu lado em pensamento. E por
saber que sempre acreditou na minha
capacidade.

*“Conheça todas as teorias,
domine todas as técnicas,
mas ao tocar uma alma
humana, seja apenas outra
alma humana”.*

(Carl Jung)

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela força que me foi concedida durante esses anos para a realização deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira** pela orientação durante seis anos de carreira científica, por ter me proporcionado grandes ensinamentos na área científica e acadêmica.

Ao **Prof. Dr. Homero Marques Gomes** por toda ajuda, conselhos, amizade e principalmente pela confiança oferecida em todos esses anos.

A funcionária e amiga **Juvanir Ruys de Mello** pelo carinho, apoio, atenção e paciência que demonstrou em todas as minhas necessidades burocráticas e pessoais.

Ao **Prof. Dr. Eduardo Renê Perez Gonzáles** pela contribuição nas discussões e pelo equipamento para a realização das medidas de espectrometria de massa.

Ao **Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino** (Casé) pela contribuição e disponibilização dos equipamentos de microscopia de força atômica e espectroscopia Raman.

Aos meus colegas do Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES), **André, Camila Fernanda, Camila Proença, Danielle, Larissa, Luan, Marcos (tone), Ricardo, Thaísa, Wesley**, pelo compartilhamento e enriquecimento dos conhecimentos adquiridos. Em especial ao **Denilson, Diego** e **Yan** que além dos conhecimentos científicos fizeram parte da minha vida, me proporcionando conselhos pessoais e profissionais.

As minhas amigas **Débora** e **Denise** por me acompanhar nessa jornada, independente das escolhas e distância.

A todo corpo docente da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente (FCT/UNESP), em especial ao **Departamento de Física, Química e Biologia**, por toda contribuição para o desenvolvimento e progresso da dissertação.

Ao Instituto de Biociências, Letras, Ciências Exatas de São José do Rio Preto (IBiLCE/UNESP), em especial a **Prof^a. Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti** e a Seção Técnica de Pós-Graduação pela colaboração e dedicação ao programa de Pós-Graduação em Química.

A **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)**, pelo auxílio financeiro (Processo 2010/12524-6) e por acreditar no ganho científico dessa dissertação de mestrado.

A todos que, direta ou indiretamente, estiveram ao meu lado contribuindo, ajudando, atrapalhando ou questionando, meu “muito obrigada”, pois os obstáculos encontrados durante o desenvolvimento deste, me fizeram saborear com maior prazer a vitória de mais uma etapa cumprida.

Sumário

1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 Eletrodos Quimicamente Modificados por Eletropolimerização	01
1.2 Polímeros Condutores π-conjugados	02
1.3 Polímeros Condutores Baseados em Compostos a Base de Schiff	06
2 - OBJETIVOS	08
2.1 Objetivos Gerais	08
2.2 Objetivos Específicos para o Estudo com NH_2-salen	09
2.3 Objetivos Específicos para o Estudo com $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$	09
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	09
3.1 Reagentes	09
3.1.1 Reagentes Utilizados nas Sínteses	09
3.1.2 Reagentes Utilizados no Processo de Eletropolimerização	09
3.1.3 Reagentes Utilizados no Estudo do Comportamento Eletroquímico em Solução Aquosa	10
3.1.4 Reagentes Utilizados na Avaliação Eletroquímica dos Eletrodos Modificados como Sensores	10
3.2 Sínteses dos Monômeros – Ligantes	10
3.2.1 Síntese do Ligante Precursor: N,N'-bis(5-nitrosalicilidenoimina)“(NO₂)₂-salen”	10
3.2.2 Síntese do Ligante: N,N'-bis(5-aminosalicilidenoimina)“(NH₂)₂-salen”	11
3.2.3 Síntese do Ligante: N,N',N'',N'''-tetrabis(salicilideno)3,3',4,4'-bifenileno tetramino “Bisalphen”	12
3.2.4 Síntese do complexo: N,N',N'',N'''-tetrabis(salicilideno)3,3',4,4'-bifenileno tetramino de níquel(II) “Ni₂(Bisalphen)”	13
3.3 Soluções	13
3.3.1 Soluções Utilizada no Estudo do Monômero	13
3.3.1.1 Soluções para a Eletropolimerização para o monômero NH_2-salen	13
3.3.1.2 Soluções Utilizadas no Estudo da Eletropolimerização em ACN e DMSO	14
3.3.1.3 Soluções Utilizadas no Estudo da Influência da Concentração do Monômero NH_2-salen	14
3.3.2 Soluções Utilizadas no Estudo do Monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$	14
3.3.2.1 Soluções para a Eletropolimerização do Monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$	14
3.3.2.2 Soluções Utilizadas no Estudo da Influência da Concentração do Monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$	15
3.3.3 Solução Utilizada Para o Estudo do Comportamento Eletroquímico dos Eletrodos Modificados	15

3.3.4	<i>Solução Tampão Universal</i>	15
3.3.5	<i>Soluções Utilizadas para a Determinação do Analito</i>	16
3.4	Caracterização dos Ligantes por Espectroscopia na Região do Infravermelho e por Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível ...	16
3.5	Caracterização dos Ligantes (NO₂)₂-salen, (NH₂)₂-salen por Espectroscopia de Massa de Impacto Eletrônico (EI-MS)	17
3.6	Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes Poliméricos	17
3.7	Medidas Eletroquímicas	18
4 -	RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1	Síntese do ligante (NH₂)₂-salen	19
4.2	Caracterização dos Ligantes NO₂-salen e NH₂-salen	21
4.2.1	<i>Caracterização dos ligantes NO₂-salen e NH₂-salen por FTIR.....</i>	21
4.2.2	<i>Caracterização dos Ligantes NO₂-salen e NH₂-salen por Espectrofotometria no UV-Vís</i>	24
4.2.3	<i>Caracterização dos Ligantes NO₂-salen e NH₂-salen por Espectroscopia de Massa.....</i>	26
4.3	Eletropolimerização do Ligante-Monômero (NH₂)₂-salen	28
4.3.1	<i>Etapa de Eletropolimerização</i>	28
4.3.2	<i>Mecanismo de Eletropolimerização do Ligante-Monômero (NH₂)₂-salen</i>	34
4.3.3	<i>Estudo da Influência do Solvente</i>	38
4.3.4	<i>Estudo da Influência do Ácido</i>	43
4.3.5	<i>Estudo da Concentração do Monômero</i>	49
4.3.6	<i>Efeito da Velocidade de Varredura de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de NH₂-Salen</i>	52
4.3.7	<i>Efeito do Número de Ciclos de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de NH₂-salen</i>	54
4.4	Caracterização Estrutural e Morfológica do Filme Poli(NH-salen)	55
4.5	Caracterização em Solução Aquosa do Filme Poli(NH-salen)	57
4.5.1	<i>Efeito Contra Íon no Comportamento Eletroquímico do Filme poli(NH-salen).....</i>	58
4.5.2	<i>Efeito do pH no Comportamento Eletroquímico do Filme poli(NH-salen).....</i>	63
4.6	Aplicação do eletrodo modificado com poli(NH-salen) como sensor voltamétrico	65
4.7	Síntese do Complexo Ni₂(Bisalphen)	67
4.8	Caracterização do Complexo Ni₂(Bisalphen)	68
4.8.1	<i>Caracterização do complexo Ni₂(Bisalphen) por Espectroscopia no Infravermelho.....</i>	68
4.8.2	<i>Caracterização do Complexo Ni₂(Bisalphen) por Espectrofotometria no UV-Vís</i>	71
4.9	Eletropolimerização do Complexo Ni₂(Bisalphen)	73

4.9.1 Etapa de Eletropolimerização	73
4.9.2 Mecanismo de Eletropolimerização do Complexo Ni ₂ (Bisalphen)	78
4.9.3 Efeito do Número de Ciclos de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de Ni ₂ (Bisalphen).....	79
4.9.4 Efeito da Velocidade de Varredura de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de Ni ₂ (Bisalphen)	82
4.9.5 Efeito da Concentração do Monômero na Etapa de Eletropolimerização	85
4.9.6 Efeito do Comproporcionamento para o Filme poli[Ni ₂ (Bisalphen)] em Solução Aquosa	88
4.10 Caracterização Estrutural e Morfológica do Filme Polimérico de Ni ₂ (Bisalphen)	90
4.10.1 Caracterização por RAMAN	90
4.10.2 Caracterização por Microscopia Óptica e AFM	92
4.11 Caracterização Eletroquímica em Solução Aquosa do Filme Polimérico de Ni ₂ (Bisalphen)	95
4.11.1 Efeito do Eletrólito Suporte (Contra - Íon).....	95
4.11.2 Efeito do pH no Comportamento Eletroquímico do Filme Polimérico poli[Ni ₂ (Bisalphen)].....	97
4.12 Aplicação do Eletrodo Modificado com o poli[Ni ₂ (Bisalphen)] para Determinação de Brometo de n-butil Escopolamina	99
4.12.1 Efeito do pH na determinação do analito.....	101
4.12.2 Curva Analítica	103
4.12.3 Efeito dos Interferentes	104
4.12.4 Determinação em Amostra Real	105
5 - CONCLUSÃO	107
6 - PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	109
7 - REFERÊNCIAS	110
ANEXO I - Propriedade Química dos Solventes Não Aquosos	120
ANEXO II - Teste do Solvente na Etapa de Eletropolimerização NH ₂ -salen...	121
ANEXO III - Teste da Concentração do Monômero NH ₂ -salen na Etapa de Eletropolimerização	127
ANEXO IV - Valores de raio iônico, raio hidratado e entalpia de hidratação	134
ANEXO V - Teste do Número de Ciclos na Etapa de Eletropolimerização do Ni ₂ (Bisalphen)	135
ANEXO VI - Representação estrutural de complexos Metal-Schiff	142
ANEXO VII - Teste da Velocidade de Varredura na Etapa de Eletropolimerização do Ni ₂ (Bisalphen)	143
ANEXO VIII - Eletropolimerização do Ni ₂ (Bisalphen) em ITO	149

ANEXO IX- Propriedades do BBE	150
GLOSSÁRIO	151

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática para os possíveis mecanismos de eletropolimerização via cátion radical, onde R podem ser grupos —NH_2 , —COOH , $\text{—SO}_3\text{H}$, —C=N— e diferentes cadeias carbônicas. A) acoplamento —C—C— , B) —N—N— e C) —C—N—	04
Figura 2 – Representação esquemática das diferentes estruturas poliméricas. Figura adaptada [25,59]	05
Figura 3 – Representação esquemática do mecanismo de eletropolimerização do poli[Metal-Schiff] por ligação radical-radical. Figura adaptada [72]	07
Figura 4 – Representação esquemática do mecanismo de eletropolimerização do poli[Metal-Schiff] por interação cátion metálico e sistema π -conjugado. Figura adaptada [72].	07
Figura 5 – Estrutura molecular do ligante N,N' -bis(5-nitrosalicilidenoimina) “ $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ ”. (PM = 358,33 g mol ⁻¹)	11
Figura 6 – Estrutura molecular do ligante N,N' -bis(5-aminosalicilidenoimina) “ $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ ”. (PM = 298,34 g mol ⁻¹)	12
Figura 7 – Estrutura molecular do ligante N,N',N'',N''' -tetrabis(salicilideno)-3,3',4,4'-bifenileno tetramino “ <i>Bisalphen</i> ”. (PM = 646,73 g mol ⁻¹)	12
Figura 8 – Estrutura molecular do ligante N,N',N'',N''' -tetrabis(salicilideno)-3,3',4,4'-bifenileno tetramino de níquel(II) “ $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ ”. (PM = 760,09 g mol ⁻¹)	13
Figura 9 – Representação esquemática da célula eletroquímica com três eletrodos. ER = eletrodo de referência, ET = eletrodo de trabalho e EA = eletrodo auxiliar	19
Figura 10 – Representação esquemática do mecanismo de reação para a formação do $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$	20
Figura 11 – Representação do mecanismo de redução do grupo nitro para grupo amino, onde Ar representa estruturas aromáticas	21
Figura 12 – Espectros vibracionais referente ao (A) ligante precursor $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ e para o (B) ligante $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$, obtidos em um intervalo espectral de 4000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ com resolução de 4 cm ⁻¹	22
Figura 13 – Espectros vibracionais referente ao (A) ligante precursor $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ e para o (B) ligante $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$, obtidos em um intervalo espectral de 2000 cm ⁻¹ a 1000 cm ⁻¹ com resolução de 4 cm ⁻¹	23
Figura 14 – Espectros de absorção obtidos para 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ do ligante precursor (A) $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ e (B) ligante $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em DMF	24
Figura 15 – Representação esquemática das transições eletrônicas do tipo A) transição eletrônica de um elétron do par isolado do nitrogênio presente no grupo cromóforo (C=N) para um orbital anti-ligante da imina ($n \rightarrow \pi^*$), transição eletrônica dos elétrons dos orbitais π do grupo C=N para um orbital π^* do anel aromático ($\pi \rightarrow \pi^*$) e B) transição eletrônica dos elétrons dos orbitais π do sistema π -conjugado para um orbital π^* do anel aromático ($\pi \rightarrow \pi^*$)	25
Figura 16 – EI-MS para o ligante $\text{NO}_2\text{-salen}$ com as indicações dos picos de m/z para o íon molecular e os íons fragmentários	27
Figura 17 – EI-MS obtido a 244 °C para o ligante $\text{NH}_2\text{-salen}$	28

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos para o 1º e 25º ciclo de potencial para a etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ monômero (NH ₂) ₂ -salen dissolvidos em DMSO contendo 0,1 mol L ⁻¹ de PTBA. Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -1,0 V a 1,6 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	29
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos para o 1º e 25º ciclo de potencial para a etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ monômero (NH ₂) ₂ -salen dissolvidos em DMSO contendo 10% H ₂ SO ₄ (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,3 V a 1,0 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	31
Figura 20 – Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMSO/10% H ₂ SO ₄ . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹ na presença de oxigênio molecular	31
Figura 21 – Representação esquemática para o processo redox atribuído ao par R ¹ -NH-C-R ² /R ¹ -N=C-R ²	32
Figura 22 – Influência do oxigênio molecular presente em solução aquosa no comportamento eletroquímico do eletrodo modificado. Estudo em solução aquosa de KCl a 0,5 mol L ⁻¹ aplicando 5 mV s ⁻¹ na (A) presença e na (B) ausência de oxigênio molecular	33
Figura 23 – Estudo da velocidade de varredura em solução de KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,0) na presença de oxigênio molecular, para o eletrodo modificado com filme polimérico de (NH ₂) ₂ -salen, variando a velocidade de (A) 5 mV s ⁻¹ a 25 mV s ⁻¹ e de (B) 50 mV s ⁻¹ a 200 mV s ⁻¹	34
Figura 24 – Representação esquemática da estrutura ressonante para o cátion radical do monômero (NH ₂) ₂ -salen. Deslocalização da carga radical sobre o carbono 2 (C2); 4 (C4) e 6 (C6) em referência ao grupo Schiff	35
Figura 25 – Representação esquemática para a formação do polímero a partir do monômero (NH ₂) ₂ -salen através do acoplamento nitrogênio – carbono (C4) entre monômeros cátion radical (ligação fenazina – rota A)	37
Figura 26 – Representação esquemática para a formação do polímero a partir do monômero (NH ₂) ₂ -salen através do acoplamento nitrogênio – carbono (C4), entre um monômero cátion radical e um monômero não radical (ligação azina – rota B)	37
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos para o processo de eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ monômero (NH ₂) ₂ -salen dissolvidos em (A) DMSO e (B) ACN, ambos contendo 10% H ₂ SO ₄ (v/v). Eletropolimerização obtida para 25 ciclos de potenciais em um intervalo de potencial de -0,3 V a 1,0 V vs. ECS e -0,3 V a 1,0 V vs. ECS, para os solventes DMSO e ACN, respectivamente. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	40
Figura 28 – Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em (A) DMSO e (B) ACN. Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹ na presença de oxigênio molecular	41
Figura 29 – Voltamograma cíclico obtido em solução aquosa de KCl 0,5 mol L ⁻¹ para filme polimérico obtido pela eletropolimerização do monômero (NH ₂) ₂ -salen em A) ACN e B) DMSO na presença de H ₂ SO ₄ e HCl a 10% (v/v)	44
Figura 30 – Representação esquemática da interação entre os ânions (X) provenientes dos ácidos com os monômeros (NH ₂) ₂ -salen em solução não aquosa. R representa o restante da estrutura do monômero (NH ₂) ₂ -salen (Figura 6)	46

Figura 31 – Voltamogramas cíclicos em KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado por eletropolimerização em A) ACN/5% HCl e B) DMSO/10% H ₂ SO ₄ . Concentração de 0,1, 0,5 e 1,0 mmol L ⁻¹ do monômero (NH ₂) ₂ -salen	50
Figura 32 – Concentração de espécie eletroativa em função da concentração do monômero utilizado para o processo de eletropolimerização em A) ANC/5% HCl e B)	52
Figura 33 – Dependência dos valores de concentração de espécie eletroativa em função da velocidade de varredura de potenciais na etapa de eletropolimerização. Filmes poliméricos de poli(NH-salen) obtido em DMSO/10% H ₂ SO ₄ contendo 0,5 mmol L ⁻¹ do monômero NH ₂ -salen	53
Figura 34 – A) Imagem micrométrica obtida por microscopia óptica com objetiva de 50X (microscópio acoplado ao espectrógrafo micro-Raman)	56
Figura 35 – Espectros Raman para o poli(NH-salen) obtido em diferentes posições da superfície de platina. Laser 633 nm	56
Figura 36 – Dependência da A) variação de potencial (ΔE) e do B) potencial de meia ($E_{1/2}$) em função da razão [carga do íon íon]/[raio hidratado] dos ânions presente em solução aquosa	59
Figura 37 – Dependência da variação de potencial (ΔE) em função da razão [carga do íon]/[raio iônico] dos cátions presente em solução aquosa	61
Figura 38 – Dependência da concentração de espécie eletroativa (Γ) em função da entalpia de hidratação ($\Delta H_{\text{hidratação}}$) dos cátions presente em solução aquosa	63
Figura 39 – Variação dos valores de potencial de meia ($E_{1/2}$) em função do pH. Análises realizadas em tampão universal (faixa de pH de 2,0 a 9,0) para o eletrodo modificado com poli(NH-salen)	64
Figura 40 – Representação esquemática para os diferentes mecanismos de oxi-redução envolvendo os ânions (A ⁻) presentes em solução. Figura adaptada [123]. Onde A representa o intervalo de pH de 2,0 a 3,0; B de 3,0 a 7,0; e C de 7,0 a 9,0.	64
Figura 41 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado com poli(NH-salen) obtidos em A) KCl 0,5 mol L ⁻¹ , B) tampão universal e em C) tampão universal + KCl 0,5 mol L ⁻¹ . Todos os voltamogramas foram obtidos em pH 2,0	65
Figura 42 – Representação esquemática do mecanismo de reação para a formação do ligante <i>Bisalphen</i>	67
Figura 43 – Representação esquemática para a formação do complexo Ni ₂ (<i>Bisalphen</i>).....	68
Figura 44 – Espectros vibracionais referente ao (A) ligante <i>Bisalphen</i> e para o (B) complexo Ni ₂ (<i>Bisalphen</i>), obtidos em um intervalo espectral de 4000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ com resolução de 4 cm ⁻¹	69
Figura 45 – Espectros de absorção obtidos para 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ do ligante (A) <i>Bisalphen</i> e para o (B) complexo Ni ₂ (<i>Bisalphen</i>) dissolvidos em THF	71
Figura 46 – Voltamograma cíclico da etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ do complexo Ni ₂ (<i>Bisalphen</i>) dissolvidos em DMF/0,1 PTBA. Filme obtido com 15 ciclos de potenciais aplicando um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS a 100 mV s ⁻¹	74
Figura 47 – A) Voltamograma cíclico da etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ do complexo Ni ₂ (<i>Bisalphen</i>) dissolvidos em THF/0,1 PTBA. Filme obtido com 15 ciclos de potenciais aplicando em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS a 100 mV s ⁻¹ . B)	

Voltamograma cíclico para os três primeiros ciclos de eletropolimerização	76
Figura 48 – Voltamograma cíclico em KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 5,2) para o filme poli[Ni ₂ (Bisalphen)] formado em THF sobre substrato condutor de platina. Intervalo de potencial de -0,75 a 0,90 V vs. ECS a 25 mV s ⁻¹ . Eletrodo modificado em THF/0,1 mol L ⁻¹ PTBA aplicando 15 ciclos de varredura de potenciais em um intervalo de potencial de 0 a 1,4 V vs. ECS a 100 mV s ⁻¹	76
Figura 49 – Voltametria de pulso diferencial em KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 5,2) para o filme poli[Ni ₂ (Bisalphen)] sobre substrato condutor de platina. Intervalo de potencial de -0,70 a 0,80 V vs. ECS a 25 mV s ⁻¹ . Pulso 50 mV. Eletrodo modificado em THF/0,1 mol L ⁻¹ PTBA aplicando 15 ciclos de varredura de potenciais em um intervalo de potencial de 0 a 1,4 V vs. ECS a 100 mV s ⁻¹	78
Figura 50 - Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo modificado com poli[Ni ₂ (Bisalphen)] em solução aquosa de KCl a 0,5 mol L ⁻¹ . Etapa de eletropolimerização realizada a 50 mV s ⁻¹ aplicando 15 ciclos de potencial. Os demais voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o eletrodo modificado em solução aquosa podem ser observados no Anexo VI	84
Figura 51 – Dependência dos valores de coeficiente de espécie eletroativa do eletrodo modificado com poli[Ni ₂ (Bisalphen)] em função da concentração do monômero Ni ₂ (Bisalphen) presente na etapa de eletropolimerização	86
Figura 52 – Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo modificado com poli[Ni ₂ (Bisalphen)]. Etapa de eletropolimerização realizada em 1,0 mmol L ⁻¹ do complexo em THF/0,1 PTBA a 50 mV s ⁻¹ aplicando 15 ciclos de potencial	87
Figura 53 – Espectros Raman para o A) monômero na fase sólida e para o B) poli[Ni ₂ (Bisalphen)]. Laser 633nm	91
Figura 54 – Imagem de microscopia óptica com objetiva de 50X do filme polimérico de Ni ₂ (Bisalphen) obtido por eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ do complexo em THF/0,1 PTBA com 15 ciclos de potenciais a 50 mV s ⁻¹ sobre substrato condutor de platina (microscópio óptico Leica modelo DMRX)	93
Figura 55 – A) Imagem micrométrica obtida por microscopia óptica com objetiva de 50X (do microscópio acoplado ao espectrógrafo micro-Raman) e nanométrica obtida por B) AFM (512 pontos/linha), do filme polimérico de Ni ₂ (Bisalphen) obtido por eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ do complexo em THF/0,1 PTBA com 15 ciclos de potenciais a 50 mV s ⁻¹ sobre substrato condutor de platina	94
Figura 56 – Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo modificado com poli[Ni ₂ (Bisalphen)] em solução aquosa na presença de diferentes ânions (ClO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻)	97
Figura 57 – Voltamograma de pulso diferencial do filme poli[Ni ₂ (Bisalphen)] avaliado em tampão universal 0,1 mol L ⁻¹ com intervalo de pH de 1,0 a 4,0	98
Figura 58 – Voltamograma de pulso diferencial do filme poli[Ni ₂ (Bisalphen)] avaliado em tampão universal 0,1 mol L ⁻¹ com intervalo de pH de 5,0 a 8,0	99
Figura 59 – Representação estrutural do brometo de n-butil-escopolamina (BBE). Maiores informações sobre o composto BBE estão descritos no Anexo VIII	100
Figura 60 – Voltamograma de pulso diferencial (sentido anódico) obtido em tampão universal (pH 2,0) para o eletrodo modificado com Ni ₂ (Bisalphen) na A) ausência e na de B) 0,186 ; C) 0,157; D) 0,310 e E) 1,07 mmol L ⁻¹ de BBE. Análises realizadas com pulso de 50 mV e	

10 mV s ⁻¹	101
Figura 61 – Variação dos valores de potencial de pico para o processo Ni ^I /Ni ^{II} em função da variação de pH. Estudos realizados para o eletrodo modificado com Ni ₂ (Bisalphen) na presença de 3,85 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de BBE	102
Figura 62 – Dependência dos valores de corrente de pico (pico I) em função da concentração de 1,99 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ a 3,47 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de BBE. Análises realizadas por voltametria de pulso diferencial em tampão universal a pH 2,0 em triplicata (n = 3)	103
Figura 63 – Relação da corrente relativa para a detecção de BBE na presença de interferentes, onde AA = ácido ascórbico, CF = cafeína, DP = dipirona, DA = dopamina, GLU = glicose e PA = paracetamol.(% Corrente Relativa = magnitude de corrente BBE+interferente/corrente BBE x 100)	105
Figura AII-1 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ monômero (NH ₂) ₂ -salen dissolvidos em ACN contendo 10% H ₂ SO ₄ (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,3 V a 1,2 V vs. ECS. v = 100 mV s ⁻¹ . B) Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em ACN/10% H ₂ SO ₄ . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	122
Figura AII-2 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ monômero (NH ₂) ₂ -salen dissolvidos em DMA contendo 10% H ₂ SO ₄ (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,35 V a 1,2 V vs. ECS. v = 100 mV s ⁻¹ . B) Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMA/10% H ₂ SO ₄ . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	123
Figura AII-3 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ monômero (NH ₂) ₂ -salen dissolvidos em DMF contendo 10% H ₂ SO ₄ (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,35 V a 1,2 V vs. ECS. v = 100 mV s ⁻¹ . B) Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMSO/10% H ₂ SO ₄ . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	124
Figura AII-4 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ monômero (NH ₂) ₂ -salen dissolvidos em DMSO contendo 10% H ₂ SO ₄ (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,3 V a 1,0 V vs. ECS. v = 100 mV s ⁻¹ . B) Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMSO/10% H ₂ SO ₄ . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	125
Figura AII-5 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L ⁻¹ monômero (NH ₂) ₂ -salen dissolvidos em THF contendo 10% H ₂ SO ₄ (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,1 V a 1,3 V vs. ECS. v = 100 mV s ⁻¹ . B) Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em THF/10% H ₂ SO ₄ . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	126
Figura AIII-1 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de 0,1 mmol L ⁻¹ monômero (NH ₂) ₂ -salen dissolvidos em ACN contendo 5% HCl (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,2 V a 1,0 V vs. ECS. v = 100 mV s ⁻¹ . B) Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em ACN/5% HCl. Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,10 V a 0,90 V vs. ECS utilizando	128

velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}

Figura AIII-2 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em ACN contendo 5% HCl (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em ACN/5% HCl. Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de $-0,10 \text{ V}$ a $0,90 \text{ V}$ vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} 129

Figura AIII-3 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em ACN contendo 5% HCl (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em ACN/5% HCl. Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de $-0,10 \text{ V}$ a $0,90 \text{ V}$ vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} 130

Figura AIII-4 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em DMSO contendo 10% H_2SO_4 (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMSO/10% H_2SO_4 . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de $-0,10 \text{ V}$ a $0,90 \text{ V}$ vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} 131

Figura AIII-5 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em DMSO contendo 10% H_2SO_4 (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMSO/10% H_2SO_4 . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de $-0,10 \text{ V}$ a $0,90 \text{ V}$ vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} 132

Figura AIII-6 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em DMSO contendo 10% H_2SO_4 (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMSO/10% H_2SO_4 . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de $-0,10 \text{ V}$ a $0,90 \text{ V}$ vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} 133

Figura AV-1 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 3 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a $1,4 \text{ V}$ vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ 136

Figura AV-2 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 5 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a $1,4 \text{ V}$ vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ 137

Figura AV-3 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 10 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a $1,4 \text{ V}$ vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ 138

Figura AV-4 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$

monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$	139
Figura AV-5 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$	140
Figura AV-6 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 50 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$	141
Figura AVII-1 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 15 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$	144
Figura AVII-2 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$	145
Figura AVII-3 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$	146
Figura AVII-4 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 75 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$	147
Figura AVII-5 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$..	148
Figura AVIII-1 – Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização em ITO de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$	149
Figura AIX-1 – Representação estrutural do brometo de n-butil-escopalamina (BBE)	150

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Atribuição das principais bandas vibracionais observadas nos espectros vibracionais referente ao ligante precursor (NO ₂) ₂ -salen e ao ligante (NH ₂) ₂ -salen	23
Tabela 2 – Atribuição das bandas de absorção observadas nos espectro referente ao ligante precursor (NO ₂) ₂ -salen e ao ligante (NH ₂) ₂ -salen em DMF	26
Tabela 3 – Principais parâmetros físicos – químicos dos solventes utilizados na etapa de eletropolimerização [105]	39
Tabela 4 – Dados da etapa de eletropolimerização em diferentes ácidos e do comportamento eletroquímico em solução aquosa	45
Tabela 5 – Dados da etapa de eletropolimerização e do comportamento eletroquímico em solução aquosa, para os filmes poliméricos obtidos em diferentes concentrações de ácido	48
Tabela 6 – Dados da etapa de eletropolimerização e do comportamento eletroquímico em solução aquosa, para os filmes poliméricos obtidos em diferentes concentrações do monômero	49
Tabela 7 – Valores de concentração de espécie eletroativa do filme polimérico de NH ₂ -salen formado em DMSO/10% H ₂ SO ₄ , em função do número de ciclos aplicados na etapa de eletropolimerização	55
Tabela 8 – Atribuições das bandas de espectro Raman obtidas para o poli(NH-salen) [116-119]	57
Tabela 9 – Parâmetros eletroquímicos para a obtenção do melhor filme polimérico de NH ₂ -salen em substrato de platina	58
Tabela 10 – Valores de ΔE , $E_{1/2}$, $\Delta H_{\text{hidratação}}$ e Γ obtidos em solução aquosa contendo diferentes ânions, para o eletrodo modificado com 0,5 mmol L ⁻¹ de NH ₂ -salen em DMSO/10% H ₂ SO ₄ aplicando 25 ciclos de potenciais a 15 mV s ⁻¹	60
Tabela 11 – Valores de ΔE , $E_{1/2}$, $\Delta H_{\text{hidratação}}$ e Γ obtidos em solução aquosa contendo diferentes cátions, para o eletrodo modificado com 0,5 mmol L ⁻¹ de NH ₂ -salen em DMSO/10% H ₂ SO ₄ aplicando 25 ciclos de potenciais a 15 mV s ⁻¹	62
Tabela 12 – Atribuição das principais bandas vibracionais observadas nos espectro vibracional referente ao ligante <i>Bisalphén</i> e ao complexo Ni ₂ (<i>Bisalphén</i>)	70
Tabela 13 – Atribuição das bandas de absorção observadas nos espectro referente ao ligante <i>Bisalphén</i> e ao complexo Ni ₂ (<i>Bisalphén</i>) em DMF	72
Tabela 14 – Valores da diferença de potencial e dos valores de corrente de anódica em função do número de ciclos de potenciais aplicados na etapa de eletropolimerização do complexo Ni ₂ (<i>Bisalphén</i>)	81
Tabela 15 – Valores de picos de potenciais anódicos de pulso diferencial observados para os filmes de poli[Ni ₂ (<i>Bisalphén</i>)] obtidos em diferentes velocidade de varredura de eletropolimerização	83

Tabela 16 – Parâmetros eletroquímicos para a obtenção do melhor filme polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ em substrato de platina	87
Tabela 17 – Atribuições das bandas de vibração observadas nos espectros de espalhamento Raman obtidos para o monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ e para o filme $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$	92
Tabela 18 – Valores de potenciais de pico anódico observados nos estudos dos contra íons para o eletrodo modificado com $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$	96
Tabela 19 – Valores obtidos para a determinação de BBE em amostras comerciais utilizando o eletrodo modificado com $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$ em comparação com o método de titulação potenciométrica de precipitação	105
Tabela 1-AIII – Valores de raio iônico dos íons em solução e calculados pela teoria de <i>Pauling</i> [134-136]	134

Índice de Abreviaturas

(NH₂)₂-salen	<i>N,N'</i> -bis(5-aminosalicilidenoimina)
(NO₂)₂-salen	<i>N,N'</i> -bis(5-nitrosalicilidenoimina)
ΔE	Variação de potencial
AA	Ácido Ascórbico
ACN	Acetonitrila
AFM	Microscopia de força atômica
Bisalphen	<i>N,N',N'',N'''</i> -tetrabis(salicilideno) 3,3',4,4'-bifenileno tetramino
BBE	Brometo de n-Butil-escopolamina
CaCl₂	Cloreto de cálcio
CF	Cafeína
DA	Dopamina
DCM	Diclorometano
DMA	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DP	Dipirona
E_{1/2}	Potencial de meia
EA	Eletrodo auxiliar
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EI-MS	Espectroscopia de massa de impacto eletrônico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho

FT-IR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massa
GLU	Glicose
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
ITO	Eletrodo de vidro dopado com óxido de estanho dopado com índio
KCl	Cloreto de potássio
K_c	Constante de Comproporcionamento
LBL	<i>Layer-by-layer</i>
LiCl	Cloreto de lítio
MgCl₂	Cloreto de magnésio
ML	Transição eletrônica Metal-Ligante
N₂O₂	Ligante tetradentado
Na₂SO₄	Sulfato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaClO₄	Perclorato de sódio
NaNO₃	Nitrato de sódio
NH₂	Grupo amina
Ni₂(<i>Bisalphen</i>)	<i>N,N',N'',N'''</i> -tetrakis(salicilideno) 3,3',4,4'-bifenileno tetramino de níquel (II)
NO₂	Grupo nitro
PA	Paracetamol
poli[MSchiff]	Filme polimérico de Metal <i>Schiff</i>
poli[NH₂-salen]	Filme polimérico obtido pela eletropolimerização do monômero amino- <i>salen</i>
poli[Ni₂(<i>Bisalphen</i>)]	Filme polimérico obtido pela eletropolimerização do complexo Ni ₂ (<i>Bisalphen</i>)
PTBA	Perclorato de tetrabutilamônio

PVC	Cloreto de polivinila
$R^1-NH-C-R^2/R^1-N=C-R^2$	Representação esquemática do par redox para ligações do tipo carbono-nitrogênio
<i>Salen</i>	<i>N,N'</i> -etilenobis(salicilidenoimina)
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Cloreto de estanho II
THF	Tetrahidrofurano
TOF	Time of Flight
UV-vis	Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível

RESUMO

Estudo e Caracterização da Eletropolimerização de Moléculas Nanoestruturadas a Base de Schiff: A presente dissertação de mestrado apresenta o estudo da eletropolimerização de monômeros à base de *Schiff* na ausência de cátions metálicos (*N,N'*-bis(5-aminosalicilidenoimina) – *NH₂-salen*) e do monômero a base de *Schiff* contendo níquel como cátion metálico no centro ligante tetradentado (*N,N',N'',N'''*-tetrakis(salicilideno)3,3',4,4'-bifenileno tetramino de níquel (II)) – *Ni₂(Bisalphen)*). A obtenção do monômero *NH₂-salen* foi realizada pela redução metálica em meio ácido do monômero *NO₂-salen* (*N,N'*-bis(5-nitrosalicilidenoimina)), sendo confirmada pela técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectrofotometria na região de UV-vís e por espectroscopia de massa (MS-EI). As análises dos voltamogramas de eletropolimerização, e dos perfis voltamétricos em solução aquosa, demonstram um mecanismo de por acoplamento C–N. O mecanismo foi confirmado pelo estudo de velocidade de varredura e número de ciclos de potenciais, como também pela caracterização por espectroscopia Raman. Em solução aquosa o filme de poli(*NH-salen*) apresentou um único par redox na ausência de oxigênio molecular, atribuído ao par redox $R^1-NH-C-R^2/R^1-N=C-R^2$, onde um aumento da concentração de espécie eletroativa foi obtida em função do aumento da razão [carga do íon]/[raio iônico] dos ânions presentes em solução, que pode ser atribuído a necessidade da difusão dos ânions no processo de transferência eletrônica. Para comparação dos mecanismos de formação, a obtenção do filme polimérico do complexo metálico *Ni₂(Bisalphen)* foi realizada de modo semelhante, modificando apenas o solvente e eletrólito suporte utilizado. Na etapa de eletropolimerização, os resultados foram satisfatórios somente em solvente THF contendo PTBA como eletrólito suporte, o que pode ser atribuído à baixa solubilidade do complexo em outros solventes, como também o baixo valor de dipolo necessário para propagação da reação. Devido à presença do cátion metálico no monômero, o mecanismo de eletropolimerização foi baseado na interação dos orbitais $d\pi$ do íon de níquel com os orbitais π do ligante, semelhante mecanismo observado para a formação de polímeros por “colunas moleculares”. No entanto, o complexo apresentou grande variação estrutural durante a etapa de eletropolimerização, evidenciados no estudo da velocidade de varredura e número de ciclos de potenciais aplicados na eletropolimerização. Os estudos demonstraram a formação de aglomerados macro/supramoleculares (*cluster*) na superfície condutora. Estrutura confirmada pelas caracterizações por microscopia óptica, AFM e Raman. Em solução aquosa o filme de poli[*Ni₂(Bisalphen)*]. Em solução aquosa, os cátions influenciam na estabilidade do par redox Ni^I/Ni^{II} e os ânions no par redox Ni^{II}/Ni^{III} presentes na estrutura do polímero. Ambos os eletrodos modificados foram testados como sensores voltamétricos. O eletrodo modificado com poli(*NH-salen*) não apresentou estabilidade suficiente na presença de analitos redutores ou oxidantes, ocorrendo um decréscimo dos valores de corrente de pico e perda total do filme sobre a superfície condutora. No entanto, o eletrodo modificado com poli[*Ni₂(Bisalphen)*] apresentou resposta catalítica para *n*-butil-escopolanina obtendo um intervalo linear de $1,99 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,47 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $1,95 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Análises em amostras reais mostraram a aplicabilidade do eletrodo modificado com poli[*Ni₂(Bisalphen)*] como sensor voltamétrico para brometo de *n*-butil-escopolamina.

Palavras-Chave: eletropolimerização, filmes poliméricos, comportamento eletroquímico, complexos de *Schiff*, sensor.

ABSTRACT

Study and Characterization of the Electropolymerization Nanostructured Molecules Based on Schiff Base. This dissertation presents the study of electropolymerization of monomers to the *Schiff* base in the absence of metal cations (*N, N'*-bis (5-amine-salicylideneimine) - $\text{NH}_2\text{-salen}$) and the *Schiff* base monomer containing nickel as metallic cation in the tetradentate center (*N, N', N'', N'''*-tetrakis(salicylidene) 3,3',4,4'-biphenylene-tetramine of nickel (II) - $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$). The $\text{NH}_2\text{-salen}$ monomer synthesis was realized by metallic reduction in acid medium from $\text{NO}_2\text{-salen}$ (*N, N'*-bis(5-nitro-salicylideneimine)), being confirmed by the infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis spectrophotometry, and mass spectroscopy of electronic impact (MS-EI). The voltammetric profiles obtained on electropolymerization stage and in aqueous solution show the mechanism formation based on C-N coupling. This mechanism was confirmed by scan rate, potential cycle number study, and by the Raman characterization. In aqueous solution the poly(NH-salen) film showed one redox couple in absence of molecular oxygen, which was ascribed to $\text{R}^1\text{-NH-C-R}^2/\text{R}^1\text{-N=C-R}^2$ redox couple. The increase of surface coverage was obtained in function of [ion charge]/[ionic radius] ratio of the anions present in aqueous solution, which can be ascribed to necessity of anion diffusion on electronic transfer. In order to compare the electropolymerization mechanism, the polymeric film of $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ was also obtained by electropolymerization technique. However, the solvent and supporting electrolyte were different. In the electropolymerization stage, the results were satisfactory only in THF solvent using the TBAP as supporting electrolyte, which can be ascribed to low solubility of complex in other solvents, as well as the low dipole value, necessary to propagation of the reaction. Due to presence of the metallic cation on monomer structure, the electropolymerization mechanism was based on interaction of $d\pi$ orbital with π orbital of aromatic ring, similar to mechanism of "molecular columns" formation. However, the complex show great structural variation during the electropolymerization stage, when the scan rate and applied potential cycle were studied. This studies showed the formation of *clusters* structure, which was confirmed by optic microscopy, AFM and Raman characterization. In aqueous solution, was observed that the cation influence the $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ redox couple and the anion influence the $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ redox couple, of the poly[$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$]. Both modified electrode were evaluated as voltammetric sensor. The electrode modified with poly(NH-salen) did not show stability in the analyte presence, occurring the increase of peak current values and totally lost of polymeric film from electrode surface to solution. However, the electrode modified with poly[$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$] showed catalytic response for n-butyl-scopolamine bromide, obtaining the linear range of $1.99 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ to $3.47 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, with detection limit of $1.95 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Analyses in real samples showed the applicability of the electrode modified with poly[$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$] as voltammetric sensor for n-butyl-scopolamine bromide.

Keywords: Electropolymerization, polymeric films, electrochemical behavior, *Schiff* complexes, sensor.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 Eletrodos Quimicamente Modificados por Eletropolimerização

No estudo de eletrodos quimicamente modificados, tem surgido muito interesse devido às diferentes formas de modificação com novas propriedades e principalmente devido às diversas aplicações como sensores químicos. As modificações na superfície dos eletrodos através de filmes poliméricos podem ser obtidas por diferentes técnicas tais como: “*spin-casting*” [1; 2], “*Langmuir-Blodgett*” [2], deposição camada-sobre-camada (*Layer-by-Layer* (LbL) [3; 4] e por eletropolimerização [5-9]. Estudos recentes, [7; 10] têm indicado a grande eficiência da eletropolimerização na síntese de polímeros de diferentes moléculas orgânicas e inorgânicas. Essa técnica apresenta diversas vantagens quando comparada com a polimerização química, tais como a realização de deposição na superfície de substratos condutores, controle da quantidade de polímero formado, possibilidade de formação de filmes ultra-finos, e a necessidade de pequenas quantidades de monômero, como também o aumento da sensibilidade e seletividade dos eletrodos modificados frente a um analito [11-13]. Além disso, os estudos eletroquímicos podem fornecer informações rápidas sobre as características e propriedades dos materiais eletropolimerizados com relação à transferência de carga e atividades catalíticas [14-16]. O processo de eletropolimerização para a formação dos filmes pode ser realizado aplicando varreduras de potenciais em um intervalo de potencial mais positivo do que o potencial de oxidação do grupo funcional, preservando a molécula monomérica do polímero [17]. A eletropolimerização tem sido utilizada na preparação de filmes finos através da redução/oxidação de moléculas orgânicas contendo diferentes grupos substituintes.

Um significativo foco da eletropolimerização de filmes finos tem-se centrado no estudo da formação destes a partir de polímeros conjugados. Polímeros que contém complexos de metais de transição ou ligados diretamente em um polímero π -conjugado são

uma classe interessante e promissora de materiais modernos. Essas macromoléculas são híbridas de polímeros orgânicos π -conjugados, as quais quando complexadas com metais de transição podem ser classificadas como metalopolímeros (polímeros-complexos) [18; 19]. Os metalopolímeros são particularmente interessantes por apresentarem propriedades eletrônicas [20;21], ópticas [22;23], e catalíticas [24]. Esses materiais foram desenvolvidos para uma variedade de aplicações, incluindo sensores químicos [25], eletroluminescência [26], eletrocatalises [27], baterias [18] e dispositivos de memória [18].

1.2 Polímeros Condutores π -conjugados

O progresso do estudo de polímeros condutores tem sido realizado através do desenvolvimento de materiais orgânicos funcionais contendo elétrons π deslocalizados, ou seja, materiais que apresentam um sistema π -conjugado ao longo da estrutura. A condutividade desses materiais se baseia no acúmulo de carga em toda a cadeia polimérica devido aos seus estados redox, que pode ser interrompida por defeitos no polímero padrão (ligações simples, pequenas conjugações ou unidades de monômeros quimicamente modificados). O interesse por modificação de polímeros π -conjugados está relacionado com suas propriedades eletrônicas, tais como, alta condutividade quando dopados, eletrocromismo, eletroluminescência e alta mobilidade na transferência de carga [28].

A eletropolimerização para a obtenção de polímeros condutores π -conjugados tem sido realizada para a anilina em solução ácida obtendo as polianilinas (PAn) [13; 29; 30- 33]. As sínteses e propriedades das PAn tem se estabelecido como um material em potencial no campo de polímeros condutores e são extensivamente estudadas [31; 32]. Além das polianilinas, filmes poliméricos de polipirrol, polifenóis, politiofenos [34-38] e filmes eletrodepositados a partir de anilinas substituídas e de antraquinonas tem sido desenvolvidos [37-46]. Na literatura, também têm sido reportado a eletropolimerização diferentes compostos de derivados de azinas (classificados como corantes), tais como compostos de

fenotiazinas, fenoxazinas e fenazinas [34; 37; 43-45; 47]. O especial interesse desses polímeros está relacionado com as propriedades de transporte de carga, que atuam como mediadores de centros redox [37; 47].

Diferentes mecanismos de eletropolimerização foram propostos na literatura, onde a formação do filme polimérico está geralmente baseada na interação entre os cátions radicais formados a partir da oxidação do monômero em altos valores de potenciais (superiores a 0,9 V) [12; 13; 17; 34; 46; 48; 49]. O acoplamento entre os cátions radicais formados podem ocorrer através dos acoplamentos carbono-carbono (—C—C—) [50], nitrogênio-nitrogênio (—N—N—) [12; 13; 17; 29; 30; 49; 50] ou carbono-nitrogênio (—C—N—) [32; 45; 46; 51; 52; 53]. Quando o radical é formado sobre um átomo de carbono aromático não substituído, este pode se acoplar a outro carbono radical de uma molécula adjacente, formando dímeros com ligação —C—C— . No entanto, quando o radical é estabilizado sobre o cátion formado no processo de oxidação (em geral sobre os grupos amino da molécula), este pode se acoplar a outro cátion radical formando dímeros com acoplamentos —N—N— , como também, podem se acoplar a um átomo de carbono formando o acoplamento —C—N— (acoplamento “*head-to-tail*”). Para o acoplamento —N—N— a estrutura pode se rearranjar formando polímeros com ligação azo ou quinonaimina, assim como o acoplamento —C—N— pode ocorrer formando ligações azinas ou fenoazinas. O tipo de acoplamento, para a formação do filme polimérico sobre o substrato condutor, será determinado pelas condições de eletropolimerização, tais como velocidade de varredura e número de ciclos de potenciais aplicados. A Figura 1 apresenta os possíveis mecanismos de eletropolimerização via acoplamento cátion radical, partindo de monômeros contendo grupos substituintes amino (—NH_2).

A inserção de metais de transição ao sistema π -conjugado dos polímeros podem gerar materiais híbridos, nos quais as propriedades do complexo podem ser somadas às

propriedades da cadeia polimérica conjugada (polímeros extrínsecos) [20; 25]. Eletrodos modificados com esses tipos de complexos consideram o uso da conjugação π como um meio de melhorar a transferência eletrônica do sistema, uma vez que o recobrimento metal-polímero fornece uma rota alternativa para a transferência eletrônica entre a superfície condutora e os sítios catalíticos, permitindo uma maior eficiência eletrocatalítica.

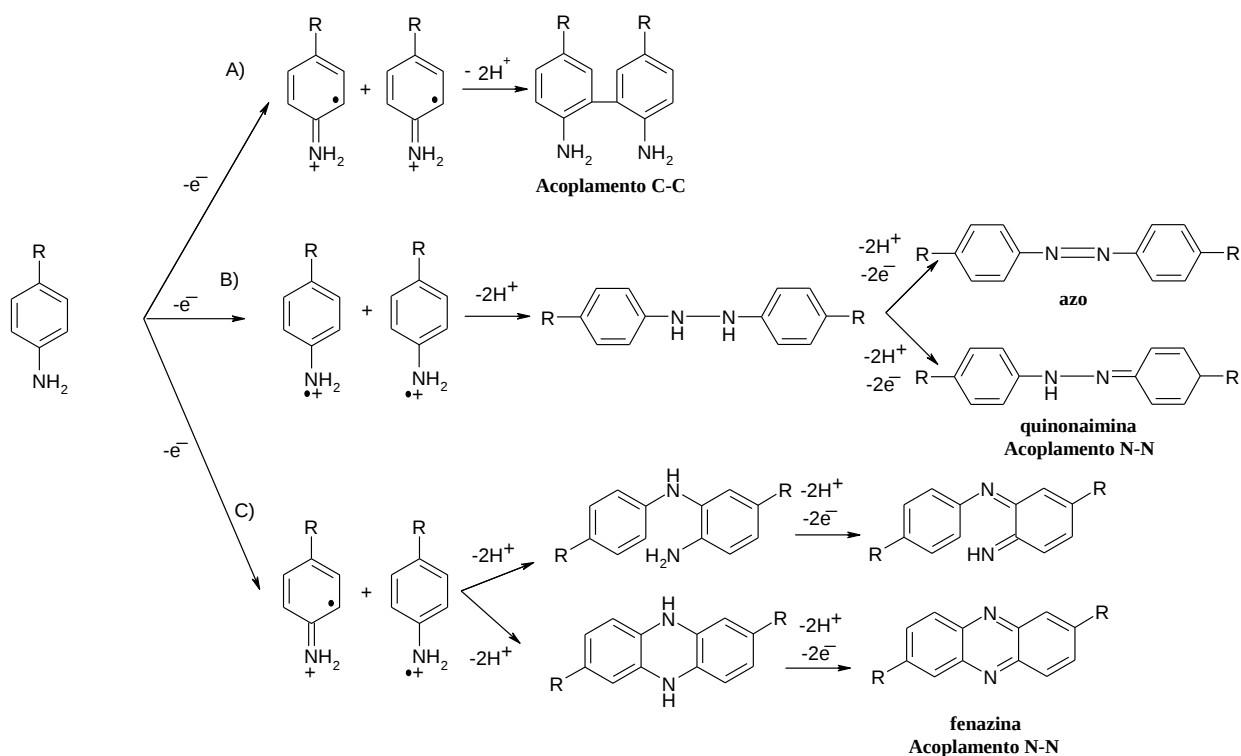


Figura 1 – Representação esquemática para os possíveis mecanismos de eletropolimerização via cátion radical, onde R podem ser grupos $-NH_2$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-C=N-$ e diferentes cadeias carbônicas. A) acoplamento $-C-C-$, B) $-N-N-$ e C) $-C-N-$.

Assim, a incorporação de metais de transição apresenta um grande potencial para aplicações em sistemas de polímeros condutores, onde a interação metal-polímero entre o orbital $d\pi$ dos centros metálicos e os orbitais π ou π^* do ligante (polímero) [54]. Como resultado, a rede π pode atuar como um canal de elétrons intramolecular, permitindo o rápido movimento de elétrons necessários para uma alta eficiência eletrocatalítica. Mais especificamente, esses polímeros são mais estáveis, apresentam alta eficiência na condutividade e grande aplicação como sensores [55; 56], catalisadores [57] e fotoeletrônicas [57; 58]. A formação dos polímeros conjugados contendo centros metálicos

pode ser obtida de quatro formas [25; 59]: I - os polímeros possuem metais pendent na cadeia orgânica conjugada, onde a ligação metal- polímero ocorre através de uma estrutura isolante; II- o polímero é formado através de uma forte interação entre o centro metálico e a cadeia polimérica, III- os metais participam diretamente da estrutura da cadeia polimérica e IV – a cadeia polimérica é composta por complexos metálicos, onde os centro metálicos apresentem forte interação, formando a estrutura principal do polímero, como representado na Figura 2. Em geral, as interações descritas em II e III, são as mais comuns obtidas por eletropolimerização [25], pois uma interação entre os orbitais do metal e do polímero é necessária. Contudo, o tipo IV também pode ser obtido por eletropolimerização, desde que o complexo precursor contenha altos níveis de interação metal-metal [59].

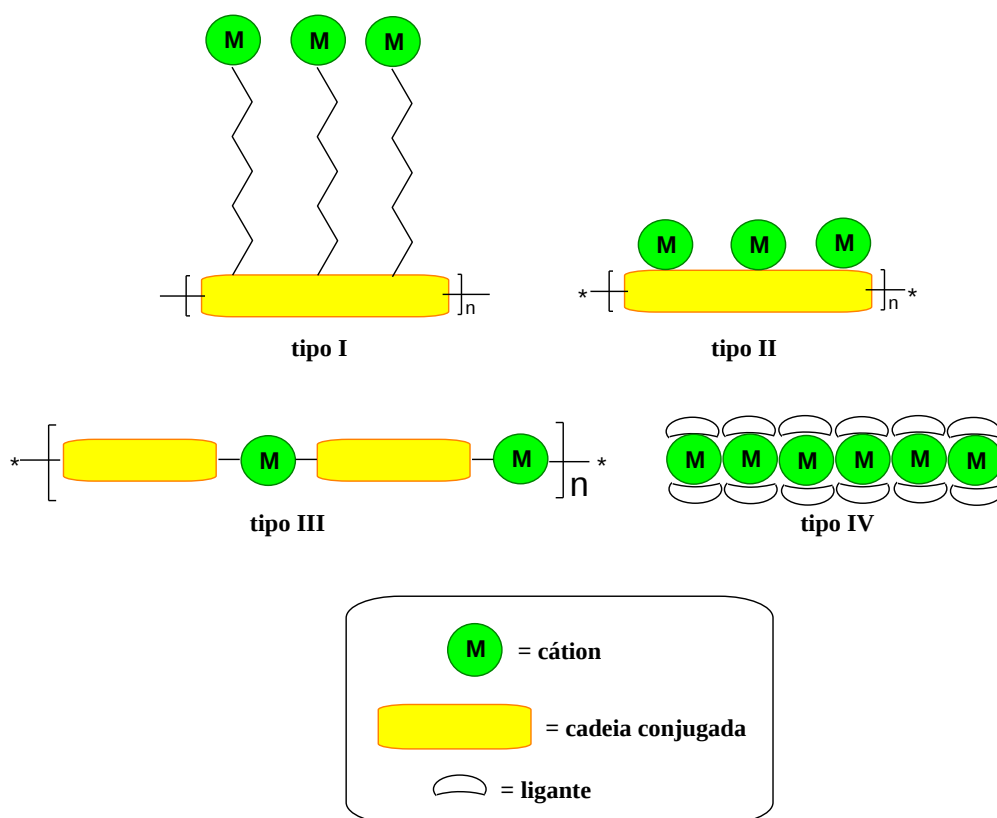


Figura 2 – Representação esquemática das diferentes estruturas poliméricas. Figura adaptada [25; 59].

1.3 Polímeros Condutores Baseados em Compostos a Base de *Schiff*

Os complexos metálicos com ligantes do tipo base de *Schiff* N_2O_2 tetradentados (Figura 3) podem ser anodicamente polimerizados sobre diferentes superfícies condutoras [5; 6; 9; 10; 60]. Os filmes poliméricos são geralmente considerados condutores por conterem discretos sítios doadores (centros metálicos) e unidades redox deslocalizadas (sistema π conjugado e estendido do ligante), de forma a apresentar boa condutividade redox e eletrônica. Os centros metálicos são capazes de realizar a transferência eletrônica com a cadeia polimérica, fornecendo propriedades promissoras para o desenvolvimento de sensores químicos [5; 61; 62].

Entre as diferentes estruturas de complexos a base de *Schiff*, os derivados de *salen* (*N,N'*-etileno-*bis*(salicilidenoimina)) apresentam grande potencialidade para a formação de filmes poliméricos por eletropolimerização. Goldsby e colaboradores [63; 64] foram os primeiros a reportarem a obtenção do polímero à base de *salen* por polimerização eletroquímica em eletrodos de platina, seguindo por outros grupos de pesquisa [9; 10; 65-72] que estudaram esses sistemas poliméricos utilizando diversas técnicas eletroquímicas e espectroscópicas para caracterização estrutural. Para o processo de eletropolimerização de complexos metálicos a base de *Schiff*, dois mecanismos foram propostos. Goldsby [64; 73] e Audebert *et al.* [74-76] descrevem que o mecanismo de eletropolimerização de complexo níquel-*salen* é baseado no modelo do “ligante-centralizado”, onde um acoplamento radical-radical é responsável pela formação do filme polimérico. No entanto, Vilas-Boas *et al.* [77] conclui que o processo de eletropolimerização do complexo níquel-*salen* ocorre através da interação dos anéis fenóis do ligante *salen* e os íons metálicos do complexo, os quais funcionam como pontes entre as moléculas.

De acordo com o modelo de “ligante-centralizado”, a estrutura do polímero formados a partir de complexos a base de *Schiff* (poli[*MSchiff*]) ocorre através do mecanismo de

acoplamento entre os radicais, onde a ligação —C—C— é formada entre as unidades fenóis dos monômeros (Figura 3). Neste modelo, os polímeros são considerados como condutores polarônicos, em qual o metal não participa do processo de transferência de carga e nunca altera sua carga de oxidação [64].

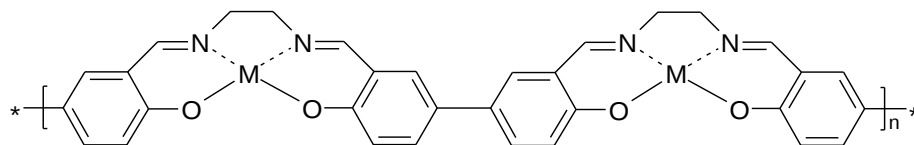


Figura 3 – Representação esquemática do mecanismo de eletropolimerização do poli[Metal-Schiff] por ligação radical-radical. Figura adaptada [72].

No modelo “metal-centralizado” o polímero é formado pela interação doador-aceptor entre o íon metálico e uma unidade π -conjugada no monômero adjacente [5; 9] (Figura 4). A condutividade desses polímeros está relacionada com a transferência eletrônica de um cátion metálico para o sistema π -conjugado, proveniente dos anéis aromáticos dos monômeros adjacentes [5].

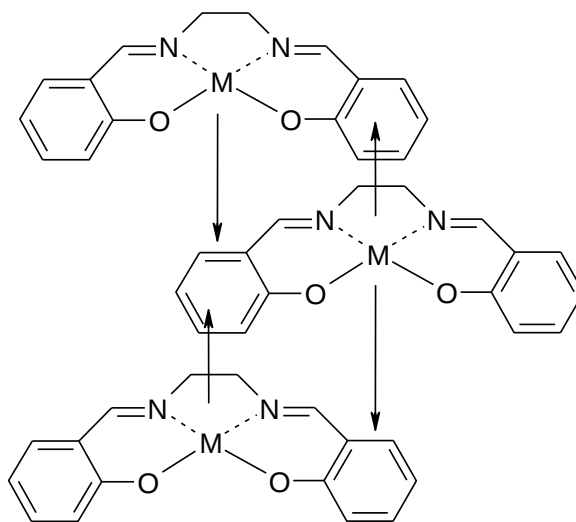


Figura 4 – Representação esquemática do mecanismo de eletropolimerização do poli[Metal-Schiff] por interação cátion metálico e sistema π -conjugado. Figura adaptada [72,5].

Como resultado, as estruturas carregadas positivamente formam cadeias poliméricas em coluna (colunas moleculares), cujas cargas são estabilizadas devido à inserção de íons

negativos do eletrólito suporte (contra-íons) nas cavidades dos polímeros. Assim, os contra-íons podem favorecer uma estrutura do polímero mais ordenada e regular, tanto no estado oxidado como reduzido [78].

O crescimento desses polímeros e as condições de eletropolimerização são ambas importantes para o produto polimerizado, pois não alteram somente a microestrutura do filme polimérico, mas também afetam as propriedades eletroquímicas, catalíticas e espectroscópicas [9]. Na literatura, são reportados diferentes filmes poliméricos de complexos metálicos a base de *Schiff*, os quais são obtidos por eletropolimerização [5; 6; 9; 10; 64; 68; 79]. No entanto, nenhum trabalho foi encontrado relatando sobre o processo de eletropolimerização de ligantes a base de *Schiff* na ausência de cátion metálico. A utilização de complexos metálicos está relacionada com a interação necessária entre o cátion metálico e o sistema π -conjugado para a formação das colunas moleculares por eletropolimerização, como também, com a condutividade do filme polimérico. Dessa forma, a proposta de eletropolimerização de ligantes tetradentados a base de *Schiff* na ausência do metal, podem oferecer importantes contribuições no estudo do mecanismo de eletropolimerização desses compostos.

2 – OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho foi avaliar os diferentes mecanismos de formação de filmes poliméricos a base de *Schiff* obtidos por eletropolimerização, onde os mecanismos foram propostos através de diferentes caracterizações estruturais e eletroquímicas. Avaliar a influência da presença e ausência no cátion metálico na formação do filme polimérico, como também avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados em solução aquosa, e sua aplicação como sensor eletroquímico para n-butil-escopolamina.

2.2 Objetivos Específicos para o Estudo com NH_2 -salen

Para o estudo do monômero N,N' -bis(5-aminosalicilidenoimina) “ $(\text{NH}_2)_2$ -salen”, o objetivo foi a obtenção do monômero $(\text{NH}_2)_2$ -salen a partir da redução do N,N' -bis(5-nitrosalicilidenoimina) “ $(\text{NO}_2)_2$ -salen”. A partir deste realizar a eletropolimerização sobre eletrodo de platina na presença de ácido e avaliar a aplicação como sensor eletroquímico para n-butil-escopolamina.

2.3 Objetivos Específicos para o Estudo com $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$

Para o estudo do complexo N,N',N'',N''' -tetrabis(salicilideno)3,3',4,4'-bifenileno tetramino de níquel (II) “ $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ ”, o objetivo foi a obtenção de filmes poliméricos em diferentes condições de eletropolimerização sobre eletrodo de platina e sua aplicação como sensor eletroquímico para n-butil-escopolamina.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

3.1.1 Reagentes Utilizados nas Sínteses

Os reagentes utilizados nas sínteses dos compostos de *Schiff* são de alta pureza analítica, adquiridos da Sigma-Aldrich. Para a síntese dos ligantes NO_2 -salen e NH_2 -salen foram utilizados 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído, etilenodiamina, cloreto de estanho (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), metanol, etanol e éter dietílico. Para a síntese do ligante *Bisalphen* e do complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ foram utilizados 3,3'-diaminobenzidina, salicilaldeído, acetato de níquel (II), metanol e etanol.

3.1.2 Reagentes Utilizados no Processo de Eletropolimerização

As etapas de eletropolimerização foram realizadas em solventes orgânicos, tais como: acetonitrila (ACN), dimetilacetamida (DMA) dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida

(DMF) e tetrahidrofurano (THF). Para a formação do filme polimérico de NH_2 -salen foram utilizados ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) como eletrólito suporte, enquanto para a formação do filme polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ foi utilizado perclorato de tetrabutylamônio (PTBA).

3.1.3 Reagentes Utilizados no Estudo do Comportamento Eletroquímico em Solução Aquosa

Para o estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados em solução aquosa foram utilizados: NaCl, NaClO_4 , NaNO_3 , Na_2SO_4 , LiCl, NaCl, KCl, MgCl_2 , CaCl_2 como eletrólitos suporte. O efeito do pH no comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados foram realizados em tampão universal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4 e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.

3.1.4 Reagentes Utilizados na Avaliação Eletroquímica dos Eletrodos Modificados como Sensores

Os eletrodos modificados foram avaliados eletroquimicamente como sensores voltamétricos para diferentes analitos de interesse clínico e ambiental, tais como: brometo de n-butil-escopolamina, dipirona, dopamina, glicose, oxigênio, paracetamol e ranitidina. As soluções estoque de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas em solução tampão universal contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Todas as soluções foram ajustadas para pH 2,0.

3.2 Sínteses dos Monômeros – Ligantes

3.2.1 Síntese do Ligante Precursor: N,N' -bis(5-nitrosalicilidenoimina)“(NO₂)₂-salen”

A síntese do ligante $(\text{NO}_2)_2$ -salen (Figura 5) foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na literatura [80; 81]. Inicialmente foi preparada uma solução de 6,0 mmol de 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído em 70 mL de metanol e 3,0 mmol de etilenodiamina em 30 mL de metanol. A solução de etilenodiamina foi adicionada lentamente (gota a gota) à solução de 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído sobre agitação constante

e atmosfera de nitrogênio (Uma rápida mistura das soluções pode provocar “micro-explosões”). Após total mistura das soluções, o sistema foi deixado em refluxo sobre leve aquecimento ($\sim 30^\circ \text{C}$) por 3 horas. A mistura reacional contendo o sólido_amarlo foi resfriado, filtrado e lavado com metanol e éter dietílico. Recristalizado em metanol. (Rendimento de 80%).

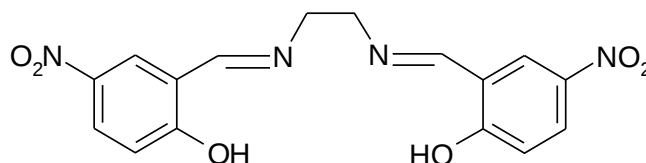


Figura 5 – Estrutura molecular do ligante *N,N'*-bis(5-nitrosalicylidenoimina) “ $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ ”. (PM = $358,33 \text{ g mol}^{-1}$).

3.2.2 Síntese do Ligante: *N,N'*-bis(5-aminosalicylidenoimina) “ $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ ”

A redução do substituinte nitro para amino para a formação do ligante $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ (Figura 6) foi realizada de acordo com adaptações de procedimentos encontrados na literatura [82]. Em sistema fechado, 1,3 mmol do ligante $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ foi dissolvido em 15 mL de HCl concentrado sobre agitação a 30°C . Em seguida uma solução etanólica de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8,86 mmol em 5 mL de etanol) foi adicionado lentamente ao sistema. O sistema foi mantido em agitação constante à temperatura ambiente por 10 horas e a 40°C por mais 10 horas. Uma mudança da coloração de amarelo para laranja é observado após algumas horas de agitação. Após resfriada a mistura reacional, o ligante foi filtrado e lavado com aproximadamente 5,0 mL de solução de hidróxido de amônio (pH 8,0). Uma mudança nítida da coloração de alaranjado a vermelho foi observado. Em seguida o ligante foi lavado com 100 mL de água destilada para eliminação do SnCl_4 e excesso de sais formado durante o processo de redução. O produto da reação foi seco em dessecador a temperatura ambiente. (Rendimento 70%).

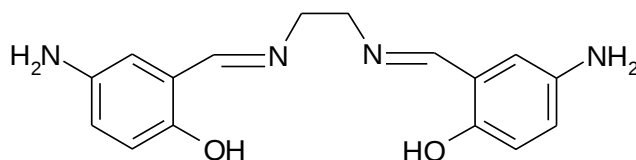


Figura 6 – Estrutura molecular do ligante *N,N'*-bis(5-aminosalicilidenoimina) “(NH₂)₂-salen”. (PM = 298,34 g mol⁻¹).

3.2.3 Síntese do Ligante: *N,N',N'',N'''*-tetrabis(salicilideno)-3,3',4,4'-bifenileno tetramino “Bisalphen”

A síntese do ligante *Bisalphen* (Figura 7) foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na literatura [83]. Inicialmente, foi preparada uma solução de 1,0 mmol de 3,3'-diaminobenzidina em 30 mL de etanol e 4,0 mmol de salicilaldeído em 10 mL de etanol. A solução de 3,3'-diaminobenzidina foi preparada por aquecimento (60 °C) sobre agitação constante em atmosfera de nitrogênio por 10 minutos. Em seguida, a solução etanólica de salicilaldeído foi adicionada lentamente (gota a gota) à solução de 3,3'-diaminobenzidina sobre agitação constante e atmosfera de nitrogênio. Na mistura reacional foi observada a formação de uma solução de coloração amarela e formação lenta de um sólido alaranjado. Sobre refluxo, a fração foi mantida por 36 horas em fluxo contínuo de nitrogênio. A mistura reacional contendo o sólido alaranjado foi resfriado, filtrado e lavado com etanol absoluto. Recristalizado em metanol. (Rendimento de 73,7%)

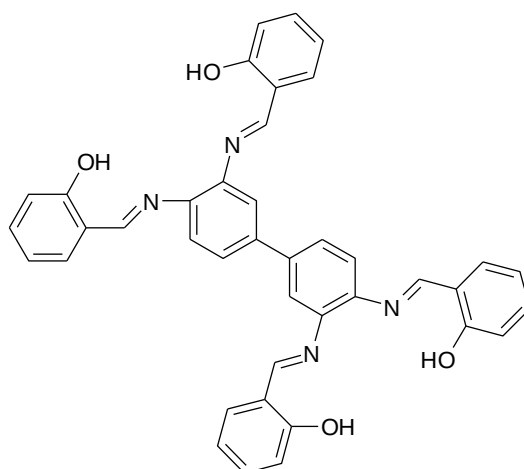


Figura 7 – Estrutura molecular do ligante *N,N',N'',N'''*-tetrabis(salicilideno)-3,3',4,4'-bifenileno tetramino “Bisalphen”. (PM = 646,73 g mol⁻¹).

3.2.4 Síntese do Complexo: *N,N',N'',N'''-tetrabis(salicilideno)-3,3',4,4'-bifenileno tetramino de níquel(II)* “*Ni₂(Bisalphen)*”

O complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ (Figura 8) foi obtido pela solubilização de 1 mmol do ligante *Bisalphen* e 2,0 mmol de acetato de níquel (II) em 50 mL de etanol. A solução foi mantida em refluxo por 36 horas sobre aquecimento (60 °C) e agitação magnética constante. O complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ de coloração vermelha foi filtrado, lavado com etanol e seco em dessecador. Recristalizado em metanol. (Rendimento 70%)

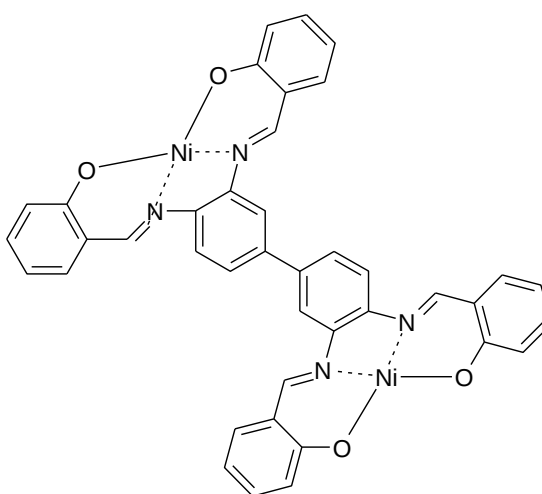


Figura 8 – Estrutura molecular do ligante *N,N',N'',N'''-tetrabis(salicilideno)-3,3',4,4'-bifenileno tetramino de níquel(II)* “*Ni₂(Bisalphen)*”. (PM = 760,09 g mol⁻¹).

3.3 Soluções

3.3.1 Soluções Utilizadas nos Estudos do Monômero *NH₂-salen*

3.3.1.1 Soluções para a Eletropolimerização do monômero *NH₂-salen*

Inicialmente, os estudos de eletropolimerização foram realizados em dimetilsulfóxido (DMSO) contendo perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) a 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. Posteriormente, estudos da influência do solvente na etapa de eletropolimerização foram realizados utilizando diferentes solventes, tais como: acetonitrila (ACN), dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) e tetrahydrofurano (THF) contendo alta concentração de ácido (~1,74 mol L⁻¹). Em todas as

soluções para a eletropolimerização foram preparadas contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$.

3.3.1.2 Soluções Utilizadas no Estudo da Eletropolimerização em ACN e DMSO

A investigação da etapa de eletropolimerização em ACN e DMSO foram realizadas utilizando ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) em diferentes concentrações (1% a 10% v/v). Todas as soluções para a eletropolimerização foram preparadas contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$.

3.3.1.3 Soluções Utilizadas no Estudo da Influência da Concentração do Monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$

A influência da concentração do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ na etapa de eletropolimerização foram realizadas em ACN/5% HCl e DMSO/10% H_2SO_4 , variando a concentração do monômero de 0,1 a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

3.3.2 Soluções Utilizadas no Estudo do Monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$

3.3.2.1 Soluções para a Eletropolimerização do Monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$

Os estudos da etapa de eletropolimerização foram realizados em dimetilformamida (DMF) e tetrahidrofurano (THF) contendo perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. As soluções para a eletropolimerização do complexo metálico foram preparadas com $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$.

3.3.2.2 Soluções Utilizadas no Estudo da Influência da Concentração do Monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$

A influência da concentração do monômero na etapa de eletropolimerização foi realizada em solvente THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA, variando a concentração do monômero de $0,05$ a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

3.3.3 Solução Utilizada para o Estudo do Comportamento Eletroquímico dos Eletrodos Modificados

A solução eletrolítica de $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada nas avaliações eletroquímicas em solução aquosa dos eletrodos modificados. No entanto, o eletrodo modificado com $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ foi submetido a varreduras de potenciais em solução aquosa de $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 2,0 e para o eletrodo modificado com $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ em solução aquosa de $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,2. As soluções aquosas de NaCl , NaClO_4 , NaNO_3 , Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizadas para o estudo da influência dos ânions (Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) e soluções de LiCl , NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 e BaCl_2 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o estudo dos cátions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}).

O estudo do efeito do pH no comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados foram avaliados em tampão universal contendo $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, no intervalo de pH de 1,0 a 10,0. Os valores de pH foram ajustados com auxílio de pHmetro (781 pH/ion Meter - Metrohm) com adição NaOH ou HCl concentrado.

3.3.4 Solução Tampão Universal

A solução tampão universal foi preparada através da mistura de tetraborato de sódio deca hidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) a $5,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, fosfato de sódio dibásico anidro

(Na_2HPO_4) a $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. À solução tampão foi adicionado KCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.

3.3.5 Soluções Utilizadas para a Determinação do Analito

Os eletrodos modificados foram avaliados eletroquimicamente como sensores voltamétricos para diferentes espécies de interesse clínico. Para esses estudos, soluções estoque de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas em solução tampão universal contendo KCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. O efeito do pH sobre a determinação do analito foi realizada em solução tampão universal em um intervalo de pH de 1,0 a 10,0. No estudo dos interferentes, soluções estoque a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, cafeína, dipirona, dopamina, glicose e paracetamol foram preparadas, utilizando solução tampão universal a pH 2,0.

3.4 Caracterização dos Ligantes por Espectroscopia na Região do Infravermelho e por Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível

Os sólidos sintetizados ($(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$, $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$, *Bisalphen* e $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$) foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR) e por espectrofotometria UV-Vís (UV-Vís) para confirmação das estruturas.

A caracterização na região do infravermelho com transformada de Fourier foi realizada em um espectrofotômetro da marca SHIMADZU modelo IRAffnity-1. O intervalo espectral utilizado foi de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 scans. As amostras foram diluídas em KBr na proporção de 1:100 (Amostra:KBr).

A espectroscopia UV-Vís foi realizada em um espectrofotômetro da marca PerkinElmer. O intervalo espectral utilizado foi de 200 nm a 900 nm, utilizando cubetas de quartzo de um centímetro de caminho óptico. Os espectros foram obtidos para soluções de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ diluídos em dimetilformamida (DMF). As análises de UV-vis dos ligantes

(NO₂)₂-salen e (NH₂)₂-salen foram realizadas em DMF. No entanto, para as análises do ligante *Bisalphen* e do complexo Ni₂(*Bisalphen*), as análises foram realizadas em THF. Os respectivos solventes foram escolhidos em relação à melhor solubilidade apresentada. Os compostos apresentaram baixa solubilidade em solventes orgânicos menos densos como acetona, clorofórmio e diclorometano (DCM).

3.5 Caracterização dos Ligantes (NO₂)₂-salen, (NH₂)₂-salen por Espectroscopia de Massa de Impacto Eletrônico (EI-MS)

As análises por espectroscopia de massa de baixa resolução por impacto eletrônico foram realizadas por introdução direta em um espectrômetro de massas GC-MS SHIMADZU modelo GCMS-QP2010 *Plus*, utilizando energia de fragmentação de 70 eV. As condições experimentais utilizadas foram 300 °C por 25 minutos, sendo a mesma temperatura para o injetor e para o detector.

3.6 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes Poliméricos

O filme polimérico de Ni₂(*Bisalphen*) foi analisado por espectroscopia Raman, por microscopia óptica e microscopia de força atômica. Os espectros Raman foram obtidos para o monômero em seu estado sólido, como também para o filme polimérico de Ni₂(*Bisalphen*) formado na superfície do eletrodo de platina. As medidas foram realizadas em um espectrógrafo micro-Raman (Renishaw) com laser de 633 nm acoplado a um microscópio óptico com lente ocular de 10x e objetiva 50x. Imagem óptica também foi obtida a partir de um microscópio óptico da marca Leica modelo DMRX com lente ocular de 10X e objetiva de 50X acoplado a uma câmera digital da marca Sony ExWave HAD. A imagem de microscopia de força atômica (AFM) foi obtida para o filme polimérico de Ni₂(*Bisalphen*) formado nas melhores condições de eletropolimerização sobre eletrodo de vidro recoberto

com óxido de estanho dopado com índio (ITO). As imagens de amplitude do filme polimérico obtida por AFM foram realizadas a um diâmetro de 10 μm utilizando o AFM Nanosurf easyScan 2, com resolução de 512 pontos/linha com agulha no modo contato. Para o filme polimérico de $\text{NH}_2\text{-Salen}$ apenas as medidas de espalhamento Raman acopladas com a microscopia óptica foram realizadas.

3.7 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (Figura 9), utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, eletrodo de fio de platina como eletrodo auxiliar e eletrodo de platina ($0,071\text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho, conectados a um potenciostato/galvanostato μ -autolab tipo III (Metrohm/Pensalab) controlado por um micorcomputador.

O eletrodo de trabalho (platina) foi previamente polido seguindo cinco importantes etapas: 1) O eletrodo foi imerso em solução de detergente Micro-90[®] (por 30 minutos, para remoção de materiais contaminante, em seguida lavado com água deionizada em abundância; 2) A superfície do eletrodo foi cuidadosamente colocada em solução “piranha” por alguns segundos (~ 3 segundos), enxaguando rapidamente com água deionizada em abundância. Processo realizado repetidas vezes. 3) Em seguida o eletrodo é polido com auxílio de solução de alumina $0,05\text{ }\mu\text{m}$ e lavado com água deionizada em abundância; 4) A limpeza final foi realizada por voltametria cíclica aplicando 50 ciclos de potenciais a 25 mV s^{-1} utilizando solução de H_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ com intervalo de potencial de $-0,5\text{ V}$ a $1,5\text{ V}$ vs. ECS e 5) um fino polimento em algodão umedecido em etanol.

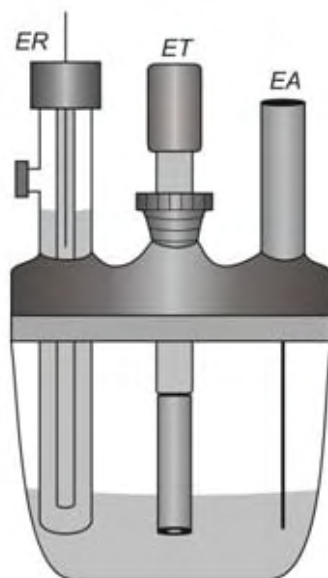


Figura 9 – Representação esquemática da célula eletroquímica com três eletrodos. ER = eletrodo de referência, ET = eletrodo de trabalho e EA = eletrodo auxiliar.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese do ligante $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$

As sínteses mais comuns das bases de *Schiff* envolvem a adição nucleofílica de aminas em aldeídos ou cetonas sobre condições de refluxo, formando compostos com ligações imina. Assim, a síntese da base de *Schiff* $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ ocorre por um mecanismo de adição do etilenodiamina a 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído. A primeira etapa dessa reação ocorre através do ataque nucleofílico do nitrogênio do etilenodiamina ao átomo de carbono da carbonila do 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído, resultando em um intermediário instável [84]. Após a eliminação do grupo hidroxila a ligação $\text{C}=\text{N}$ é formada, como representado na Figura 10.

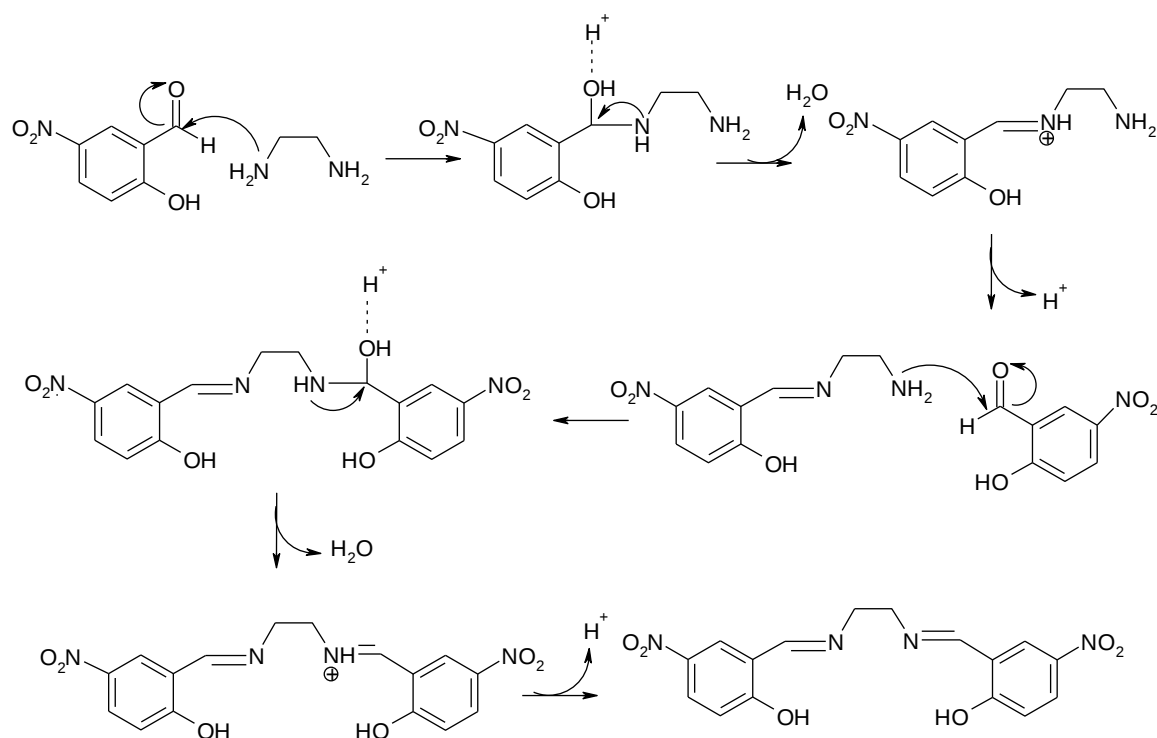


Figura 10 – Representação esquemática do mecanismo de reação para a formação do $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$.

Após a formação do $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$, a redução do grupo nitro para grupo amino foi realizada por um cátion metálico na presença de ácido concentrado. O metal utilizado nesse processo foi Sn^{2+} na presença de HCl concentrado, em sistema de refluxo. A redução do grupo nitro se baseia na formação de radicais sobre o nitrogênio do grupo nitro e consequentemente a quebra das ligações hidroxilas formadas [85], como pode ser observada no mecanismo representado na Figura 11.

A confirmação da redução foi realizada por FT-IR, por espectrofotometria na região do UV-vís e por espectrometria de massa (EI-MS). No entanto, durante o processo de redução a mudança de coloração do monômero de amarelo para laranja pode ser um indício da redução do grupo nitro a amino, pois a redução altera a transição eletrônica do grupo cromóforo. Após a lavagem do sólido com água deionizada o complexo adquire uma coloração avermelhada, a qual pode ser atribuída à coordenação das moléculas de água ao monômero.

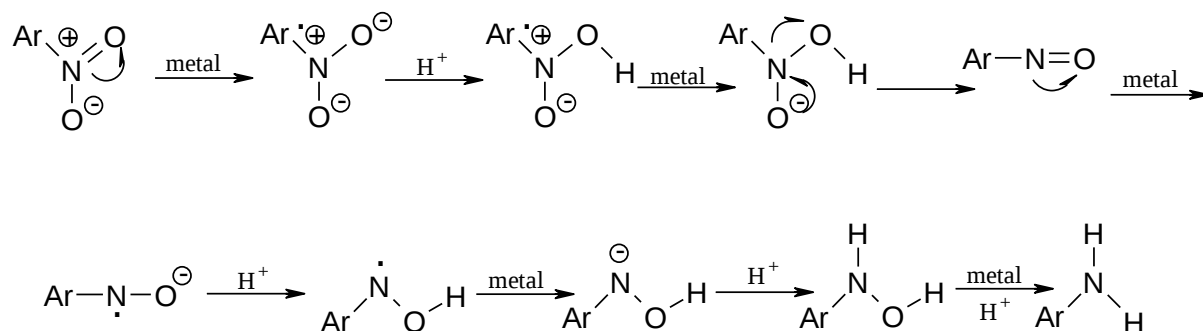


Figura 11 – Representação do mecanismo de redução do grupo nitro para grupo amino, onde Ar representa estrutura aromática.

4.2 Caracterização dos Ligantes (NO₂)₂-salen e (NH₂)₂-salen

4.2.1 Caracterização dos ligantes (NO₂)₂-salen e (NH₂)₂-salen por FTIR

Para confirmação da formação do ligante-monômero (NH₂)₂-salen foi realizada a caracterização por espectroscopia no infravermelho do ligante precursor (NO₂)₂-salen e do ligante-monômero (NH₂)₂-salen. Os espectros, apresentados na Figura 12, foram obtidos através da análise em pastilhas de KBr na proporção de 1:100 (Amostra:KBr), utilizando um intervalo espectral de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹.

As principais bandas características dos ligantes de Base de *Schiff* atribuídas ao estiramento C=N foram observadas em 1643 cm⁻¹ e 1621 cm⁻¹ para (NO₂)₂-salen e (NH₂)₂-salen, respectivamente. Bandas em 1539 cm⁻¹ e 1398 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico N–O, característico do grupo nitro [81], foram observadas para o ligante (NO₂)₂-salen. No espectro obtido para o ligante NH₂-Salen, uma nova banda em 3414 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento simétrico N–H foi observada e a não evidência das bandas características do grupo nitro, como melhor observados na Figura 13, confirmam a redução do ligante (NO₂)₂-salen para (NH₂)₂-salen. Estiramentos do tipo >C–O_{fenólico} (1320 cm⁻¹ – 1028 cm⁻¹), O–H_{fenólico} (3056 cm⁻¹ – 2942 cm⁻¹) e C=C (1480 cm⁻¹ – 1487 cm⁻¹)

conjugados também foram observados em ambos os espectros, as quais são características de ligantes do tipo *salen* [81; 86].

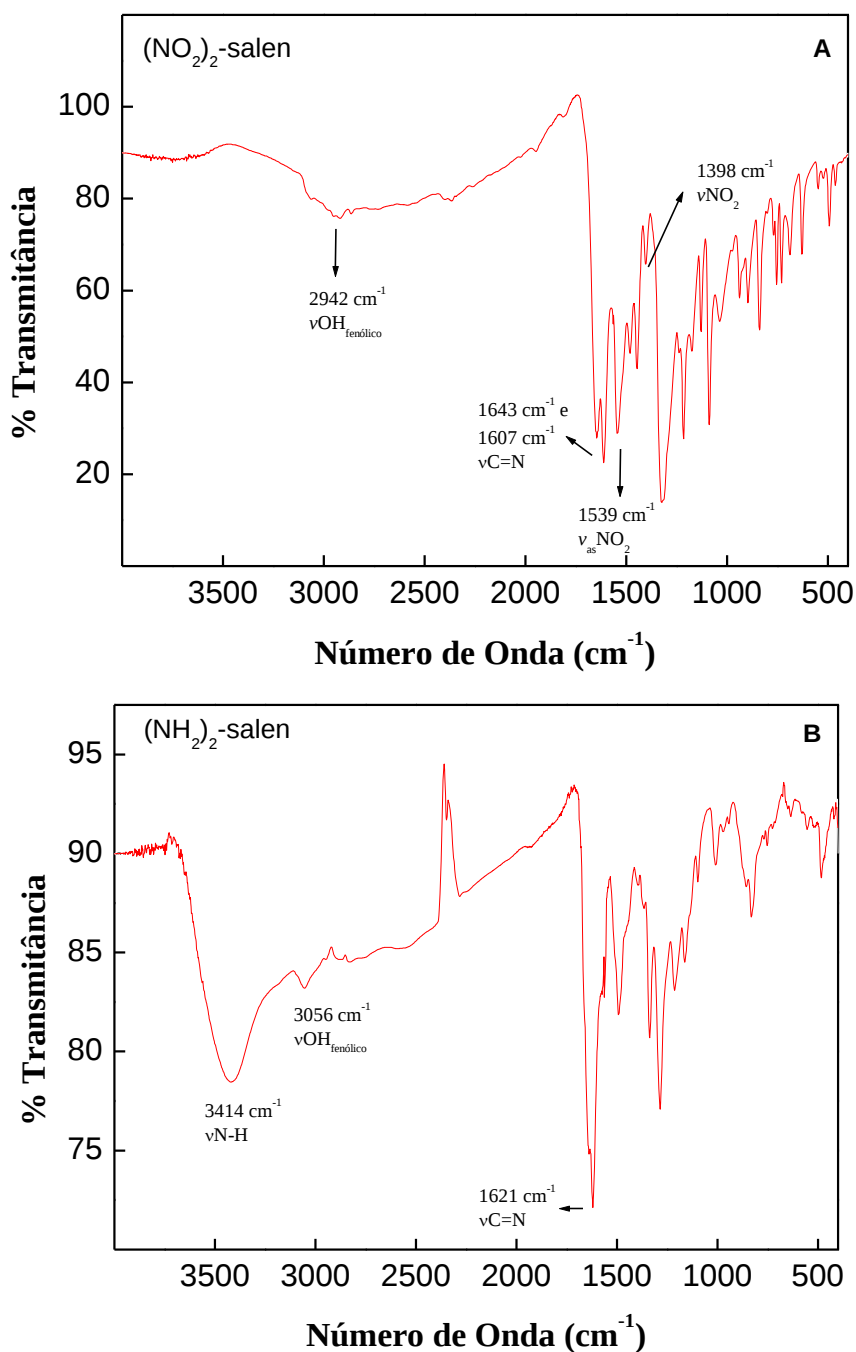


Figura 12 – Espectros vibracionais referente ao (A) ligante precursor $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ e para o (B) ligante $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$, obtidos em um intervalo espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

Os valores das principais bandas vibracionais e as respectivas atribuições estão listados na Tabela 1. Quando comparados os valores das principais bandas vibracionais em

ambos os espectros, pequenos deslocamentos podem ser observados, estes são atribuídos à interferência do grupo nitro (grupo retirador de elétrons) ao anel aromático, o qual desloca as bandas observadas para o ligante $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ para regiões de maiores energias [87].

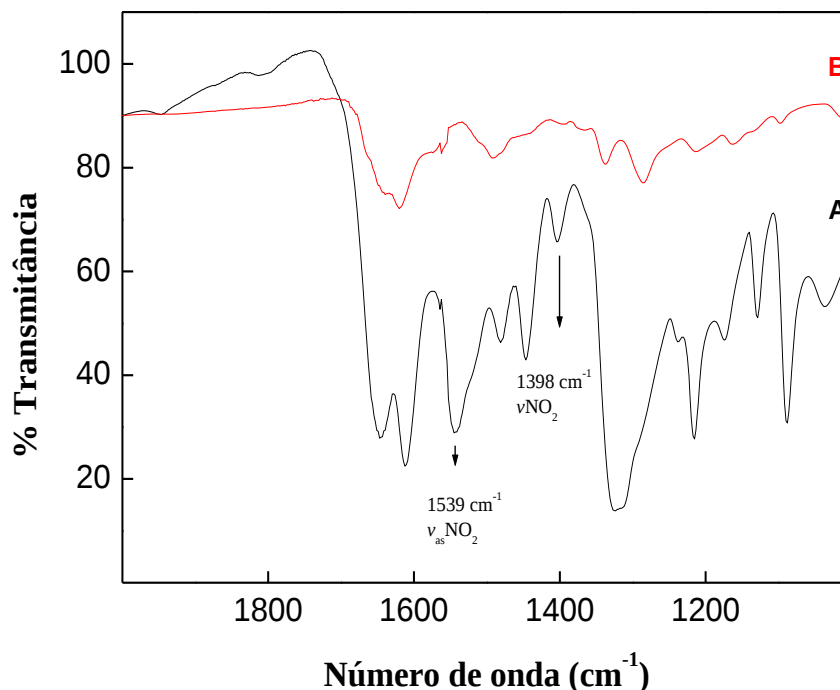


Figura 13 – Espectros vibracionais referente ao (A) ligante precursor $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ e para o (B) ligante $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$, obtidos em um intervalo espectral de 2000 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

Tabela 1 – Atribuição das principais bandas vibracionais observadas nos espectros vibracionais referente ao ligante precursor $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ e ao ligante $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$.

$(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$			$(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$		
Banda (cm^{-1})	Atribuição	Referência	Banda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
2942	$\nu\text{OH}_{\text{fenólico}}$	[57; 81]	3414	νNH_2	[87; 88]
1643	$\nu\text{C}=\text{N}$	[57; 86]	3056	$\nu\text{OH}_{\text{fenólico}}$	[57; 81]
1607	$\nu\text{C}=\text{N}$	[57; 86]	1621	$\nu\text{C}=\text{N}$	[57; 86]
1539	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$	[57; 86]	1487	$\nu\text{C}=\text{C}$	[57]
1480	$\nu\text{C}=\text{C}$	[57]	1333-1010	$>\text{C}-\text{O}$	[57; 81]
1444	$-\text{CH}_2-$	[87]	969-751	$\delta\text{C}-\text{H}$	[87]
1398	νNO_2	[57; 86]			
1320-1028	$>\text{C}-\text{O}$	[57; 81]			
933-686	$\delta\text{C}-\text{H}$	[87]			

4.2.2 Caracterização dos Ligantes $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ e $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ por Espectrofotometria no UV-Vís

A técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-Vís também foi utilizada para a confirmação da redução do ligante $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$. As medidas foram realizadas em DMF em um intervalo espectral de 300 a 700 nm com concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante (Figura 14). Três bandas de absorção na região de 300 nm a 500 nm foram observadas as quais são atribuídas às transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. As bandas observadas em 418 nm e 435 nm de média intensidade são atribuídas às transições $n \rightarrow \pi^*$ de um elétron do par isolado do átomo de nitrogênio do grupo cromóforo (C=N) característico das Bases de Schiff para um orbital anti-ligante do grupo imina [81; 86; 89]. As bandas observadas em 360 nm e 370 nm de alta intensidade são atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo para um orbital-antiligante do anel aromático [86]. As bandas observadas em 329 nm e 320 nm são atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, dos elétrons provenientes de um orbital π para um orbital molecular π^* característico dos sistemas π -conjugado dos anéis aromáticos [86; 90]. A Figura 15 ilustra esquematicamente as três possíveis transições observadas para os ligantes-monômeros sintetizados.

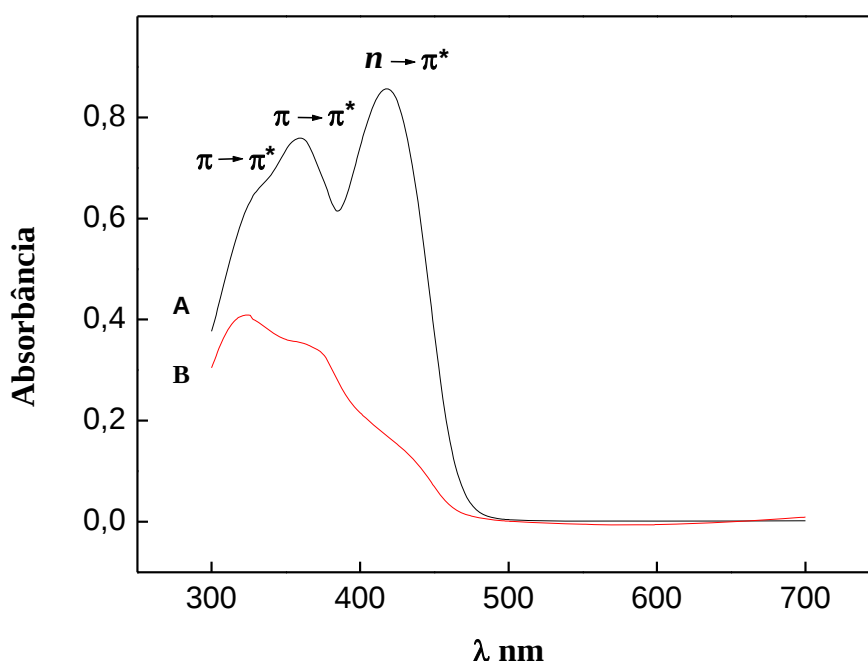


Figura 14 – Espectros de absorção obtidos para $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante precursor (A) $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ e (B) ligante $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em DMF.

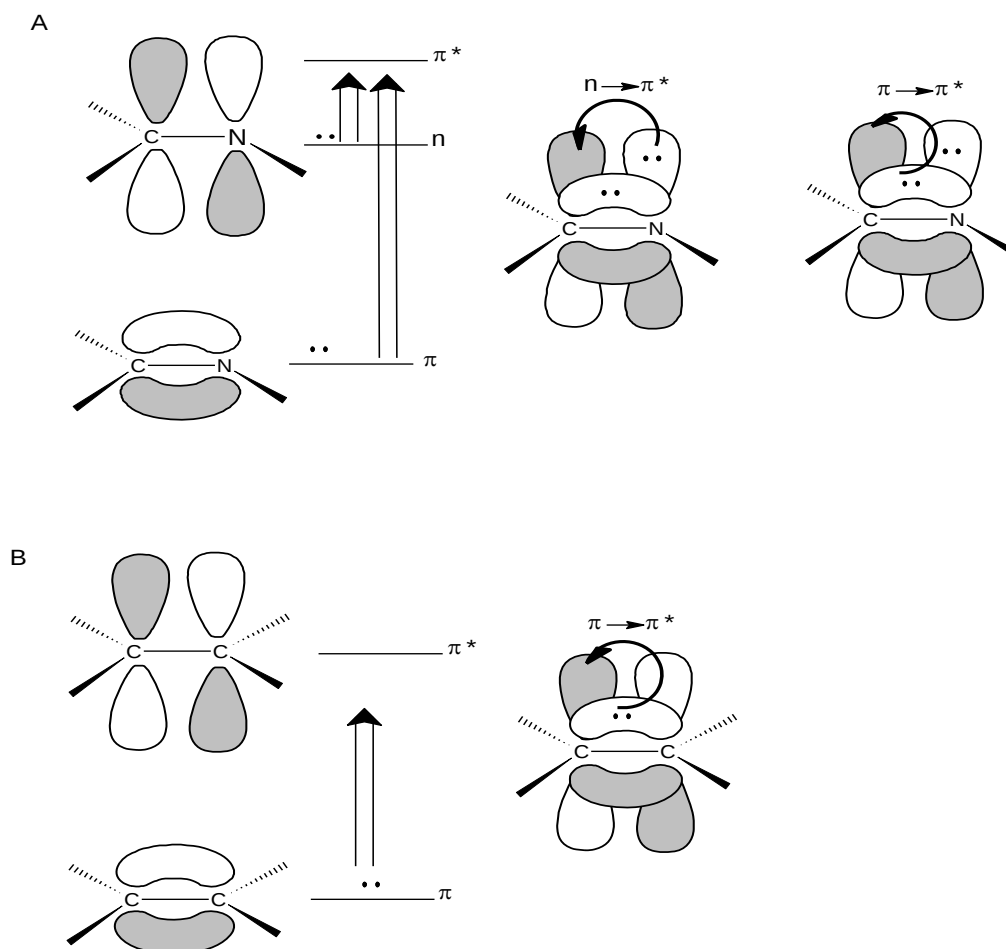


Figura 15 – Representação esquemática das transições eletrônicas do tipo A) transição eletrônica de um elétron do par isolado do nitrogênio presente no grupo cromóforo (C=N) para um orbital anti-ligante da imina ($n \rightarrow \pi^*$), transição eletrônica dos elétrons dos orbitais π do grupo C=N para um orbital π^* do anel aromático ($\pi \rightarrow \pi^*$) e B) transição eletrônica dos elétrons dos orbitais π do sistema π -conjugado para um orbital π^* do anel aromático ($\pi \rightarrow \pi^*$).

Os valores das bandas de absorção e suas respectivas atribuições foram listados na Tabela 2. Os deslocamentos das bandas, assim como a intensidade das mesmas, estão relacionados com os grupos substituintes presentes no anel aromático da molécula, ou seja, a presença de grupos doadores e/ou retiradores de elétrons influenciam nas bandas de transição, ocorrendo um deslocamento nos valores de comprimento de onda. Quanto mais disponíveis esses elétrons estiverem para a interação com o sistema π do anel aromático maiores serão os deslocamentos, formando uma conjugação estendida [87]. Em geral os

grupos retiradores de elétrons (grupo NO_2) não causam nenhum efeito sobre as bandas de absorção, principalmente nas bandas $n \rightarrow \pi^*$, no entanto os grupos doadores de elétrons (grupo NH_2) provocam um deslocamento para maiores comprimento de onda [87]. Dessa forma, os deslocamentos observados podem ser atribuídos à redução do grupo $-\text{NO}_2$ para $-\text{NH}_2$ na molécula de *Schiff*. Confirmando os dados observados pelos espectros no infravermelho.

Tabela 2 – Atribuição das bandas de absorção observadas nos espectro referente ao ligante precursor $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ e ao ligante $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ em DMF.

$(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$		$(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$		Ligação	Referência
Banda (nm)	Atribuição	Banda (nm)	Atribuição		
329	$\pi \rightarrow \pi^*$	320	$\pi \rightarrow \pi^*$	(C=C)	[81; 86; 90]
360	$\pi \rightarrow \pi^*$	370	$\pi \rightarrow \pi^*$	(C=N)	[81; 86; 90]
418	$n \rightarrow \pi^*$	435	$n \rightarrow \pi^*$	(C=N)	[81; 86; 89]

Para complexos metálico-*Schiff* do tipo *salen*, bandas em regiões superiores a 450 nm podem ser observadas, devido à existência da transferência eletrônica entre os orbitais $d-d$ do metal [80; 81; 86; 89]. Nos espectros analisados, nenhuma banda de absorção nessa região foi observada, garantindo que não há a presença de nenhum cátion metálico com transição eletrônica na região do visível.

4.2.3 Caracterização dos Ligantes $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ e $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ por Espectroscopia de Massa

O espectro de massa de baixa resolução, com ionização por impacto de elétrons (Figura 16), cuja vaporização total do composto $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$ foi obtida a 244 °C fornece um pico em m/z 358 referente ao íon molecular ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$). Outros íons fragmentários foram observados em m/z 167 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3$)⁺, 179 ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3$)⁺, 193 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3$)⁺ e 133

$(C_8H_8NO)^{\bullet+}$, os quais são os principais íons fragmentários para o ligante NO_2 -salen. Os resultados foram comparados com os espectros de *salen* descritos na literatura [91].

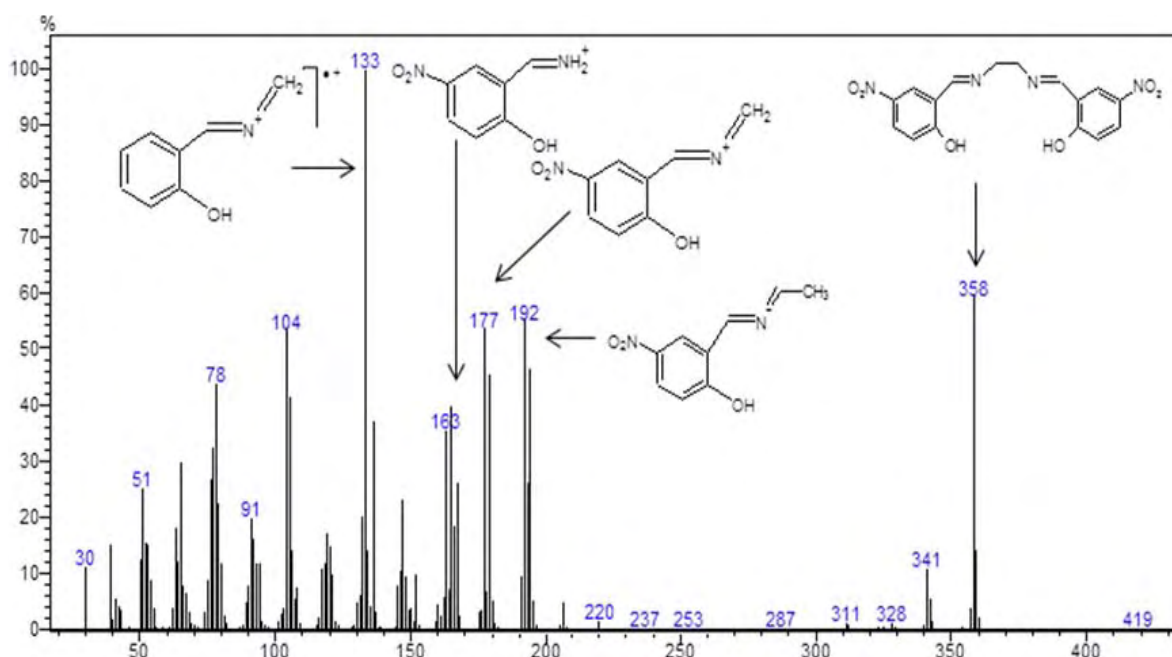


Figura 16 – EI-MS para o ligante NO_2 -salen com as indicações dos picos de m/z para o íon molecular e os íons fragmentários.

Para o ligante $(NH_2)_2$ -salen não foi possível obter um espectro de massa característico do material. No entanto, para a confirmação da redução do ligante $(NO_2)_2$ -salen, um espectro a 244 °C foi analisado (Figura 17), no qual apenas um pico máximo em m/z 44 atribuído a presença de CO_2 na câmara de ionização [92] foi observado. A não evidência do pico em m/z 358 confirma a modificação estrutural e a não presença de resíduos do ligante $(NO_2)_2$ -salen, porém a confirmação da formação de $(NH_2)_2$ -salen não pode ser obtida por espectroscopia de massa. A presença de íons Sn^{4+} e/ou íons Sn^{2+} complexados à estrutura do ligante $(NH_2)_2$ -salen durante a etapa de redução, pode provocar uma elevação na temperatura de vaporização do material, sendo superior a temperatura máxima de vaporização da câmara de ionização de 300 °C.

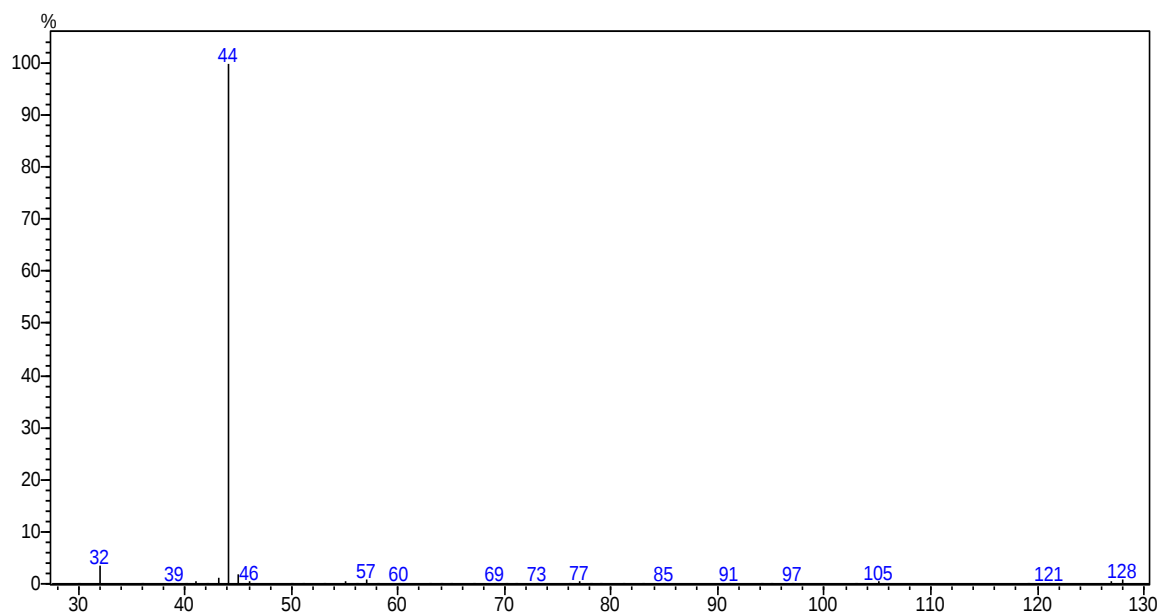


Figura 17 – EI-MS obtido a 244 °C para o ligante $\text{NH}_2\text{-salen}$.

4.3 Eletropolimerização do Ligante-Monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$

4.3.1 Etapa de Eletropolimerização

Inicialmente, os estudos da etapa de eletropolimerização do $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ foram realizadas em DMSO contendo perclorato de tetrabutylamônio (PTBA) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$. O processo de eletropolimerização foi realizado a 100 mV s^{-1} com 25 ciclos de potenciais, a um intervalo de potencial de $-1,0 \text{ V}$ a $1,6 \text{ V}$ vs. ECS, com solução tratada com N_2 gasoso por 60 minutos. O solvente DMSO foi inicialmente utilizado por ter apresentado melhor solubilidade do monômero e as demais condições escolhidas para a etapa de eletropolimerização foram baseadas em procedimentos da literatura para a eletropolimerização de complexos a base de *Schiff* [5; 68; 72; 93; 94]. O voltamograma cíclico para o processo de eletropolimerização apresentou um par redox (pico I = $0,045 \text{ V}$ e pico III $-0,60$ vs. ECS) e um pico anódico irreversível (pico II = $1,07 \text{ V}$ vs. ECS). Uma diminuição dos valores de corrente foi observada em $1,07 \text{ V}$ vs. ECS (pico II)

e um incremento dos valores de corrente do par redox I/III foi observado com o aumento do número de ciclos de potenciais, como pode ser observado na Figura 18.

O comportamento eletroquímico observado se assemelha aos observados na literatura para formação de polímero por ligações do tipo azo [12; 13; 17; 33], onde o pico II pode ser atribuído a formação de cátion radical e o pico I/III ao par redox -HN=NH-/-HN-NH- formado durante o processo de eletropolimerização. Após a etapa de eletropolimerização, o eletrodo recoberto com o filme polimérico foi submetido a varreduras de potenciais em solução aquosa. No entanto, nenhum perfil voltamétrico satisfatório foi obtido em solução aquosa de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

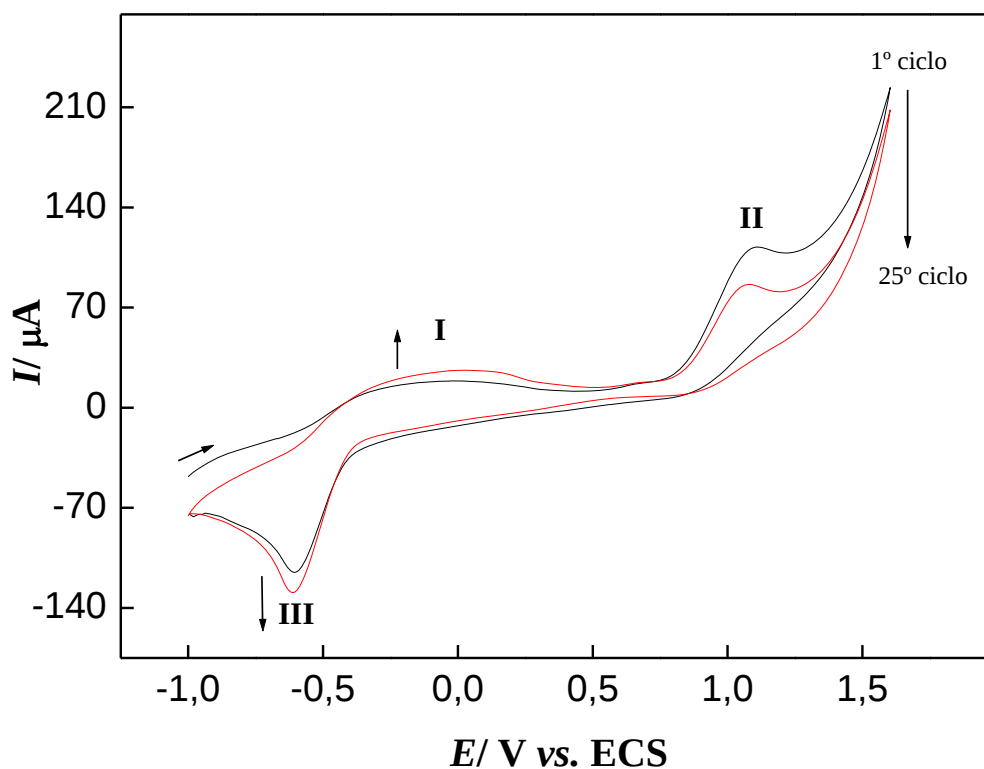


Figura 18 – Voltamogramas cíclicos para o 1º e 25º ciclo de potencial para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em DMSO contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de $-1,0 \text{ V}$ a $1,6 \text{ V}$ vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Uma nova tentativa de obter o filme polimérico, por eletropolimerização, foi realizada substituindo o PTBA por uma alta concentração de ácido, uma vez que na literatura

polímeros condutores formados por compostos de aminas são obtidos em meio ácido [31; 95; 96]. Assim, a eletropolimerização foi realizada em DMSO contendo 10% (v/v) de H_2SO_4 ($\sim 1,74 \text{ mol L}^{-1}$) e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$, onde a solução também foi tratada com N_2 gasoso por 60 minutos. Quando adicionado ácido à solução uma melhor solubilização do monômero pode ser observada, como também uma pequena mudança na coloração da solução, indicando a possível protonação dos grupos amino presentes no monômero. As varreduras de potenciais foram realizadas em intervalo de potencial de -0,3 a 1,0 V vs. ECS, apresentando um comportamento voltamétrico distinto da eletropolimerização realizada na ausência de ácido, como pode ser observado na Figura 19. A diferença de intervalo de potencial pode ser atribuída à diminuição do potencial para a evolução de oxigênio, quando realizado a etapa de eletropolimerização em solvente na presença de ácido. O voltamograma cíclico para o processo de eletropolimerização apresentou diminuição dos valores de corrente de pico com o aumento dos ciclos de potenciais, no entanto não foram observados pares redox definidos.

Devido a diferença do comportamento voltamétrico da etapa de eletropolimerização em meio ácido, em comparação ao realizado na ausência de ácido, o mecanismo de eletropolimerização pode estar relacionado com a formação de polímeros condutores por acoplamento nitrogênio-carbono, cujo mecanismo também ocorre entre a interação entre os cátions radiais [34]. Em solução de $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 2,0, foi possível observar comportamento eletroquímico satisfatório para o filme polimérico formado (Figura 20), onde os voltamogramas apresentaram dois pares redox (E_{pa} : pico I = -73 mV e pico II = 453 mV; E_{pc} : pico III = 333 mV e pico IV = -229 mV vs. ECS).

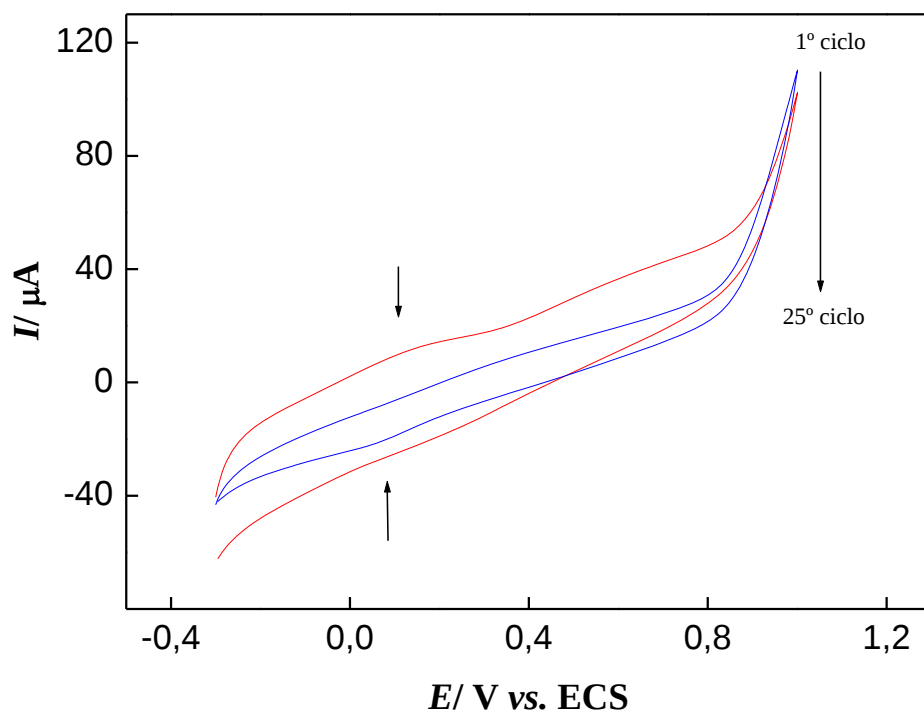


Figura 19 – Voltamogramas cíclicos para o 1º e 25º ciclo de potencial para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em DMSO contendo 10% H_2SO_4 (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de $-0,3 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

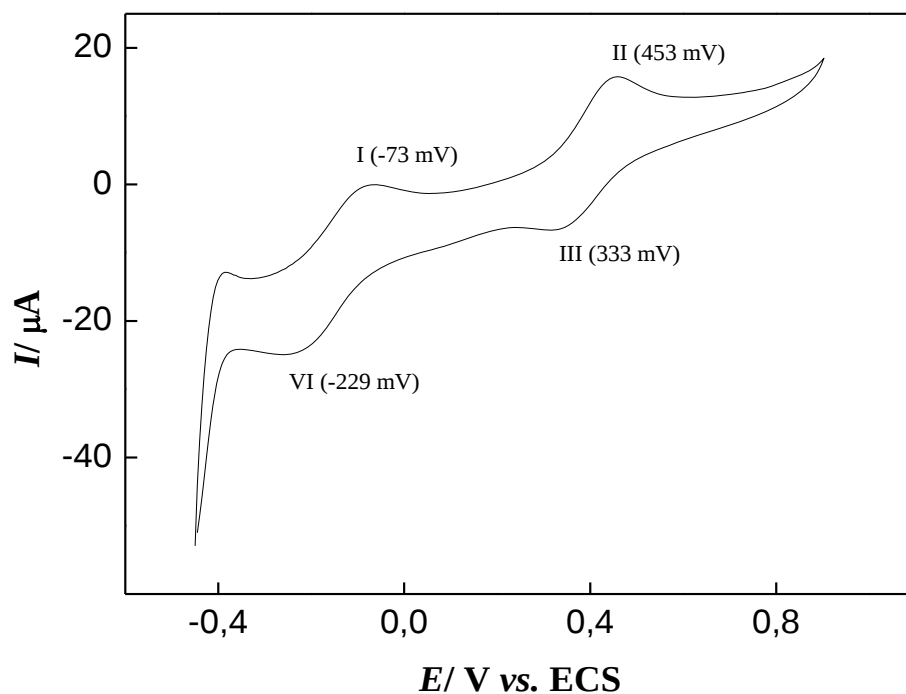


Figura 20 – Voltamograma cíclico obtido em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ KCl (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMSO/10% H_2SO_4 . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de $-0,45 \text{ V}$ a $0,90 \text{ V}$ vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} na presença de oxigênio molecular.

O processo redox II/III ($E_{1/2} = -151$ mV vs. ECS) foi atribuído ao par redox $R^1\text{-NH-C-R}^2/R^1\text{-N=C-R}^2$ [45], como apresentado na Figura 21. Porém o processo redox I/IV ($E_{1/2} = 393$ mV vs. ECS) pode estar relacionado com a influência do oxigênio eletroativo em solução aquosa, e uma possível ação eletrocatalítica no intervalo de potencial de -0,45 a 0,1 V vs. ECS. Assim, a influência do oxigênio dissolvido no comportamento eletroquímico do eletrodo recoberto com o filme poli(NH-salen) foi investigada borbulhando-se N_2 por 30 minutos antes das medidas eletroquímicas em solução aquosa.

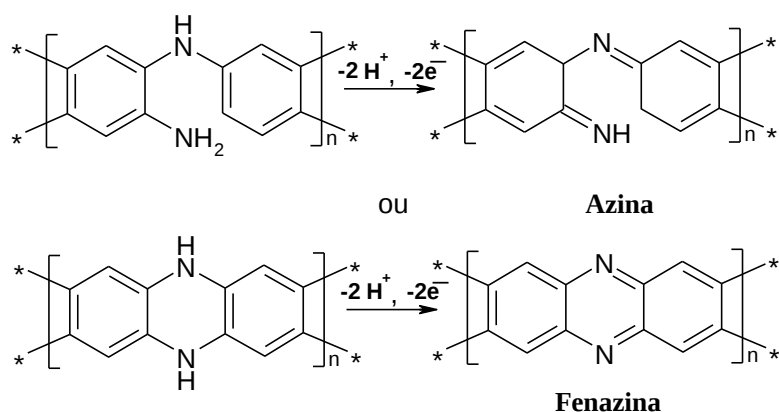


Figura 21 – Representação esquemática para o processo redox atribuído ao par redox $R^1\text{-NH-C-R}^2/R^1\text{-N=C-R}^2$.

A diminuição da corrente de pico do par redox I/IV foi nitidamente observada após a retirada do oxigênio molecular dissolvido, como pode ser observado na Figura 22. No entanto, uma diminuição do par redox II/III também foi observado, pois o oxigênio molecular presente em solução pode apresentar difusão através da estrutura polimérica, e por apresentar caráter de aceptor de elétrons, auxilia no transporte de elétrons do filme polimérico para a superfície do eletrodo [97; 98; 99]. Dessa forma, as demais medidas voltamétricas em solução aquosa foram realizadas na ausência de oxigênio.

Quando comparado o valor de potencial de redução do oxigênio para o eletrodo de platina não modificado [100] com o eletrodo modificado com poli(NH-salen) foi possível observar uma diminuição do potencial em torno de 150 mV. Dessa forma, o eletrodo modificado apresenta uma aplicabilidade para determinação de oxigênio dissolvido solução

aquosa. Em nosso grupo de pesquisa tem sido estudado para determinação de oxigênio dissolvido em água utilizando um eletrodo de platina quimicamente modificado com polímero de níquel-*salen* [5; 79]. A determinação de oxigênio, mediada pelo processo redox Ni(I)/Ni(II), ocorre em um potencial de -0,20 V vs. ECS. Assim, comparando com o valor de potencial de -0,13 V vs. ECS observado para a eletrocatalise de oxigênio pelo eletrodo modificado com poli(NH-*salen*), é possível prever que o eletrodo modificado apresenta melhor ou similar eficiência eletrocatalítica frente a outros eletrodos modificados com complexos a base de *Schiff* [101;102]. Sendo esse estudo importante para futura aplicação do eletrodo modificado como sensor químico de oxigênio ou espécies de oxigênio.

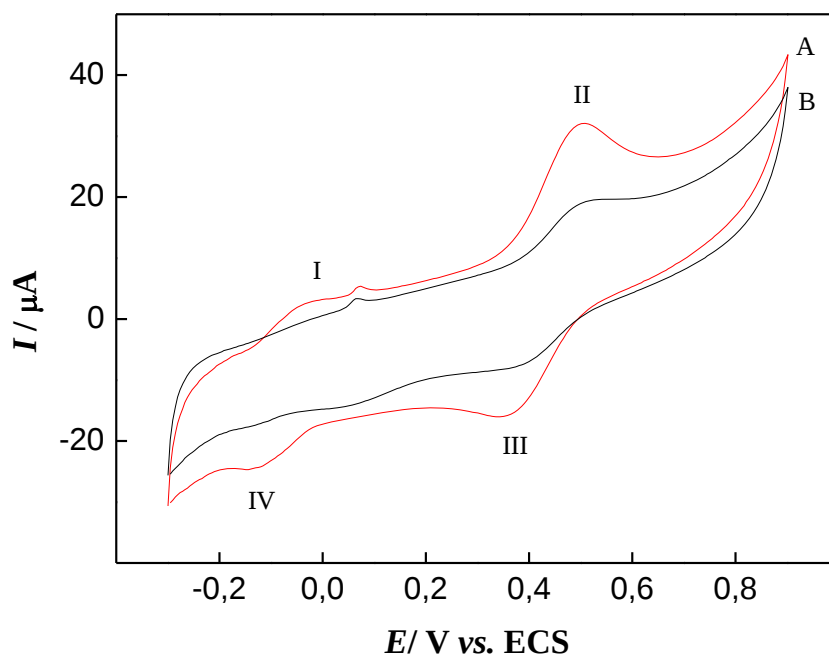


Figura 22 – Influência do oxigênio molecular presente em solução aquosa no comportamento eletroquímico do eletrodo modificado. Estudo em solução aquosa de KCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando 5 mV s^{-1} na (A) presença e na (B) ausência de oxigênio molecular.

O estudo da velocidade de varredura (5 mV s^{-1} a 200 mV s^{-1}) em solução aquosa de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) apresentou comportamentos distintos para baixos e altos valores de velocidade de varredura (Figura 23). Para valores de velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} a 25 mV s^{-1} (Figura 23A), ambos processos redox foram observados. Porém para velocidade de varredura entre 50 mV s^{-1} e 200 mV s^{-1} (Figura 23B), o par redox I/IV

apresentou um deslocamento de potencial e uma maior diferença de potencial ($\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$), quando comparado com o par redox II/III. Essa característica pode ser indício da atividade eletrocatalítica do eletrodo na presença de oxigênio, onde para altas velocidades de varredura a cinética de transferência entre o polímero na superfície do eletrodo e o oxigênio em solução é afetada, não apresentando resposta satisfatória. Para baixas velocidades de varredura, onde ambos os processos redox foram observados, uma dependência linear de corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura foi observada. Esse comportamento sugere uma mobilidade dos contra-íons do eletrólito de suporte necessário para manter a eletroneutralidade da superfície do eletrodo durante os processos redox.

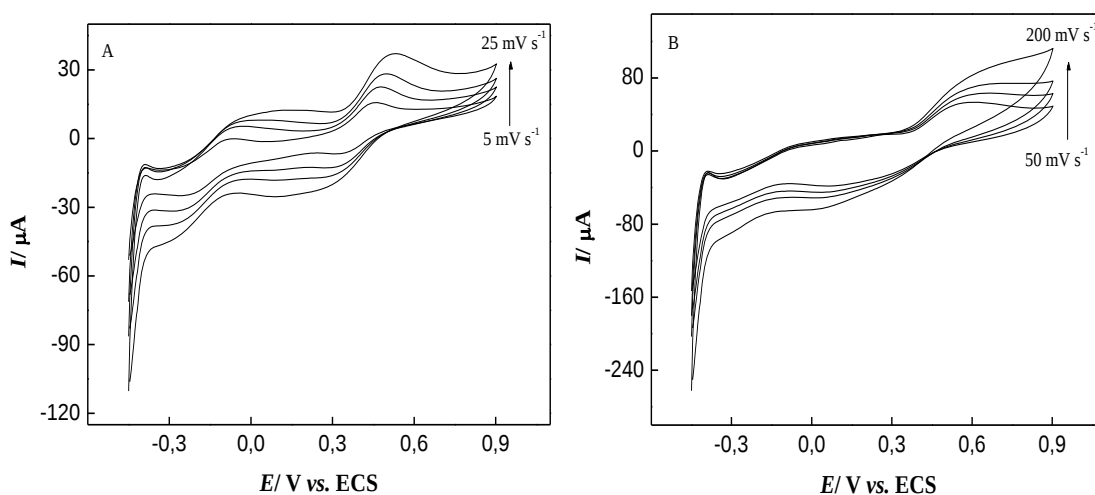


Figura 23 – Estudo da velocidade de varredura em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 2,0) na presença de oxigênio molecular, para o eletrodo modificado com filme polimérico de (NH₂)₂-salen, variando a velocidade de (A) 5 mV s⁻¹ a 25 mV s⁻¹ e de (B) 50 mV s⁻¹ a 200 mV s⁻¹.

4.3.2 Mecanismo de Eletropolimerização do Ligante-Monômero (NH₂)₂-salen

O estudo da formação de polímeros por eletropolimerização do monômero (NH₂)₂-salen ainda não foram relatadas na literatura. Dessa forma, o mecanismo de eletropolimerização do monômero (NH₂)₂-salen foi baseado na polimerização de complexos-monômeros contendo grupos aminos, descritos na literatura [12; 13; 17; 32-33; 43-45; 50]. Essa classe de monômero pode apresentar três mecanismos distintos para a formação do

polímero: i) formação por ligação carbono-carbono (—C—C—) [50]; ii) por formação de ligações do tipo azo (—N=N—) [12;13;17;33]; e iii) por acoplamento nitrogênio-carbono (—C—N—) (ligações azinas ou fenoazina) [32;43-45]. No entanto, analisando os perfis voltamétricos dos eletrodos recobertos com o filme polimérico e as propriedades em solução aquosa o mecanismo proposto foi baseado no acoplamento carbono-nitrogênio.

No mecanismo de acoplamento carbono-nitrogênio, a primeira etapa ocorre com a oxidação do monômero e formação de cátion radical e/ou dicátion radical, dependendo da acidez no meio, em valores de potenciais mais positivos. A formação do cátion radical ocorre próximo ao potencial de evolução de oxigênio, e devido à deficiência elétron doador do cátion radical formado uma competição entre a evolução de oxigênio e a formação do cátion radical pode ocorrer. O radical formado pode sofrer deslocalização em diferentes posições do anel aromático, como apresenta a Figura 24.

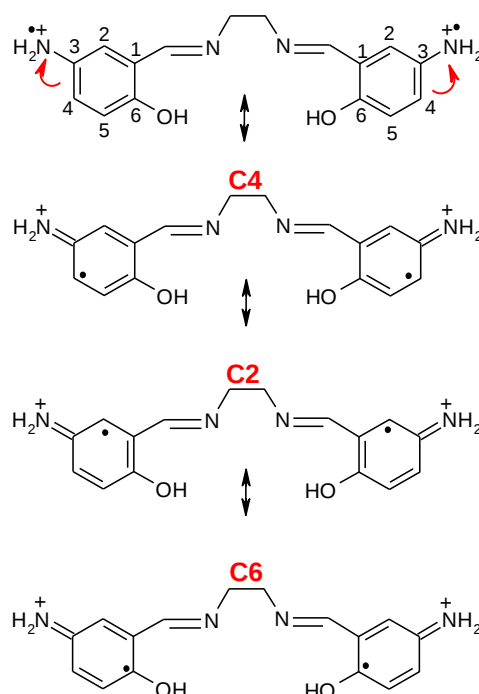


Figura 24 – Representação esquemática da estrutura ressonante para o cátion radical do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$. Deslocalização da carga radical sobre o carbono 2 (C2); 4 (C4) e 6 (C6) em referência ao grupo Schiff.

A segunda etapa envolve o ataque do amino cátion sobre o radical na posição mais favorável. Analisando as possíveis deslocização da carga radical é possível observar que o ataque pode ocorrer nas posições *para* (C4) ou *orto* (C2 ou C6) do anel aromático referente ao grupo *Schiff* (—C=N—). Porém, analisando a densidade eletrônica dos grupos substituintes presentes no monômero, o ataque ao C2 e ao C6 pode ser negligenciado, pois na posição *orto*, o radical apresenta uma maior instabilidade devido ao efeito retirador de elétrons do grupo —C=N— e hidroxila [103; 104]. Dessa forma, o mecanismo de acoplamento carbono – nitrogênio ocorre pelo ataque do amino cátion ao radical formado no carbono 4. O acoplamento pode formar um polímero com uma cadeia fechada entre os monômeros, como representado na Figura 25 (ligação fenazina – rota A), como também, há possibilidade do amino cátion atacar um monômero cátion não radical, formado um polímero com cadeia aberta entre os monômeros, como pode ser observado na Figura 26 (ligação azina – rota B). A formação do polímero pela rota A demonstra-se dependente da concentração de cátions radicais formada.

Um estudo mais detalhado do mecanismo poderá ser realizado não somente através do número de ciclos de potenciais, mas também pelo controle da velocidade de varreduras de potenciais de eletropolimerização, cujos parâmetros podem controlar a cinética de formação do cátion radical e do polímero condutor na superfície do eletrodo. O estudo do pH para o filme polimérico também pode auxiliar na compreensão do mecanismo. Em solução aquosa o filme polimérico apresentou par redox atribuído ao par $\text{R}^1\text{-NH-C-R}^2/\text{R}^1\text{-N=C-R}^2$ das ligações fenazinas formadas. Se o filme polimérico fosse formado através de ligações C–C, nenhum par redox seria observado no estudo do comportamento eletroquímico em solução aquosa, uma vez que essas ligações não apresentam atividade redox. Dessa forma, pode se afirmar que o filme polimérico de $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ é formado através de ligações C–N.

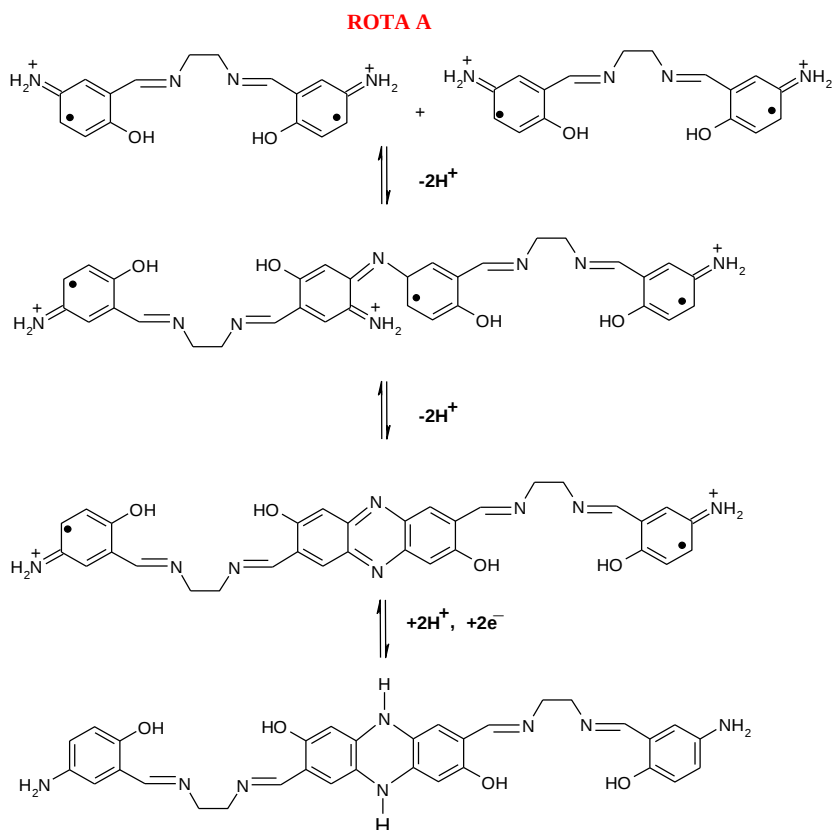


Figura 25 – Representação esquemática para a formação do polímero a partir do monômero $(\text{NH}_2)_2$ -salen através do acoplamento nitrogênio – carbono (C4) entre monômeros cátion radical (ligação fenazina – rota A).

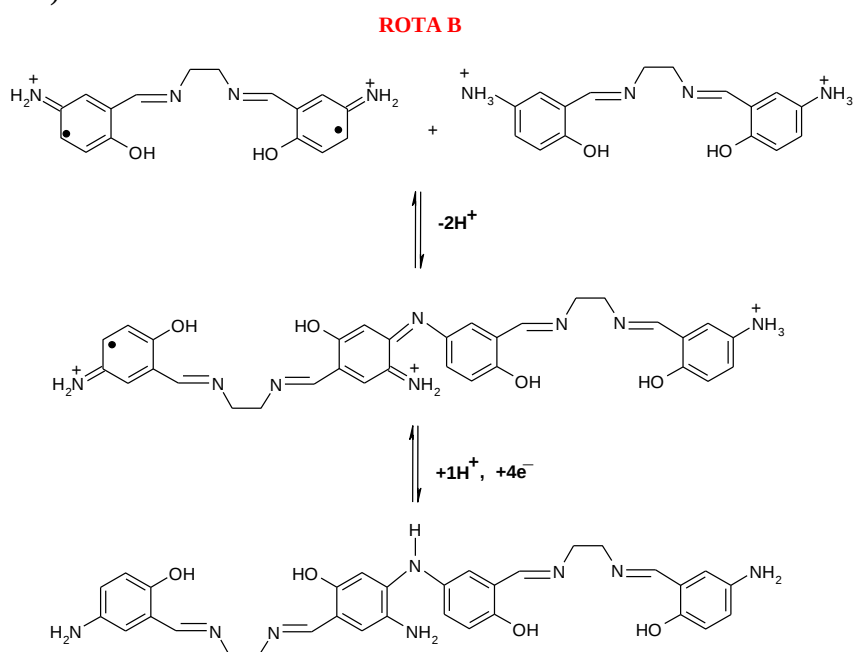


Figura 26 – Representação esquemática para a formação do polímero a partir do monômero $(\text{NH}_2)_2$ -salen através do acoplamento nitrogênio – carbono (C4), entre um monômero cátion radical e um monômero não radical (ligação azina – rota B).

4.3.3 Estudo da Influência do Solvente

Os solventes utilizados no estudo da influência do solvente foram: ACN, DMA, DMF, DMSO e THF, os quais apresentaram boa solubilidade do monômero em meio ácido. Solventes com baixa viscosidade como clorofórmio, diclorometano e acetona, como também a água, o monômero não apresentou qualquer solubilidade. A etapa de eletropolimerização foi realizada por voltametria cíclica em diferentes intervalos de potenciais (de acordo com o solvente utilizado) a 100 mV s^{-1} aplicando 25 ciclos de potenciais. A solução para a eletropolimerização foi preparada utilizando $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do monômero dissolvido em seu respectivo solvente contendo 10% de H_2SO_4 (v/v). Antes da etapa de eletropolimerização, a solução foi tratada com N_2 gasoso por uma hora para total eliminação do oxigênio eletroativo. Após a formação do filme polimérico, o comportamento eletroquímico do eletrodo modificado foi investigado em solução aquosa de $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) a 5 mV s^{-1} .

O monômero apresentou boa solubilidade nos solventes utilizados alterando sua coloração após a adição do ácido à solução. A acetonitrila foi o único solvente que apresentou solubilidade moderada, mesmo após a adição do ácido. Dessa forma, a baixa corrente de eletropolimerização observada pode estar relacionada com a concentração efetiva do monômero no meio. A Tabela 3 lista importantes parâmetros físicos – químicos dos solventes utilizados, tais como viscosidade, momento dipolo, número doador (DN) e aceptor (AN) de Gutmann [105].

Tabela 3 – Principais parâmetros físicos – químicos dos solventes utilizados na etapa de eletropolimerização [105].

Solvente	Viscosidade (cP)	Momento Dipolo (μ)	Condutividade ($S\ cm^{-1}$)	DN ^a	AN ^a
ACN	0,341	3,53	$6,0 \times 10^{-10}$	14,1	18,9
DMA	0,927	3,79	$1,0 \times 10^{-7}$	27,8	13,6
DMF	0,802	3,24	$6,0 \times 10^{-8}$	26,6	13,6
DMSO	1,990	4,70	$<2,0 \times 10^{-8}$	29,8	19,3
THF	0,460	1,75	-	20,0	8,0

^a valores baseados nos estudos de Gutmann (Anexo I)

Durante a etapa de eletropolimerização, uma maior diminuição da magnitude de corrente pode ser observada na região de potencial próximo a 1,0 V vs. ECS, região atribuída à formação de cátions radicais [34], como apresentado na Figura 27 para o processo de eletropolimerização realizados em ACN e DMSO. Os voltamogramas da etapa de eletropolimerização referente aos demais solventes podem ser observados no Anexo II.

A baixa capacidade de eletropolimerização observada para os solventes DMA e DMF pode ser atribuída ao deslocamento de potenciais de formação do cátion radical para potenciais mais positivos e, portanto, uma competitividade entre o potencial de formação do radical e a evolução de oxigênio, dificultando a formação do cátion radical, como também relacionado com a viscosidade do solvente. Solventes com altos valores de viscosidade (DMA = 0,927 cP e DMF = 0,802 cP), dificultam a difusão do monômero até a superfície condutora, diminuindo a eficiência da eletropolimerização. Durante a preparação da solução em THF foi possível observar uma brusca evolução de gás, o que pode ter provocado uma degradação do monômero, através da quebra das ligações iminas e consequentemente a não formação do filme polimérico.

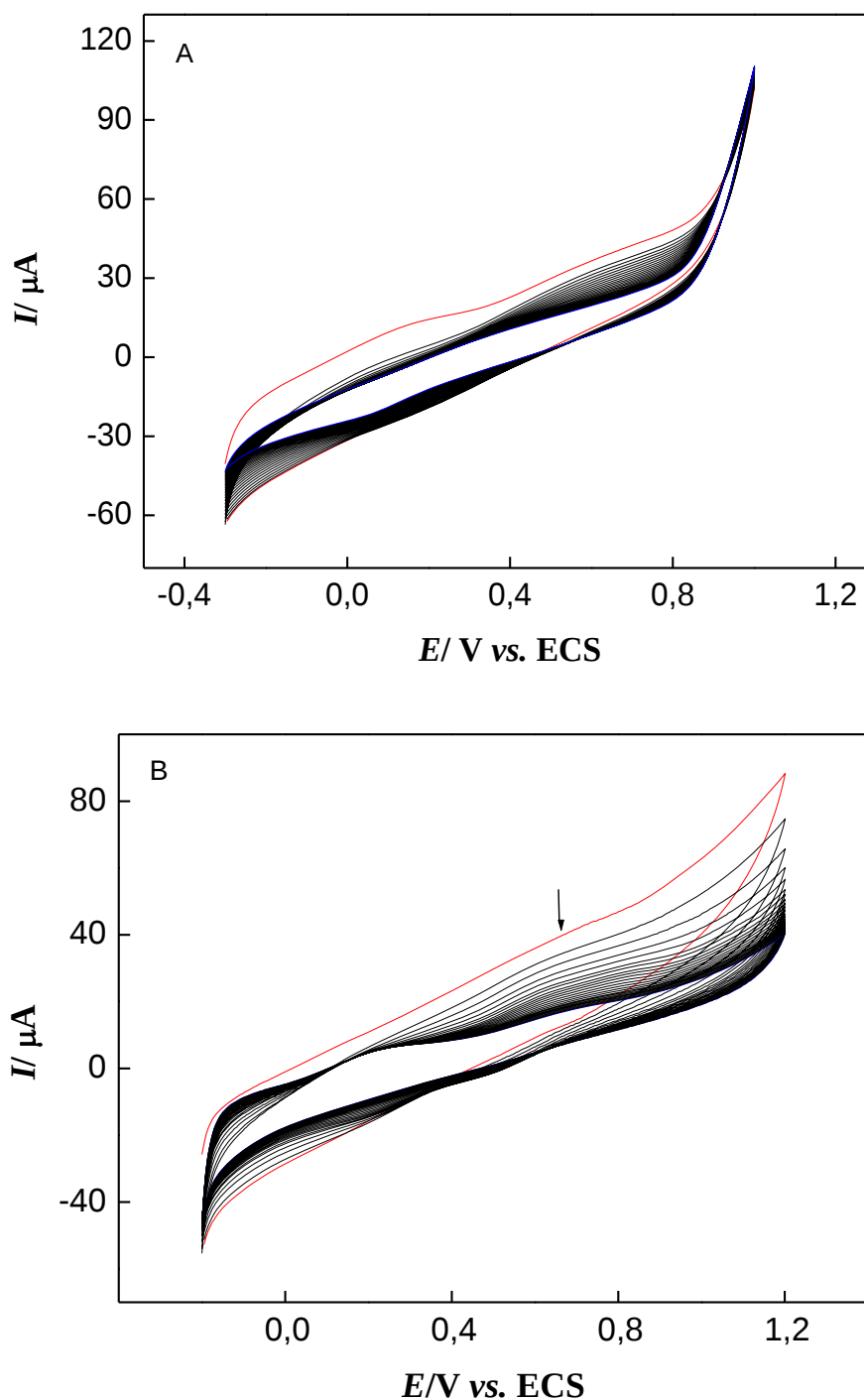


Figura 27 – Voltamogramas cíclicos para o processo de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em (A) DMSO e (B) ACN, ambos contendo 10% H_2SO_4 (v/v). Eletropolimerização obtida para 25 ciclos de potenciais em um intervalo de potencial de -0,3 V a 1,0 V vs. ECS e -0,3 V a 1,0 V vs. ECS, para os solventes DMSO e ACN, respectivamente. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Os perfis voltamétricos referente ao processo de eletropolimerização foram distintos para todos os solventes utilizados, porém os perfis voltamétrico em solução aquosa foram

semelhantes. No entanto, somente o filme polimérico formado em DMSO e ACN apresentou comportamento eletroquímico satisfatório em solução aquosa (Figura 28), sendo semelhante ao apresentado na Figura 20. Os pares redox I/IV ($E_{1/2} = -84,0$ mV e -151 mV vs. ECS para ACN e DMSO, respectivamente) foram atribuídos a catálise de oxigênio pelo filme polimérico, enquanto os redox II/III ($E_{1/2} = 441,5$ mV e 393 mV vs. ECS para ACN e DMSO, respectivamente) foram atribuídos ao par $R^1\text{-NH-C-R}^2/R^1\text{-N=C-R}^2$. Na literatura [93], é reportado que complexos metálicos a base de *Schiff* do tipo N_2O_2 são anodicamente eletropolimerizado em solventes com baixo caráter doador de elétron (também denominado de Número Doador Gutmann (DN)), como por exemplo a acetonitrila (DN = 14,1) [93]. Esse mecanismo está relacionado com a formação do filme polimérico formado entre a interação dos orbitais d do centro metálico deficiente de elétrons com os elétrons π dos anéis aromáticos dos monômeros adjacentes, formando polímeros estruturados na forma de coluna moleculares [5; 9; 10].

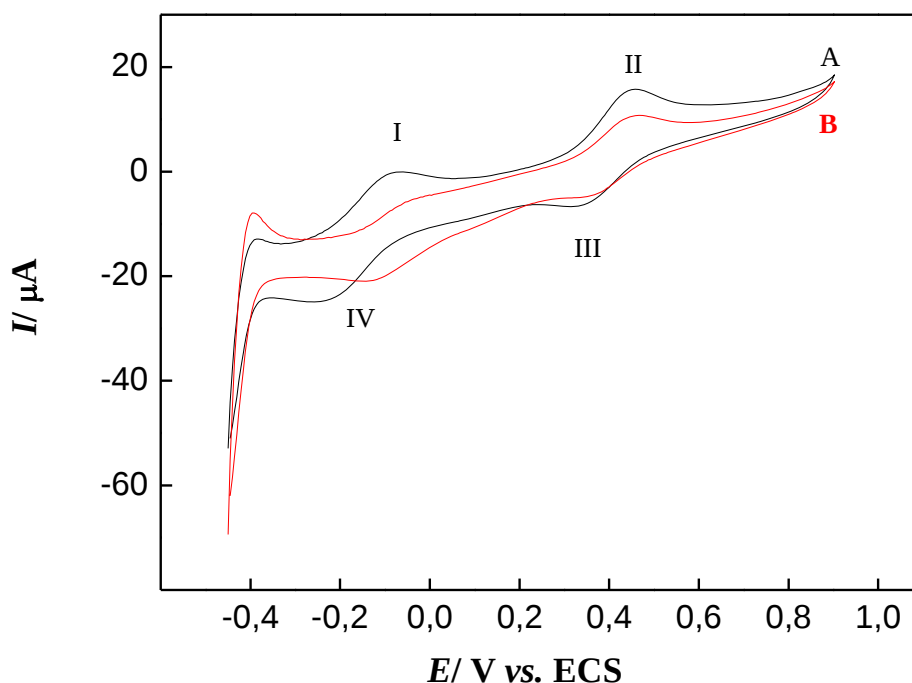


Figura 28 – Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em (A) DMSO e (B) ACN. Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de $-0,45$ V a $0,90$ V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} na presença de oxigênio molecular.

Na literatura [106], também é relatado que solventes forte doadores de elétrons como DMSO, são utilizados para formação de polímeros derivados de complexos metálicos contendo ligantes do tipo 2,2'-bipiridina por eletropolimerização redutiva [106]. Para ocorrer à formação de polímeros a partir desses complexos é necessário a descoordenação de ligantes com caráter doador como os cloretos. Assim, os solventes forte doadores são hábeis para provocar a descoordenação e auxiliar na formação de intermediários a partir da eletroredução dos centros metálicos [106]. No entanto, o filme polimérico obtido por eletropolimerização do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ obteve melhores resultados tanto em ACN como em DMSO, onde DMSO é um forte doador de elétron quando comparado com ACN, com DN de Gutmann de 29,8 para DMSO e 14,1 para ACN. Dessa forma, a influência do solvente no mecanismo de eletropolimerização do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ não pode estar relacionada com o caráter doador do solvente, cujo comportamento pode ser atribuído à ausência do centro metálico no monômero em estudo.

Contudo, quando analisado o caráter aceptor de elétrons (Número Aceptor de Gutmann (AN)) pode se observar uma proximidade dos valores, com AN de Gutmann de 19,3 para DMSO e 18,9 para ACN (Tabela 3). Dessa forma, o mecanismo de formação do polímero necessita de solventes com orbitais vazios disponíveis para coordenação (disponíveis para aceitar elétrons). Analisando o mecanismo proposto (Figura 24) é possível observar a formação de cátions radicais, com possíveis cargas deslocalizadas, assim os orbitais dos solventes disponíveis não estão diretamente relacionados com a manutenção do cátion radical e sim na descoordenação dos contra-íons do ácido presente. O contra-íon geralmente presente nos ácidos como: Cl^- , HSO_4^- , NO_3^- , ClO_4^- podem ser coordenados ao solvente liberando os prótons para protonação dos grupos aminos, como também podem estar relacionados com a estabilidade do monômero [95].

4.3.4 Estudo da Influência do Ácido

Os estudos da influência do ácido no processo de eletropolimerização do monômero com $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ foram realizados em ACN e DMSO utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) a 10% (v/v). A tentativa de utilizar ácido perclórico (HClO_4) foi descartada, uma vez que se torna explosivo em contato com DMSO. A etapa de eletropolimerização foram todas realizadas a 100 mV s^{-1} , no entanto, o intervalo de potencial variou de acordo com o solvente e ácido utilizado. Os perfis voltamétricos obtidos em solução aquosa de KCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} (Figura 29) apresentaram um único par redox, o qual foi atribuído ao processo de oxi-redução do grupo $\text{R}^1\text{-NH-C-R}^2/\text{R}^1\text{-N=C-R}^2$, cujo valores de potenciais anódico e catódico foram distintos para cada filme formado (Tabela 4).

A mudança do tipo de ácido utilizado na etapa de eletropolimerização provocou um deslocamento nos potenciais do par redox ($\text{R}^1\text{-NH-C-R}^2/\text{R}^1\text{-N=C-R}^2$) do eletrodo modificado em solução aquosa, como também, uma variação da reversibilidade do sistema redox e do potencial de meia ($E_{1/2}$). O estudo da velocidade de varredura de potenciais sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados em diferentes ácidos foi realizado. Neste estudo, uma linearidade dos valores de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, foi observada com equação equivalente a $I_p = 3,37 \times 10^{-6} + 3,42 \times 10^{-5} \cdot v^{1/2}$ ($r = 0,998$ e $n = 8$), portanto o mecanismo de eletroneutralidade ocorre pela difusão das espécies iônicas presentes em solução. Para processos difusional, a concentração de espécie eletroativa (Γ) do filme polimérico sobre a superfície do eletrodo, pode ser determinada para voltamogramas obtidos em solução aquosa à baixa velocidade de varredura, utilizando a Equação 1 [107]:

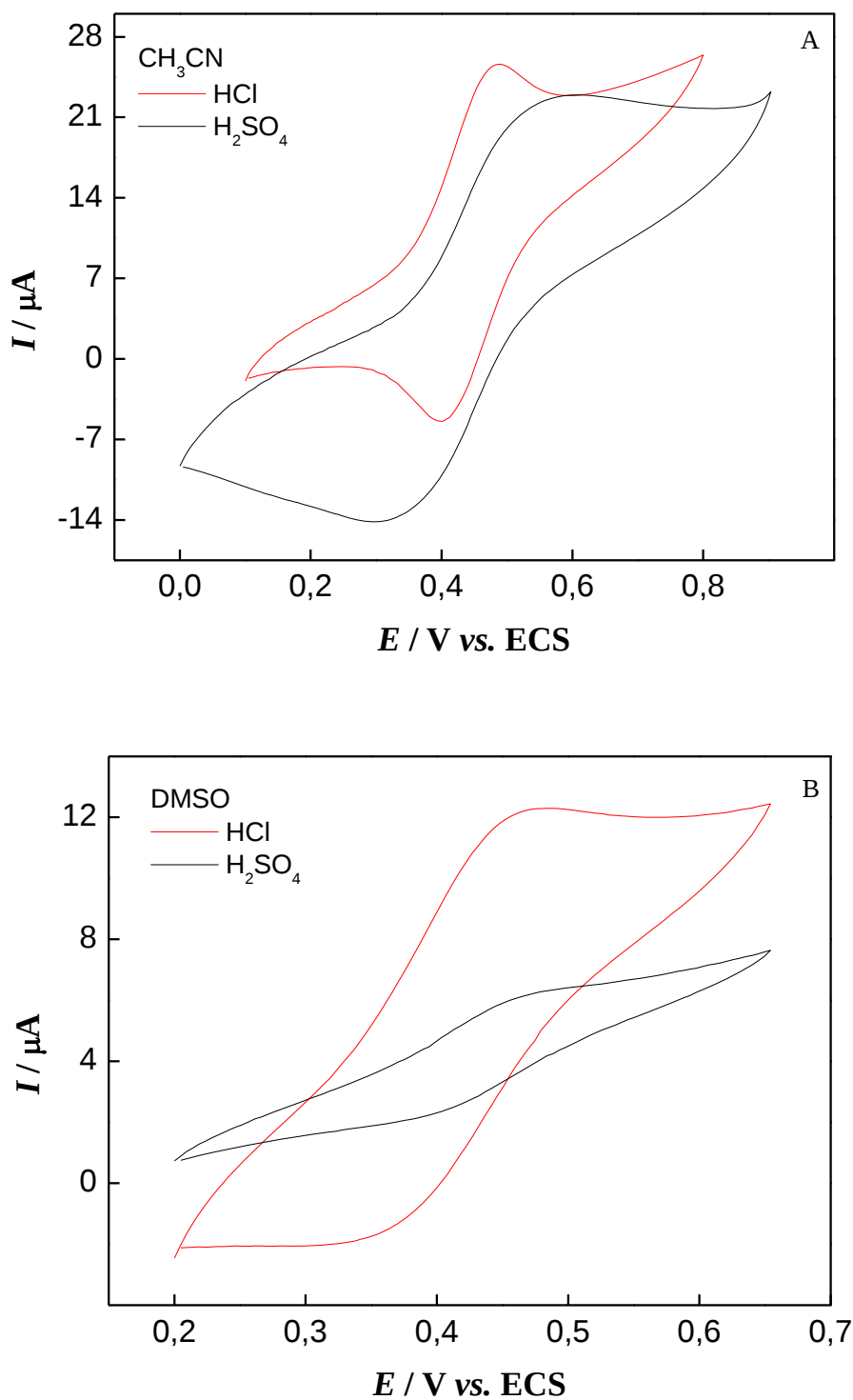


Figura 29 – Voltamograma cíclico obtido em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹ para filme polimérico obtido pela eletropolimerização do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ em A) ACN e B) DMSO na presença de H₂SO₄ e HCl a 10% (v/v).

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (1)$$

onde Γ representa a concentração de espécie eletroativa formada na superfície do eletrodo (mol cm^{-2}), Q a carga obtida a partir integral da área dos valores de corrente anódica em função do tempo de varredura com correção de linha base (C), n o número de elétron decorrente do processo redox por unidade de monômero ($n = 2$), F a constante de Faraday ($96485,3399 \text{ C mol/e}^-$, e A a área do eletrodo de platina ($0,071 \text{ cm}^2$). Os dados obtidos na etapa de eletropolimerização, assim como os valores de potenciais e espécie eletroativa observados para as análises do eletrodo modificado em solução aquosa foram listadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados da etapa de eletropolimerização em diferentes ácidos e do comportamento eletroquímico em solução aquosa.

Solvente/ ácido (10% v/v)	Intervalo de potencial (V) ^a		E_{pa} (mV) ^a	E_{pc} (mV) ^a	ΔE (mV)	$E_{1/2}$ (mV) ^a	Γ (mol/cm ²) ^c
	Eletropoli- merização	Solução aquosa ^b					
ACN/H ₂ SO ₄	-0,30 a 1,20	0 a 0,90	575	323	252	449	$4,60 \times 10^{-8}$
ACN/HCl	-0,30 a 1,00	0,10 a 0,80	484	402	82	443	$3,28 \times 10^{-8}$
DMSO/H ₂ SO ₄	-0,30 a 1,20	0,20 a 0,65	458	401	57	430	$2,35 \times 10^{-8}$
DMSO/HCl	-0,45 a 1,0	0,20 a 0,65	469	357	112	413	$1,13 \times 10^{-8}$

^a potencial obtido versus ECS; ^b resultados obtidos em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹; ^c concentração de espécie eletroativa (cálculos realizados através da Equação 1).

De acordo com dados reportados na literatura [95; 108-110], os ânions provenientes do ácido são necessários para estabilizar/complexar com os grupos aminos protonados do monômero, para posterior formação do filme polimérico. A formação dos filmes de polianilina é dependente do tipo de ânion proveniente do ácido em solução aquosa, porém podem variar de acordo com os métodos utilizados para a formação do filme [95;108-110]. Wang. *et al.* [96] verificou que a melhor formação do filme polimérico variou na ordem de: H₂SO₄ > H₃PO₄ $\approx$ HF > HBF₄ $\approx$ HClO₄ > HCl. Outros comportamentos similares tem sido

reportado como $\text{H}_2\text{SO}_4 \gg \text{HCl} \approx \text{HNO}_3 \gg \text{HClO}_4 > \text{HBF}_4 > \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ por Zotti, *et al.* [31], $\text{H}_2\text{SO}_4 \gg \text{HCl} \approx \text{HNO}_3 \gg \text{HClO}_4$ por Nunziante e Pistoia [111], entre outros [112].

Tang *et al.* [95] descreve a importância dos ânions presentes no eletrólito suporte para polimerização de anilina, onde os ânions atuam na estabilização da anilina protonada. Através desses dados, os ânions podem ser agrupados em duas classes: i) classe 1: BF_4^- , ClO_4^- e CF_3COO^- ; ii) classe 2: SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- . a classe 1 promove uma formação de cadeias poliméricas mais compactas, enquanto a classe 2 promove estruturas poliméricas mais distanciadas, onde o diâmetro entre as estruturas poliméricas variam decrescentemente na ordem de: $\text{HSO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$ [112]. Essa classificação está relacionada com os diferentes mecanismos de nucleação para a formação do filme polimérico, conforme descritos por Córdova *et al* [113]. Analisando os resultados da eletropolimerização em H_2SO_4 e HCl , e baseando nos dados citados na literatura foi possível observar que para a eletropolimerização do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ em solvente não aquoso é influenciado pelo ânion utilizado na formação do filme polimérico. Onde o mecanismo de atração entre o monômero e o ânion proveniente do ácido está representado na Figura 30.

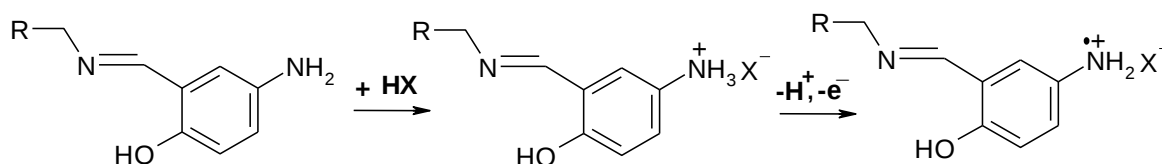


Figura 30 – Representação esquemática da interação entre os ânions (X) provenientes dos ácidos com os monômeros $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ em solução não aquosa. R representa o restante da estrutura do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ (Figura 6).

Para ambos solventes estudados, a maior concentração de espécie eletroativa foi observada para os filmes poliméricos obtidos para a eletropolimerização realizada em H_2SO_4 (Tabela 4), sendo similar ao comportamento reportado na literatura [112], que relata a ação do ânion SO_4^{2-} . Por outro lado, a reversibilidade do sistema (ΔE) foi

distinta entre os solventes ACN e DMSO. Essa diferença pode ser atribuída às diferentes organizações estruturais do filme polimérico durante o processo de eletropolimerização, onde a interação ânion-solvente está diretamente relacionada. Para a formação do filme polimérico em ACN uma menor ΔE foi observado na presença de íons Cl^- , indicando uma maior reversibilidade do sistema redox, podendo atribuir a uma maior facilidade no processo de transferência eletrônica entre o filme polimérico e a superfície do eletrodo. O processo de transferência eletrônica está relacionado com a organização da estrutura do filme polimérico na superfície condutora, onde quanto maior essa organização mais facilitada será a transferência eletrônica. Dessa forma, provavelmente uma estrutura polimérica mais organizada pode ser obtida em ACN/HCl, o que se deve a simetria eletrônica entre o ânion e o solvente. Em relação ao filme obtido em DMSO uma menor ΔE foi observado para DMSO/H₂SO₄ quando comparado para o filme obtido em DMSO/HCl, o que também pode ser atribuído a interação ânion-solvente e subsequente organização da estrutura polimérica. Quando o filme polimérico é formado na presença de DMSO/H₂SO₄, os grupos sulfônicos presentes tanto no solvente quanto do ânion (HSO_4^-) apresentam simetria eletrônica, permitindo assim uma maior organização do filme polimérico durante o processo de eletropolimerização e, conseqüentemente, uma transferência eletrônica mais facilitada do filme polimérico. De acordo com o comportamento eletroquímico em solução aquosa observados para os eletrodos modificados, as melhores condições de eletropolimerização foram definidas para a relação solvente/ácido que apresentaram menor ΔE . Assim, as demais eletropolimerizações foram realizadas em ACN/HCl e em DMSO/H₂SO₄.

Para um melhor rendimento da etapa de eletropolimerização a influência da concentração do ácido durante o processo de eletropolimerização foi investigado. Esse estudo foi realizado utilizando a porcentagem v/v do ácido de 1%, 5% e 10%, mantendo a concentração do monômero (NH₂)₂-salen de 1,0 mmol L⁻¹. O intervalo de potencial para o

processo de eletropolimerização variou de acordo com a porcentagem de ácido utilizado, onde quanto maior a concentração de ácido menor foi o intervalo de varredura de potencial utilizado. Uma maior concentração de ácido no meio favorece uma diminuição do potencial para a evolução de oxigênio, diminuindo a eficiência na formação do cátion radical. O estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com poli(NH-*salen*) em solução aquosa apresentaram linearidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, demonstrando um processo controlado por difusão, onde o perfil voltamétrico em solução aquosa apresentou um único par redox atribuído ao processo redox do grupo $R^1\text{-NH-C-R}^2/R^1\text{-N=C-R}^2$. Os valores de potenciais de pico, como também os valores de ΔE e $E_{1/2}$ variaram de acordo com as concentrações do ácido utilizada, sendo distintas entre ACN e DMSO, as quais estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados da etapa de eletropolimerização e do comportamento eletroquímico em solução aquosa, para os filmes poliméricos obtidos em diferentes concentrações de ácido.

Solvente/ácido (% v/v) ^a	Intervalo de potencial (V) ^b	E_{pa} (mV) ^b	E_{pc} (mV) ^b	ΔE (mV) ^b	$E_{1/2}$ (mV) ^b	Γ (mol/cm ²) ^c
ACN/ 1% HCl	-0,10 a 0,90	542	241	301	392	$7,05 \times 10^{-8}$
ACN/ 5% HCl	-0,10 a 0,90	495	243	252	369	$6,70 \times 10^{-8}$
ACN/ 10% HCl	-0,10 a 0,90	493	360	133	426	$1,99 \times 10^{-8}$
DMSO/ 1% H ₂ SO ₄	0,20 a 0,90	458	403	55	430	$1,47 \times 10^{-9}$
DMSO/ 5% H ₂ SO ₄	0,20 a 0,90	462	380	82	421	$2,54 \times 10^{-9}$
DMSO/10% H ₂ SO ₄	0,20 a 0,90	453	333	120	393	$1,70 \times 10^{-8}$

^a concentrações aproximada: 1% HCl (0,119 mol L⁻¹), 5% HCl (0,596 mol L⁻¹), 10% HCl (1,196 mol L⁻¹); 1% H₂SO₄ (0,174 mol L⁻¹), 5% H₂SO₄ (0,880 mol L⁻¹), 10% H₂SO₄ (1,740 mol L⁻¹); ^b resultados obtidos em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹ (potenciais *versus* ECS); ^c concentração de espécie eletroativa (Equação 1).

As melhores condições foram escolhidas em relação aos maiores valores de concentração de espécie eletroativa. No entanto, para os filmes formados em ACN contendo 1% e 5% de HCl apresentaram valores de concentração de espécie eletroativa relativamente próximas, porém, o filme obtido em ACN/ 5% HCl apresentou menor ΔE . Assim, os estudos posteriores foram realizados em: ACN/5% HCl e DMSO/10% H₂SO₄.

4.3.5 Estudo da Concentração do Monômero

O estudo da influência da concentração do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$, em solução não aquosa, para a formação do filme polimérico por eletropolimerização foi realizada utilizando as concentrações de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Os voltamogramas para o processo de eletropolimerização em todas as concentrações do monômero apresentaram um decréscimo da magnitude de corrente de pico em função do número de ciclos de potenciais (Anexo III). Em solução aquosa, o perfil voltamétrico do eletrodo modificado foi semelhante para todos os filmes poliméricos formados, apresentando um único par redox, atribuído ao processo redox $\text{R}^1\text{-NH-C-R}^2/\text{R}^1\text{-N=C-R}^2$, os quais podem ser observados na Figura 31. O melhor comportamento eletroquímico em solução aquosa para o eletrodo modificado em ACN/5% HCl foi observado para o filme polimérico obtido com concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do monômero (Figura 31). Porém, para o filme obtido em DMSO/10% H_2SO_4 foi observado um melhor comportamento eletroquímico para uma concentração de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Os potenciais de pico, ΔE e $E_{1/2}$ estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados da etapa de eletropolimerização e do comportamento eletroquímico em solução aquosa, para os filmes poliméricos obtidos em diferentes concentrações do monômero.

Solvente/ácido (% v/v)	Concentração do monômero (mmol L ⁻¹) ^a	E_{pa} (mV) ^b	E_{pc} (mV) ^b	ΔE (mV) ^b	$E_{1/2}$ (mV) ^b	Γ (mol/cm ²) ^c
ACN/5% HCl	0,10	616	164	452	390	$4,95 \times 10^{-8}$
ACN/5% HCl	0,50	601	221	380	411	$6,07 \times 10^{-8}$
ACN/5% HCl	1,00	495	243	252	369	$6,70 \times 10^{-8}$
DMSO/10% H_2SO_4	0,10	481	210	271	346	$4,56 \times 10^{-8}$
DMSO/10% H_2SO_4	0,50	552	125	427	338	$1,88 \times 10^{-7}$
DMSO/10% H_2SO_4	1,00	566	146	420	356	$1,03 \times 10^{-7}$

^a concentração do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ durante o processo de eletropolimerização; ^b resultados obtidos em solução aquosa de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, onde os potenciais são obtido *versus* ECS; ^c concentração de espécie eletroativa (cálculos realizados através da Equação 1).

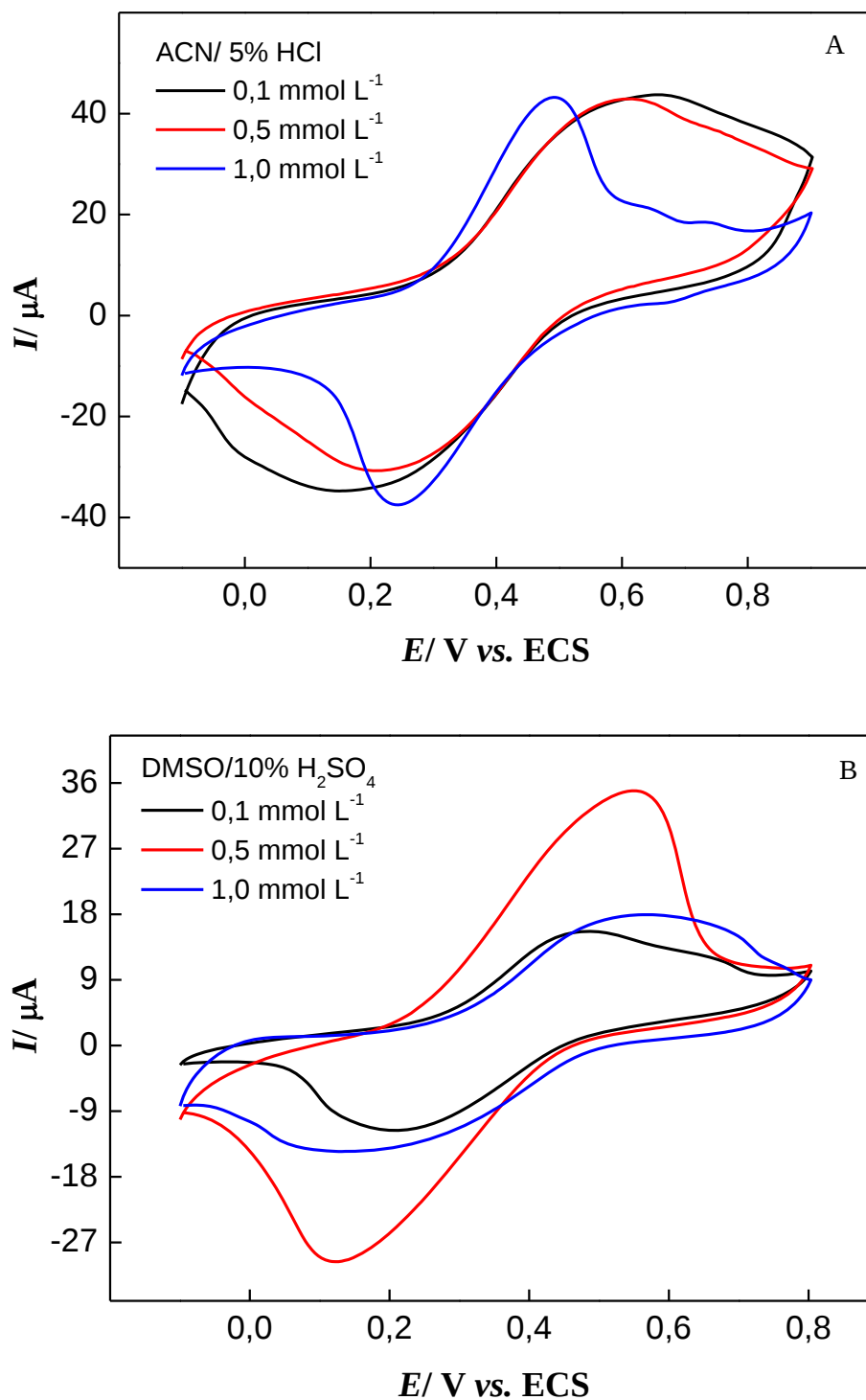


Figura 31 – Voltamogramas cíclicos em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado por eletropolimerização em A) ACN/5% HCl e B) DMSO/10% H₂SO₄. Concentração de 0,1, 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹ do monômero (NH₂)₂-salen.

Uma diminuição ΔE para o filme polimérico em solução aquosa foi proporcional ao aumento da concentração do monômero utilizado para a eletropolimerização em ACN/5% HCl. O aumento da concentração do monômero em ACN pode oferecer maiores concentrações de cátion radicais formados, favorecendo a formação de um filme polimérico com comportamento eletroquímico mais reversível. Um comportamento inverso foi observado para filme polimérico obtido por eletropolimerização em DMSO/H₂SO₄, onde um aumento da irreversibilidade do par redox (maiores ΔE) foi observado com o aumento da concentração do monômero.

Para o estudo realizado em ACN/5% HCl a concentração de espécie eletroativa na superfície do eletrodo de platina aumentou com a concentração do monômero (NH₂)₂-salen (Figura 32). Esse comportamento pode ser atribuído à moderada solubilidade do monômero em ACN, que pode ser minimizada com o aumento da concentração do monômero. A dependência da concentração do monômero para a formação do filme em ACN/5% HCl também pode estar relacionado com a possível adsorção de íons cloreto (Cl⁻) em superfície de platina. Assim, uma competitividade entre os monômeros e íons cloreto adsorvidos na platina podem ocorrer [34]. Para o estudo realizado em DMSO/10% H₂SO₄ a maior concentração de espécie eletroativa na superfície do eletrodo de platina foi observada para uma concentração de monômero (NH₂)₂-salen de 0,5 mmol L⁻¹ (Figura 31), sendo essa escolhida para os estudos posteriores.

A concentração do monômero para a eletropolimerização em DMSO, provavelmente está relacionado com a organização do filme polimérico na superfície condutora. Em concentrações moderadas, a difusão das espécies em solução favorecem uma melhor organização estrutural do filme polimérico sobre o eletrodo de platina. Devido à necessidade de menor quantidade de monômero na etapa de eletropolimerização, os demais estudos

foram realizados para o eletrodo de platina modificado com DMSO/10% H₂SO₄ contendo 0,5 mmol L⁻¹ do monômero NH₂-salen.

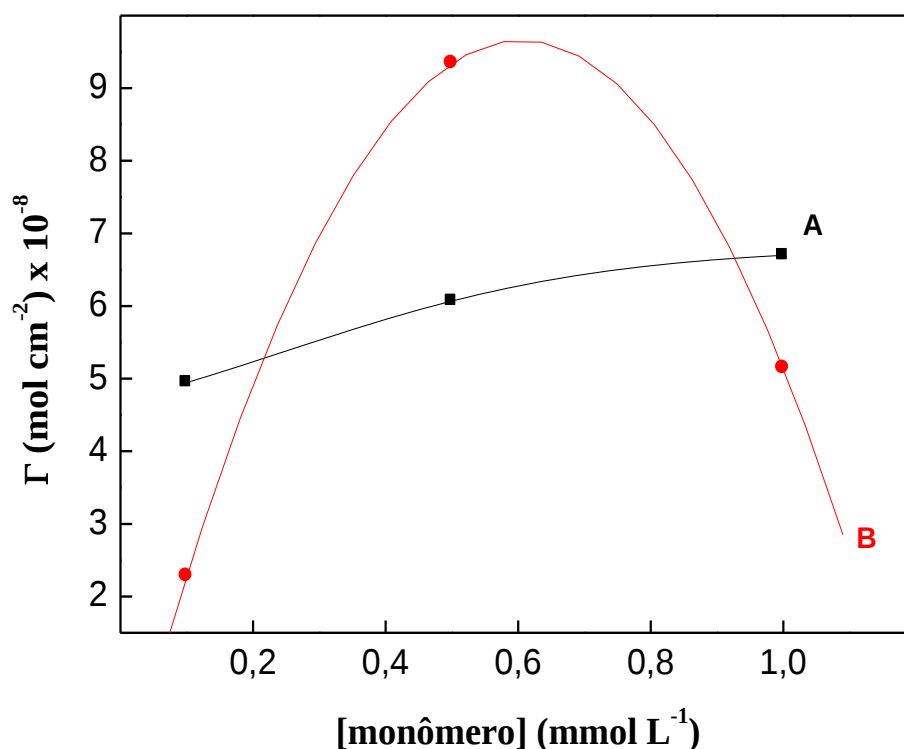


Figura 32 – Concentração de espécie eletroativa em função da concentração do monômero utilizado para o processo de eletropolimerização em A) ANC/5% HCl e B) DMSO/10%H₂SO₄.

4.3.6 Efeito da Velocidade de Varredura de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de (NH₂)₂-Salen

A espessura, morfologia, estabilidade e atividade eletroquímica de filmes poliméricos formados por eletropolimerização, podem ser avaliadas através da variação do número de ciclos de potenciais e pela variação da velocidade de varredura de eletropolimerização [93; 114]. Em geral, para a formação de filmes poliméricos por acoplamento carbono-nitrogênio é dependente da deslocalização da carga radical do grupamento amino ao carbono do anel aromático. Dessa forma, baixas velocidades de varredura favorecem a formação de filmes poliméricos compactos e mais regulares, devido ao tempo hábil para uma deslocalização de

carga mais regular e ativa para o acoplamento. Enquanto, para altas velocidades de varredura favorecem a formação de filmes poliméricos mais irregulares e porosos [115].

Para a formação do poli(NH-*salen*) em DMSO/10% H₂SO₄, uma diminuição exponencial dos valores de coeficiente de espécie eletroativa em função da velocidade de eletropolimerização foi observada (Figura 33). Esse comportamento confirma que a formação do filme polimérico de NH₂-*salen*, na superfície de platina em meio de DMSO, ocorre através de um mecanismo cinético de transferência eletrônica lenta, onde a maior concentração de espécie eletroativa foi observada para uma velocidade de varredura de 15 mV s⁻¹. Dessa forma, os demais estudos de eletropolimerização foram avaliados utilizando uma velocidade de eletropolimerização de 15 mV s⁻¹.

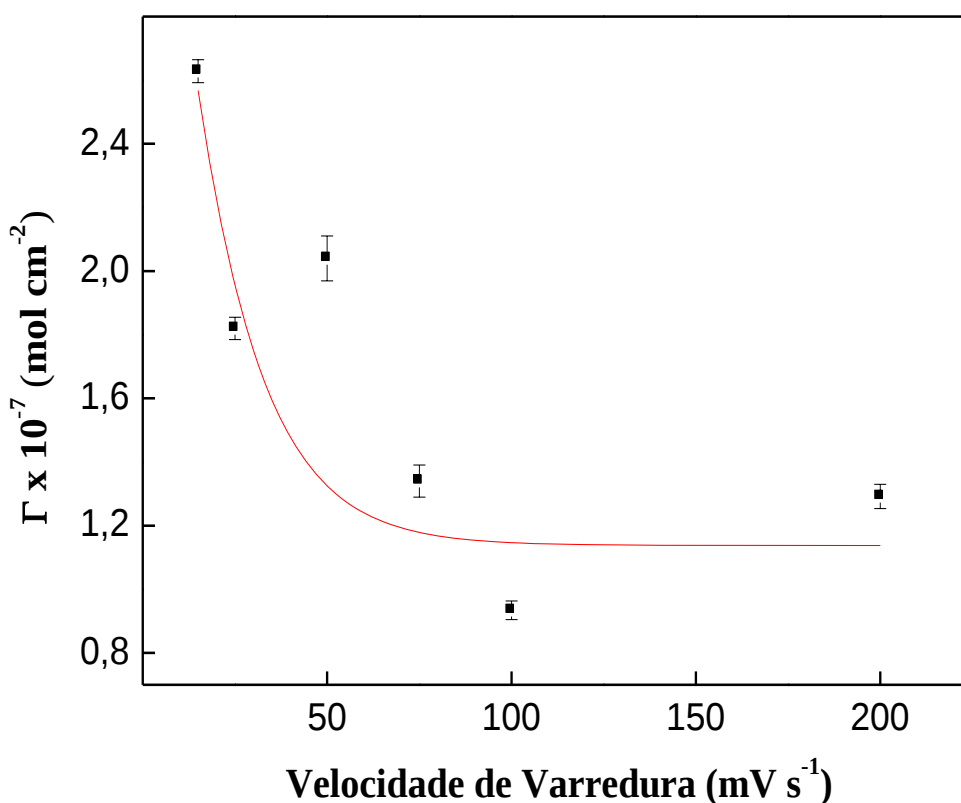


Figura 33 – Dependência dos valores de concentração de espécie eletroativa em função da velocidade de varredura de potenciais na etapa de eletropolimerização. Filmes poliméricos de poli(NH-*salen*) obtido em DMSO/10% H₂SO₄ contendo 0,5 mmol L⁻¹ do monômero NH₂-*salen*.

4.3.7 Efeito do Número de Ciclos de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de $(NH_2)_2$ -salen

O número de ciclos de potenciais aplicados durante a etapa de eletropolimerização está diretamente relacionado com a quantidade do polímero formado na superfície condutora. Para filmes poliméricos formados pelo acoplamento carbono-nitrogênio, um baixo número de ciclos de potencial pode ser insuficiente para a formação de filmes com boa atividade eletroquímica em solução aquosa, pois os primeiros ciclos de potenciais estão relacionados com a formação de radicais e oligômeros [115], consequentemente os demais ciclos de potenciais aplicados estão relacionados com a formação das cadeias poliméricas. Assim, um número maior de ciclos de potenciais, na etapa de eletropolimerização, pode garantir a formação de cadeias poliméricas maiores, com maior aderência na superfície condutora e por consequência um melhor desempenho eletroquímico do eletrodo modificado em solução aquosa. No entanto, um número elevado de número de ciclos de potenciais aplicados pode provocar a formação de filmes poliméricos espessos, diminuindo a atividade eletroquímica em solução aquosa, devido ao aumento da resistividade do polímero na superfície condutora [115]. Bauldreay e Archer [34] reportaram a influência do número de ciclos de potenciais na formação de filmes poliméricos obtidos da eletropolimerização do azul do Nilo A (Nile Blue A) em meio ácido, onde o potencial de pico de formação de radical apresentou um incremento de corrente com o aumento do número de ciclos de potenciais, e por consequência, a formação de filmes com maiores concentrações de espécie eletroativa. Bauldreay e Archer também reportaram a formação de filmes poliméricos por acoplamento carbono-nitrogênio a partir do monômero vermelho neutro (Neutral Red), 1-hidroxifenazina e 1-aminofenazina, os quais são formados quando aplicado ciclos de potenciais superiores a 300 [34].

A formação do poli(NH-salen) em DMSO/10% H₂SO₄ apresentou aumento da concentração de espécie eletroativa na superfície do eletrodo de platina com o aumento do número de ciclos de varreduras de potenciais (Tabela 7). A formação do filme polimérico apresentou um valor máximo de coeficiente de espécie eletroativa em 25 ciclos de potenciais, estando de acordo com os dados relatados na literatura [34]. Os baixos valores de coeficiente de espécie eletroativa observados para números de ciclos de potenciais superiores a 25 ciclos podem ser atribuídos à formação de filmes poliméricos espessos que dificultam o processo de transferência eletrônica dos sítios redox da molécula polimérica.

Tabela 7 – Valores de concentração de espécie eletroativa do filme polimérico de (NH₂)₂-salen formado em DMSO/10% H₂SO₄, em função do número de ciclos aplicados na etapa de eletropolimerização.

Número de Ciclos	Γ (mol/cm ²) ^a
5	$7,96 \times 10^{-9}$
15	$1,59 \times 10^{-8}$
25	$2,63 \times 10^{-7}$
35	$1,07 \times 10^{-8}$

^a valores calculados através da Equação 1

4.4 Caracterização Estrutural e Morfológica do Filme Poli(NH-salen)

Para caracterização estrutural e morfológica do filme polimérico de poli(NH-salen), espectro Raman e imagens em escala micrométrica (imagens óptica) foram obtidas. O espectro Raman e microscopia óptica foram obtidos para o filme polimérico de poli(NH-salen) formado sobre substrato condutor de platina. De acordo com as imagens ópticas (Figura 34) obtidas do eletrodo de platina modificado com o poli(NH-salen), uma diferença na homogeneidade na superfície do eletrodo foi observada, onde maiores aglomerados foram observados na parte mais externa do eletrodo. Assim, espectros de espalhamento Raman (Figura 35) foram obtidos para diferentes regiões indicadas na Figura 34.

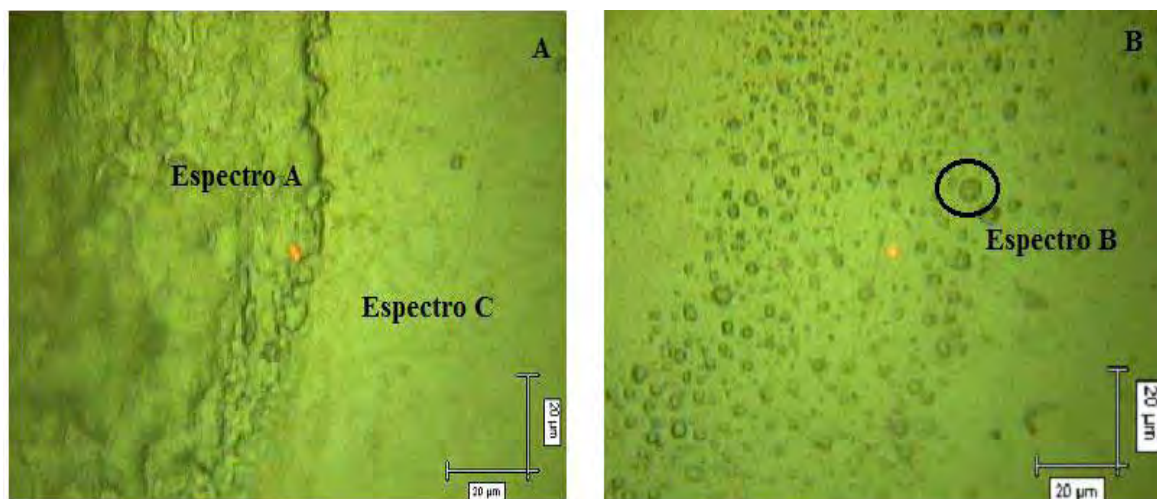


Figura 34 – A) Imagem micrométrica obtida por microscopia óptica com objetiva de 50X (microscópio acoplado ao espectrógrafo micro-Raman).

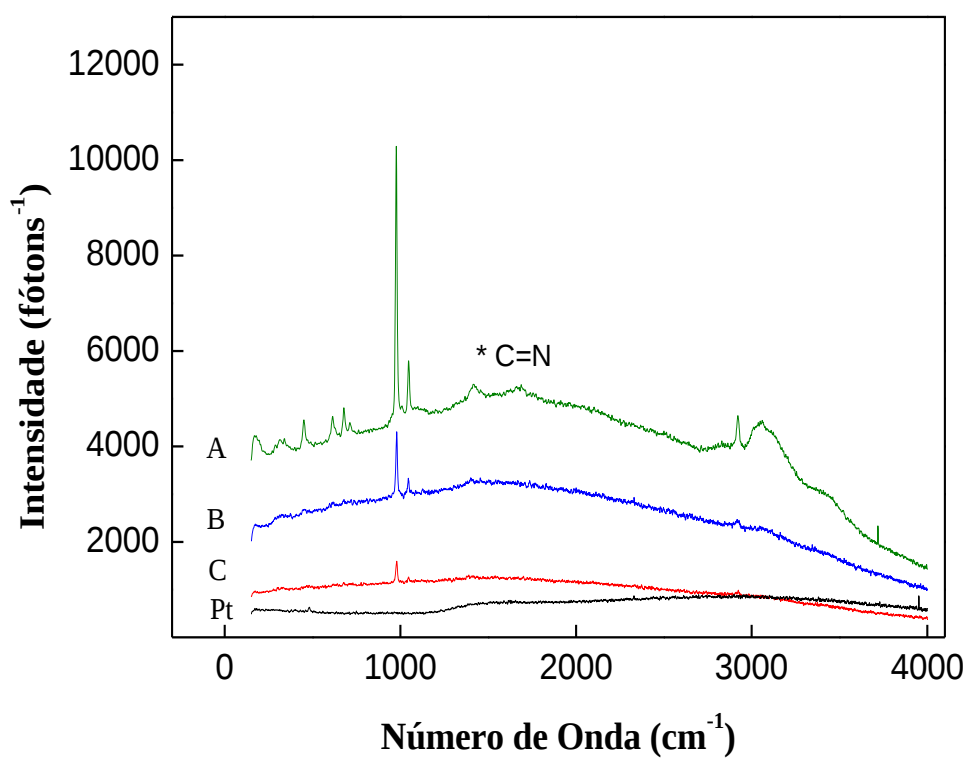


Figura 35 – Espectros Raman para o poli(NH-salen) obtido em diferentes posições da superfície de platina. Laser 633 nm.

Para o espectro obtido para a extremidade do eletrodo modificado com poli(NH-salen) (espectro A) foram observadas as principais bandas características do polímero, onde as bandas atribuídas aos estiramentos C–N–C (456 cm^{-1}), C=N (1687 cm^{-1}) e

N–H (3440 cm^{-1}) confirmam a formação do filme polimérico através do acoplamento carbono-nitrogênio [116-119]. A banda em 1049 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento S=O (HSO_4^-) [119], demonstram que mesmo após a lavagem do eletrodo, ânions provenientes do eletrólito suporte utilizados na etapa de eletropolimerização estão agregados ao polímero. Para os demais espectros um baixo sinal Raman foi obtido, onde apenas a banda em 975 cm^{-1} atribuída ao estiramento do anel aromático (*breathing ring*) [119], o que pode ser atribuído à baixa concentração dos monômeros nessas regiões. As demais bandas de atribuição do espectro Raman para o filme poli(NH-salen) foi listado na Tabela 8.

Tabela 8 – Atribuições das bandas de espectro Raman obtidas para o poli(NH-salen) [116-119].

Banda (cm^{-1})	Atribuição	Banda (cm^{-1})	Atribuição
183	C–C	1049	S=O
327	C–C	1421	C–H
456	$\delta\text{C–N–C}^a$	1687	C=N
615	C–C	2925	C–H
678	C–C	3055	–CH ₂
975	<i>Breathing ring</i> ^b	3440	N–H

^a deformação fora do plano (out-of-plane); ^b estiramento do anel aromático

4.5 Caracterização em Solução Aquosa do Filme Poli(NH-salen)

O eletrodo de platina modificado com o filme polimérico de $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$, foi avaliado eletroquimicamente em solução aquosa, analisando o efeito do contra íon do eletrólito suporte e o efeito do pH. O eletrodo modificado foi obtido nas melhores condições de eletropolimerização como listado na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros eletroquímicos para a obtenção do melhor filme polimérico de (NH₂)₂-salen em substrato de platina.

Solvente	DMSO
Eletrólito suporte	10% H ₂ SO ₄ (v/v)
Concentração do Monômero	0,5 mmol L ⁻¹
Intervalo de potencial	-0,3 a 1,0 V vs. ECS
Velocidade de varredura	15 mV s ⁻¹
Número de ciclos de potenciais	25 ciclos

4.5.1 Efeito Contra Íon no Comportamento Eletroquímico do Filme poli(NH-salen)

Para a formação do filme poli(NH-salen), os ânions presentes em solução estão relacionados com a estabilidade dos grupos aminos protonados, como também, estão relacionados com a distância entre as estruturas poliméricas formadas. Dessa forma, a presença de ânions com tamanhos similares aos utilizados na etapa de eletropolimerização pode manter a estrutura polimérica inicial, obtendo uma melhor resposta eletroquímica em solução aquosa. Gao *et al.* reportou a influência do tamanho do raio iônico do eletrólito, em solução aquosa, para o eletrodo modificado com poli(1,5-diaminoantraquinona) [46], onde íons com pequeno raio iônico (ex: H⁺) podem ser inseridos livremente na estrutura polimérica, facilitando o processo de transferência eletrônica. No entanto, íons com grandes raios iônicos hidratados dificultaram o processo de transferência eletrônica do polímero. D. Benito e colaboradores [120] reportaram a necessidade dos contra-íons para a condução eletrônica em polímeros formados por acoplamento carbono–nitrogênio. Assim, uma avaliação eletroquímica do polímero em solução aquosa, variando os ânions e os cátions presentes em solução foi realizada. O eletrodo modificado foi submetido a varreduras cíclicas de potenciais a 5 mV s⁻¹ em soluções de NaCl, NaNO₃, NaClO₄ e Na₂SO₄ a 0,5 mol L⁻¹. A Figura 36 apresenta a dependência dos valores de ΔE ($E_{pa} - E_{pc}$) e dos potenciais de meia $E_{1/2}$ ($(E_{pa} + E_{pc})/2$) pela razão [carga do íon]/[raio iônico] para o eletrodo modificado em DMSO/10% H₂SO₄.

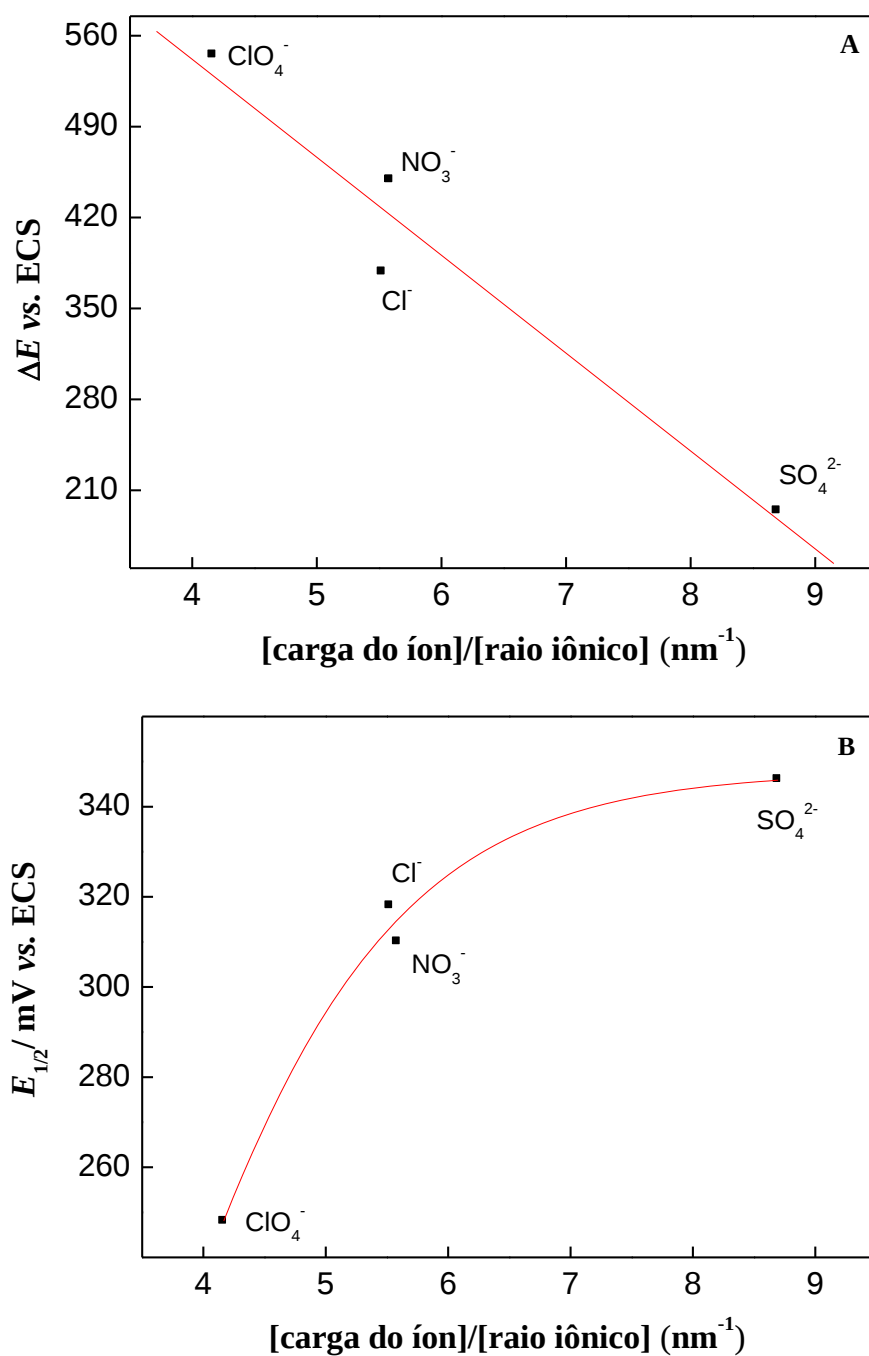


Figura 36 – Dependência da A) variação de potencial (ΔE) e do B) potencial de meia ($E_{1/2}$) em função da razão [carga do íon]/[raio hidratado] dos ânions presente em solução aquosa.

Para o eletrodo modificado em DMSO/10% H_2SO_4 , uma maior reversibilidade do processo redox foi observada na presença de íons SO_4^{2-} , o que pode ser atribuído à semelhança de tamanho de raio iônico do ânion presente fornecido pelo ácido utilizado na etapa de eletropolimerização (HSO_4^-), assim favorece a inserção/extração do ânion na

estrutura polimérica durante o processo redox, auxiliando o processo de transferência eletrônica ao longo da cadeia polimérica [121]. Esse comportamento confirma a maior estabilidade do filme polimérico na presença de ânions semelhantes ao utilizado na etapa de eletropolimerização. No entanto, uma maior concentração de espécie eletroativa, menor valor de $E_{1/2}$ (Figura 33B) e menor entalpia de hidratação ($\Delta H_{\text{hidratação}}$) foram observados para os estudos realizados na presença de ClO_4^- , o qual apresenta menor razão [carga do íon]/[raio iônico] (Tabela 10). Essa relação pode ser atribuída ao auxílio no transporte de carga ser mais rápido em ânions com menores raios iônicos, pois podem interagir com maior facilidade aos grupamentos protonados ao longo da cadeia polimérica.

Tabela 10 – Valores de ΔE , $E_{1/2}$, $\Delta H_{\text{hidratação}}$ e Γ obtidos em solução aquosa contendo diferentes ânions, para o eletrodo modificado com 0,5 mmol L⁻¹ de $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ em DMSO/10% H_2SO_4 aplicando 25 ciclos de potenciais a 15 mV s⁻¹.

Ânion	[carga do íon]/ [raio iônico] ^a	$\Delta H_{\text{hidratação}}$ (kJ mol ⁻¹)	ΔE (mV)	$E_{1/2}$ (mV) ^b	Γ (mol/cm ²) ^c
ClO_4^-	4,1667	229	545	248	$1,35 \times 10^{-7}$
NO_3^-	5,5249	314	449	310	$8,97 \times 10^{-8}$
Cl^-	5,5866	381	378	318	$6,09 \times 10^{-8}$
SO_4^{2-}	8,6956	1059	194	346	$5,52 \times 10^{-8}$

^a valores de raio iônico listados no Anexo IV; ^b valores de potenciais vs. ECS; ^c valores calculados através da Equação 1.

No estudo da influência do cátion, sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo modificado, foram utilizadas soluções aquosas de LiCl, NaCl, KCl, MgCl_2 , CaCl_2 e BaCl_2 a 0,5 mol L⁻¹. O estudo foi realizado aplicando varreduras cíclicas de potenciais a 5 mV s⁻¹. A resposta eletroquímica do eletrodo modificado foi distinta entre cátions alcalinos e alcalinos terrosos, como pode ser observado na Figura 37.

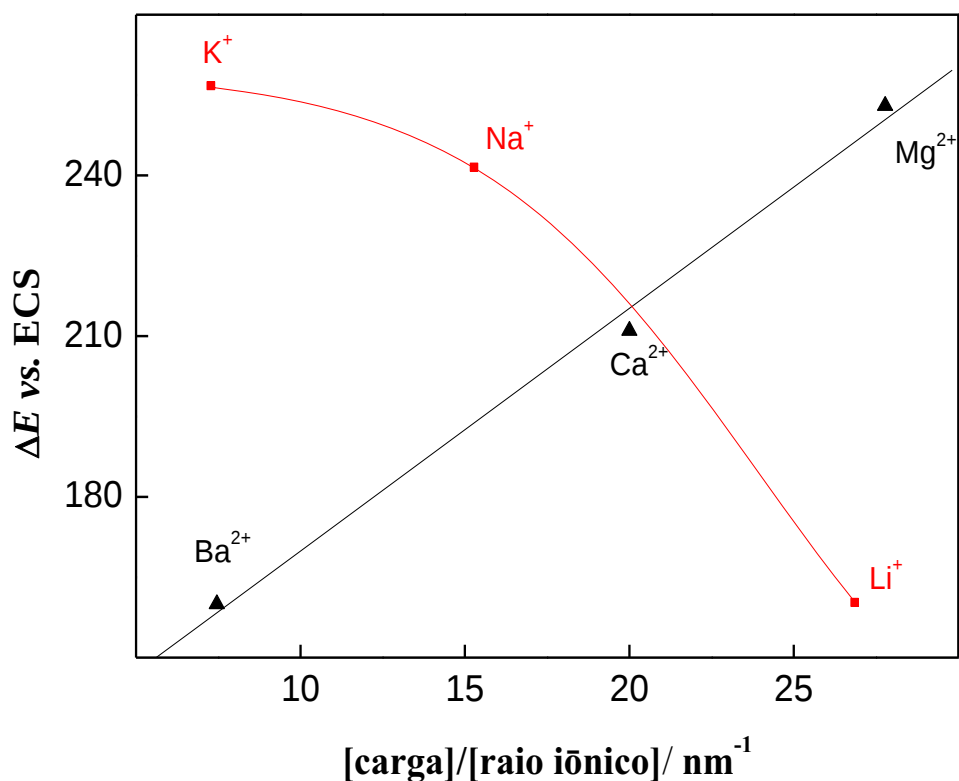


Figura 37 – Dependência da variação de potencial (ΔE) em função da razão [carga do íon]/[raio iônico] dos cátions presente em solução aquosa.

Para os metais alcalinos a reversibilidade do sistema redox diminui com o aumento da razão [carga do íon]/[raio iônico]. Os cátions alcalinos com menor raio iônico proporcionaram uma melhora no processo de transferência eletrônica, aumentando a reversibilidade do par redox. No entanto, o comportamento inverso foi observado aos metais alcalinos terrosos, onde a maior reversibilidade foi observada na presença de Ba^{2+} , o qual apresenta maior raio iônico entre os metais alcalinos terrosos estudados. O mesmo comportamento inverso entre metais alcalinos e alcalinos terrosos foi observado para a relação de $E_{1/2}$ como listado na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de ΔE , $E_{1/2}$, $\Delta H_{\text{hidratação}}$ e Γ obtidos em solução aquosa contendo diferentes cátions, para o eletrodo modificado com 0,5 mmol L⁻¹ de NH₂-salen em DMSO/10% H₂SO₄ aplicando 25 ciclos de potenciais a 15 mV s⁻¹.

Cátion	[carga do íon]/ [raio iônico] ^a	$\Delta H_{\text{hidratação}}$ (kJ mol ⁻¹)	ΔE (mV)	$E_{1/2}$ (mV) ^b	Γ (mol/cm ²) ^c
Li ⁺	13,51	519	175	440	3,82 x 10 ⁻⁸
Na ⁺	9,804	409	378	318	6,09 x 10 ⁻⁸
K ⁺	7,246	322	416	250	2,28 x 10 ⁻⁷
Mg ²⁺	27,78	1921	253	372	4,99 x 10 ⁻⁸
Ca ²⁺	20,00	1577	211	418	4,99 x 10 ⁻⁸
Ba ²⁺	7,460	1305	160	465	5,92 x 10 ⁻⁸

^a valores de raio iônico listados no Anexo IV; ^b valores de potenciais vs. ECS; ^c valores calculados através da Equação 1.

Porém, quando avaliado a concentração de espécie eletroativa pela entalpia de hidratação, pode se observar um decréscimo da concentração das espécies eletroativas na superfície do eletrodo com o aumento da entalpia de hidratação, como representado na Figura 38, o que pode estar relacionado com a capacidade de adsorção dos cátions na estrutura polimérica. Essa diferença sugere que a reação de inserção/extração envolvendo uma interação estérica entre os íons e os poros do polímero passam a ser predominantes [122]. Assim, quanto menor a energia de hidratação maior é a mobilidade de inserção/extração do cátion dentro da estrutura polimérica e consequentemente uma maior quantidade do polímero passa a responder eletroquimicamente em solução aquosa [122].

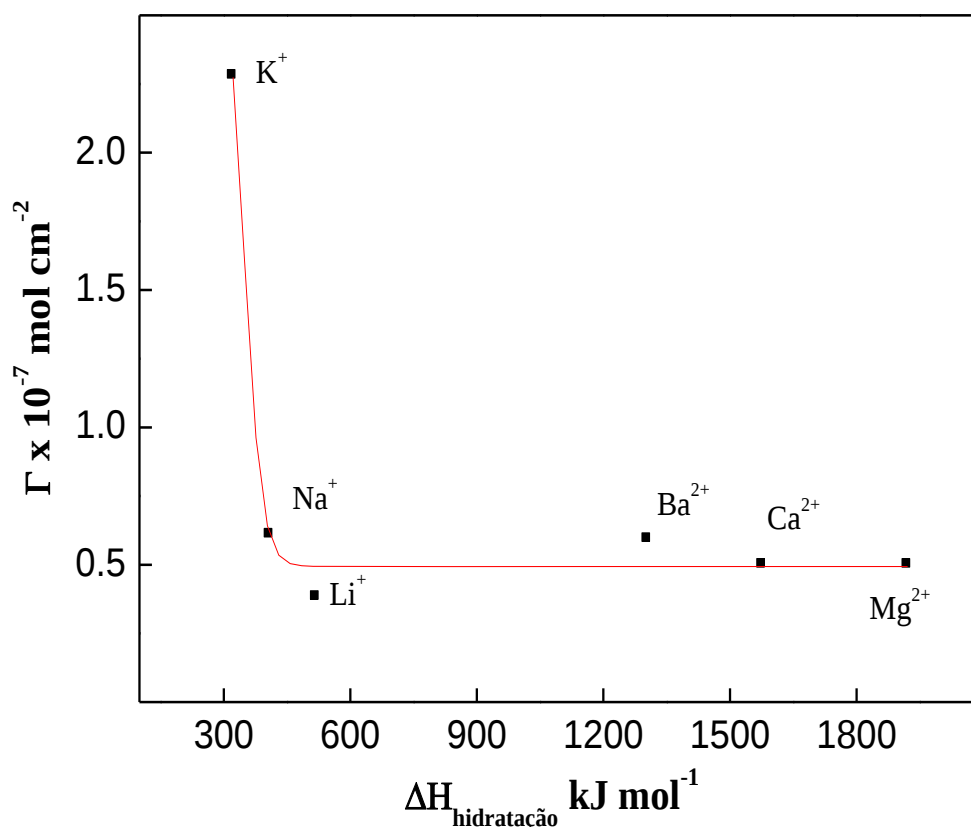


Figura 38 – Dependência da concentração de espécie eletroativa (Γ) em função da entalpia de hidratação ($\Delta H_{\text{hidratação}}$) dos cátions presente em solução aquosa.

4.5.2 Efeito do pH no Comportamento Eletroquímico do Filme poli(NH-salen)

O efeito do pH sobre a resposta eletroquímica do eletrodo de platina modificado com poli(NH-salen) foi analisado em tampão universal (pH 1,0 – 10,0) contendo solução de KCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Analisando os valores de $E_{1/2}$ no intervalo de pH de 1,0 a 10,0 (Figura 39), três intervalos lineares foram observados, apresentando melhor atividade eletroquímica para $\text{pH} < 4,0$. Um comportamento similar foi observado por Martinusz e colaboradores [123] no estudo de filmes de poli-o-fenilenodiamina, onde demonstrou que para razões menores que 20 mV/dec sugere um mecanismo não ideal, onde não somente a simples troca de elétrons e prótons, mas também a inserção/extração dos ânions presentes em solução são necessárias para o processo redox e de condução eletrônica pela estrutura do polímero [123]. Assim, um mecanismo complexo pode ser proposto, como

representado na Figura 40, onde os pontos de intersecção observado na relação de $E_{1/2}$ versus pH pode estar associada ao equilíbrio entre as espécies presentes em solução.

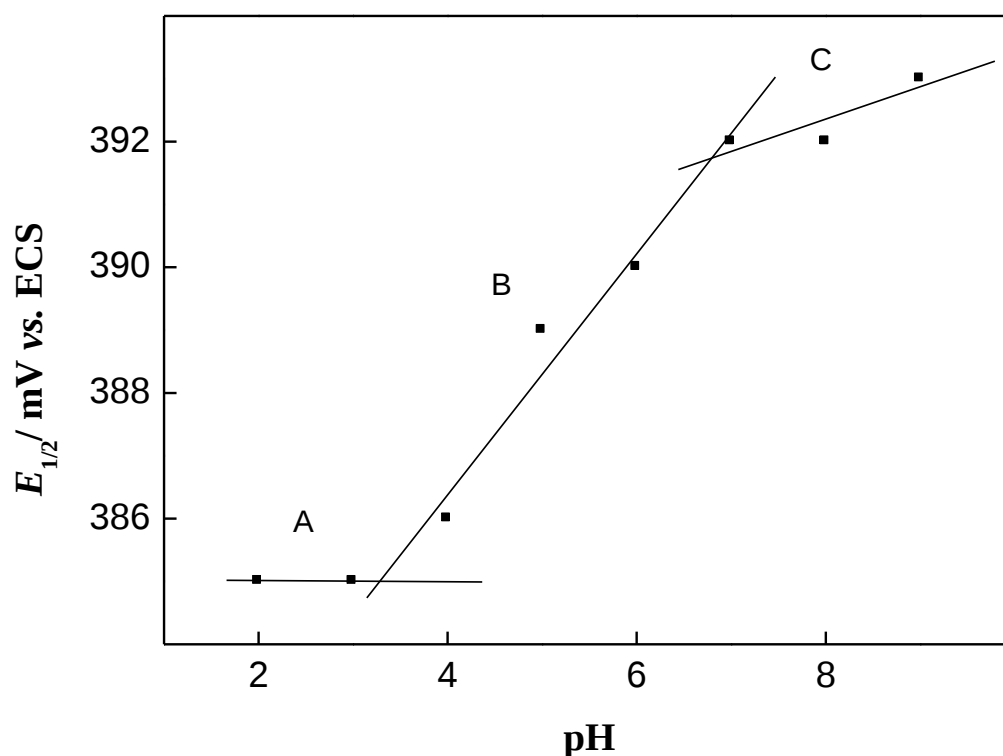


Figura 39 – Variação dos valores de potencial de meia ($E_{1/2}$) em função do pH. Análises realizadas em tampão universal (faixa de pH de 2,0 a 9,0) para o eletrodo modificado com poli(NH-salen).

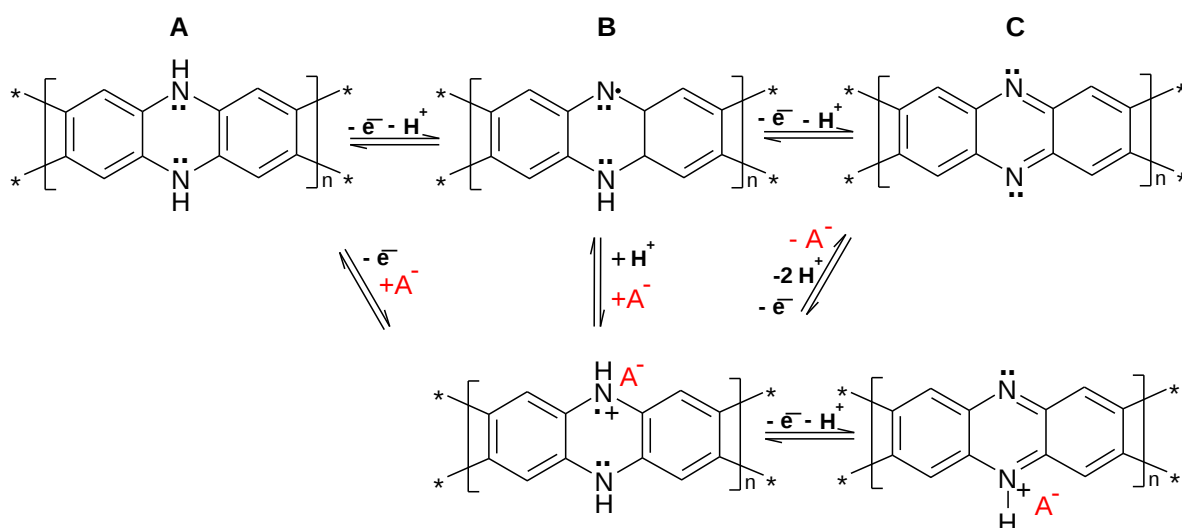


Figura 40 – Representação esquemática para os diferentes mecanismos de oxi-redução envolvendo os ânions (A^-) presentes em solução. Figura adaptada [123]. Onde **A** representa o intervalo de pH de 2,0 a 3,0; **B** de 3,0 a 7,0; e **C** de 7,0 a 9,0.

Para comprovar a influência do ânion no processo de transferência eletrônica do poli(NH-salen), foi realizado o estudo por voltametria cíclica em tampão universal na ausência e na presença de eletrólito suporte (KCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Todas as medidas voltamétricas foram realizadas em pH 2,0 a 5 mV s^{-1} . Na ausência do eletrólito suporte uma perda significativa do processo redox foi observado, como mostra a Figura 41, comprovando assim, que não somente os prótons, mas também os ânions participam do processo de transferência eletrônica do filme poli(NH-salen).

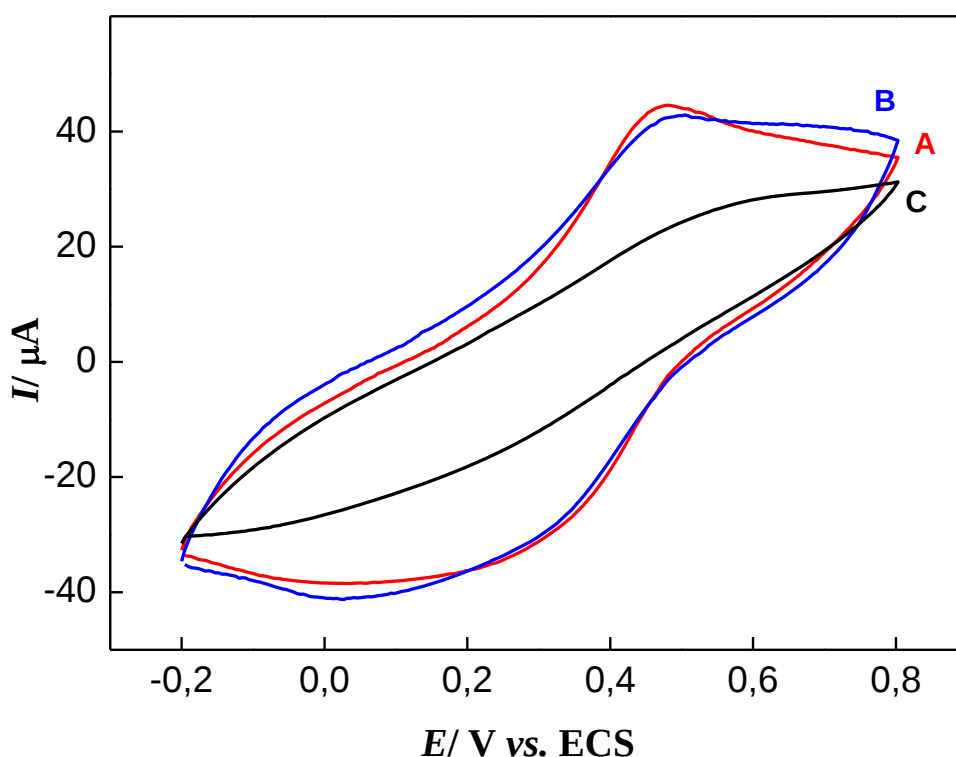


Figura 41 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado com poli(NH-salen) obtidos em A) KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, B) tampão universal e em C) tampão universal + KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Todos os voltamogramas foram obtidos em pH 2,0.

4.6 Aplicação do eletrodo modificado com poli(NH-salen) como sensor voltamétrico

O eletrodo de platina modificado com poli(NH-salen) apresentou grande estabilidade em solução aquosa. No entanto, quando adicionado analitos de qualquer origem, uma instabilidade dos valores de corrente anódica e catódica foram observados. Assim, quando o eletrodo modificado é novamente submetido à ciclos de potenciais em solução tampão

universal na ausência do analito, o perfil voltamétrico característico do poli(NH-*salen*) não foi observado, indicando a perda do filme polimérico da superfície do eletrodo para a solução. Uma das possíveis explicações pode estar associada à energia de interação do polímero com a superfície metálica. Como o polímero formado possui cadeias lineares, a fixação da mesma na superfície condutora ocorre através da interação dos elétrons não ligantes do polímero com os eletrodos os orbitais antiligantes da superfície condutora. No entanto, na presença do analito a necessidade da transferência eletrônica do polímero para o analito, faz com que a energia de interação polímero/analito seja maior que a energia polímero/substrato. Uma hipótese de trabalho para solucionar essa baixa aderência do filme polimérico na superfície de eletrodo de platina, seria utilizar o eletrodo de carbono vítreo. Essa possibilidade está relacionada com a superfície do eletrodo de carbono vítreo, que possui terminações quiminonas e hidroxilas, assim estas terminações poderiam fornecer uma maior interação para o polímero.

4.7 Síntese do Complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$

A síntese da base de *Schiff Bisalphen* ocorre pelo mecanismo de adição nucleofílica de aminas em aldeídos. Neste caso, ocorre o ataque nucleofílico do nitrogênio do 3,3'-diaminobenzidina ao átomo de carbono da carbonila do salicilaldeído, resultando em um intermediário instável [84]. Após a eliminação do grupo hidroxila as ligações $\text{C}=\text{N}$ são formadas, como representado na Figura 42.

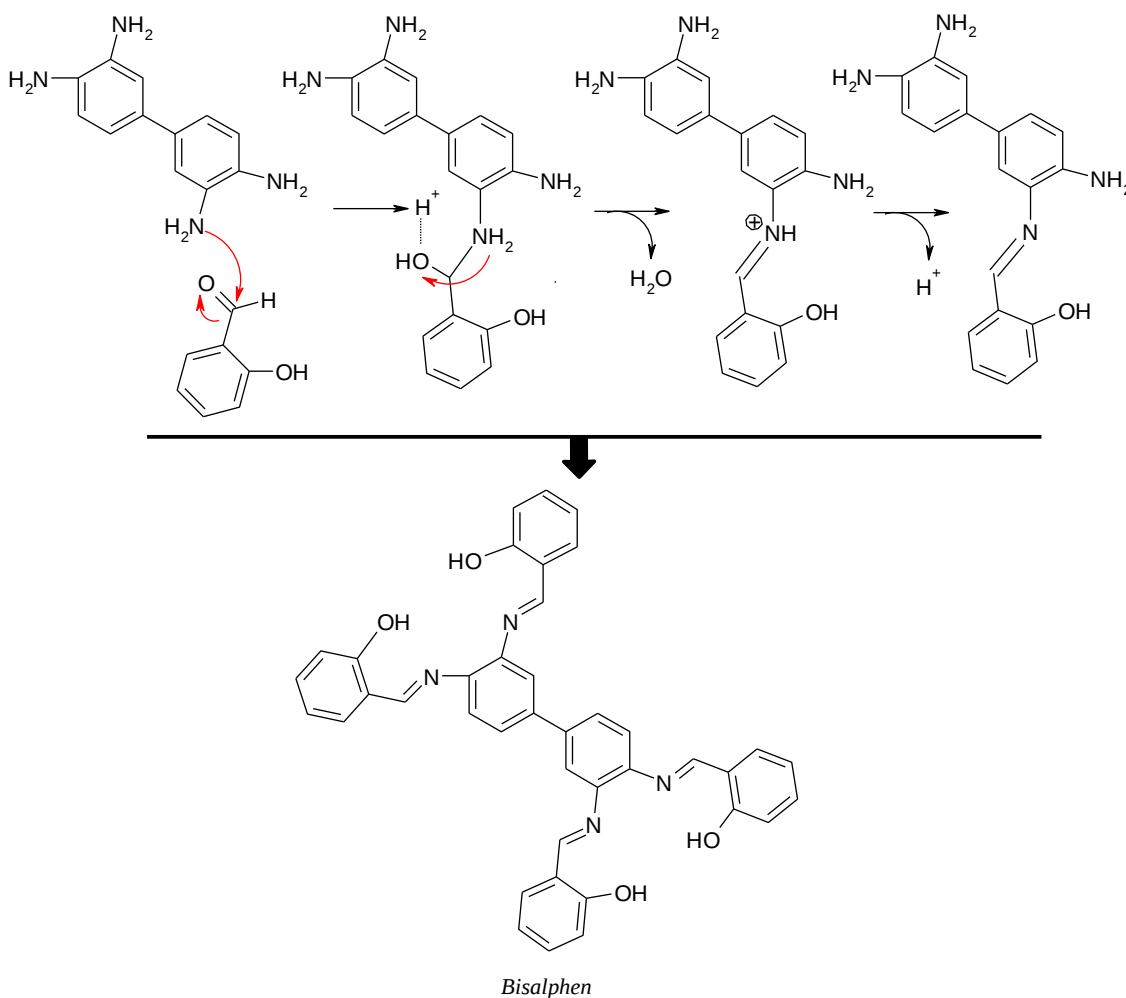


Figura 42 – Representação esquemática do mecanismo de reação para a formação do ligante *Bisalphen*.

Após a formação do ligante *Bisalphen*, a formação do complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ foi realizada pela reação de simples troca entre o ligante *Bisalphen* e o acetato de níquel (II) em meio etanólico. A formação do complexo metálico se baseia na complexação do cátion metálico ao centro ligante N_2O_2 , onde o íon níquel(II) forma ligações simples com os

oxigênios do grupo fenólico e ligações de coordenação com os grupos iminas, presentes na estrutura do ligante *Bisalphen*, como representado na Figura 43.

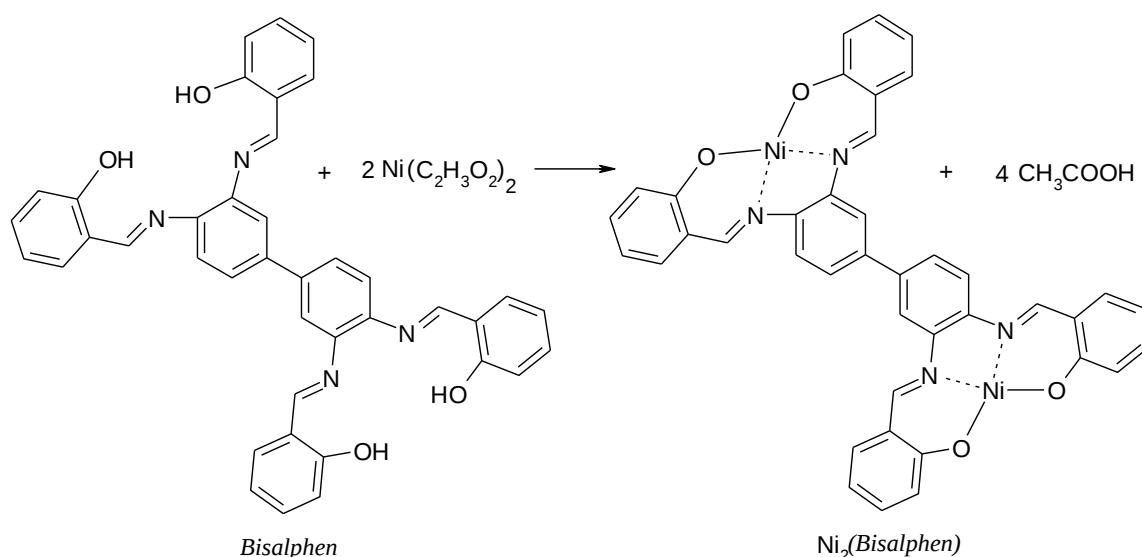


Figura 43 – Representação esquemática para a formação do complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$.

A confirmação da complexação foi realizada por FTIR e espectrofotometria na região do UV-Vís. No entanto, durante o processo de complexação, a mudança de coloração do monômero de laranja para vermelho pode ser um indício da coordenação do cátion metálico ao centro ligante N_2O_2 do *Bisalphen*, pois a coordenação modifica a energia de transição eletrônica do grupo cromóforo e conseqüentemente uma mudança na coloração no espectro visível.

4.8 Caracterização do Complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$

4.8.1 Caracterização do Complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ por Espectroscopia no Infravermelho

Espectros vibracionais na região do infravermelho médio (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) para o ligante *Bisalphen* e para o complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ foram obtidos para confirmação estrutural. Os espectros, apresentados na Figura 44, foram obtidos através da análise em pastilhas de KBr na proporção de 1:100 (Amostra:KBr), utilizando um intervalo espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . As principais bandas características dos ligantes de Base de Schiff

atribuídas ao estiramento C=N foram observadas em 1620 cm^{-1} e 1608 cm^{-1} para *Bisalphen* e $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$, respectivamente. Estiramentos do tipo $>\text{C}-\text{O}_{\text{fenólico}}$ (1362 cm^{-1} – 1023 cm^{-1}), $\text{O}-\text{H}_{\text{fenólico}}$ (3413 cm^{-1} – 2651 cm^{-1}) e C=C (1445 cm^{-1} – 1479 cm^{-1}) conjugados também foram observados em ambos os espectros, as quais são características de ligantes de *Schiff* contendo unidades do tipo *salen* [81; 86].

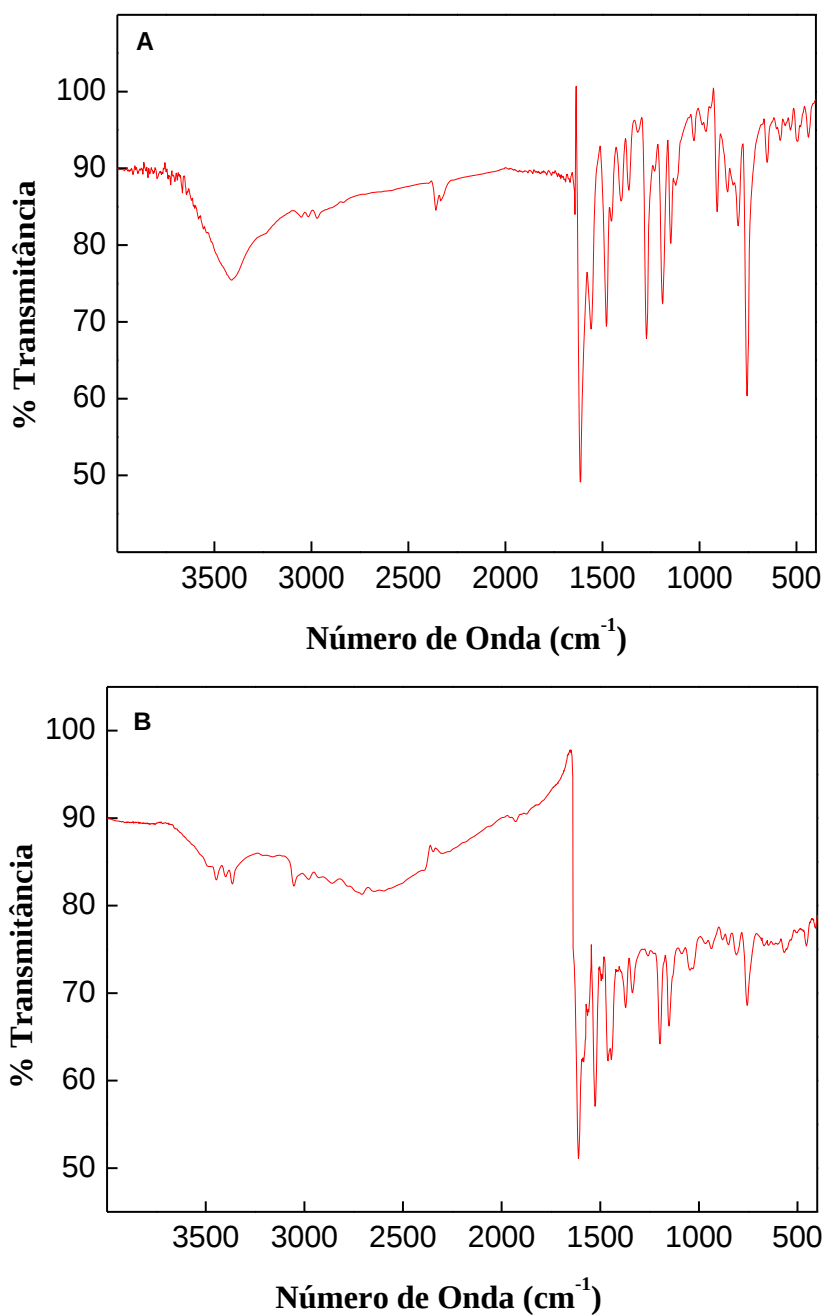


Figura 44 – Espectros vibracionais referente ao (A) ligante *Bisalphen* e para o (B) complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$, obtidos em um intervalo espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

A diminuição da intensidade da banda observada em $1362\text{-}1023\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento $>\text{C}-\text{O}_{\text{fenólico}}$ e o deslocamento de 3413 cm^{-1} para 2651 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{O}-\text{H}_{\text{fenólico}}$, ocorrem devido à coordenação do cátion metálico Ni^{2+} ao átomo de oxigênio presente no ligante *Bisalphen*. A diminuição da intensidade das bandas 1608 cm^{-1} a 1527 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{N}$, também relacionado com a coordenação ao cátion metálico, também foi observada. Quando comparados os valores das principais bandas vibracionais em ambos os espectros, pequenos deslocamentos podem ser observados, estes são atribuídos à coordenação do cátion metálico Ni^{2+} ao centro de coordenação N_2O_2 do ligante *Bisalphen* [57; 124]. Uma pequena banda em 765 cm^{-1} pode ser observada no espectro obtido para o complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$, a qual foi atribuída ao estiramento $\text{Ni}-\text{O}$ [125]. Os valores das principais bandas de absorção e as respectivas atribuições estão listados na Tabela 12.

Tabela 12 – Atribuição das principais bandas vibracionais observadas nos espectro referente ao ligante *Bisalphen* e ao complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$.

<i>Bisalphen</i>		Referência	$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$		Referência
Banda (cm^{-1})	Atribuição		Banda (cm^{-1})	Atribuição	
3413	$\nu\text{OH}_{\text{fenólico}}$	[57; 81]	2651	$\nu\text{OH}_{\text{fenólico}}$	[57; 81]
1620	$\nu\text{C}=\text{N}$	[57; 86]	1608	$\nu\text{C}=\text{N}$	[57; 86]
1550	$\nu\text{C}=\text{N}$	[57; 86]	1527	$\nu\text{C}=\text{C}$	[57]
1479	$\nu\text{C}=\text{C}$	[57]	1362-1023	$>\text{C}-\text{O}$	[57; 81]
1397-1023	$>\text{C}-\text{O}$	[57; 81]	765	$\text{Ni}-\text{O}$	[125]
905-635	$\delta\text{C}-\text{H}$	[87]			

4.8.2 Caracterização do Complexo $Ni_2(Bisalphen)$ por Espectrofotometria no UV-Vís

A formação do complexo $Ni_2(Bisalphen)$ também foi avaliada pela técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-Vís. As medidas foram realizadas em THF em um intervalo espectral de 250 nm a 750 nm com concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do composto (Figura 45).

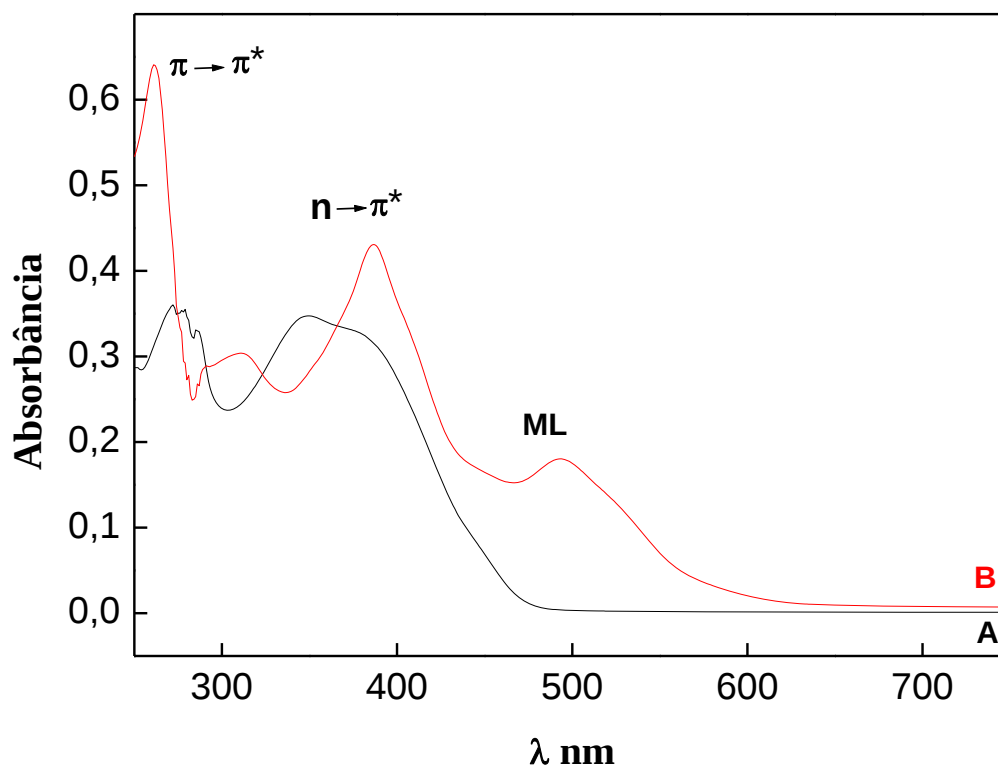


Figura 45 – Espectros de absorção obtidos para $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante (A) *Bisalphen* e para o (B) complexo $Ni_2(Bisalphen)$ dissolvidos em THF.

O espectro obtido para o ligante *Bisalphen* apresentou três bandas de absorção, as quais foram atribuídas às transições $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$. Enquanto, o espectro obtido para o complexo $Ni_2(Bisalphen)$ apresentou quatro bandas de absorção atribuídas às transições $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e Metal-Ligante (ML). As bandas observada em 383 nm e 388 nm de média intensidade são atribuídas às transições $n \rightarrow \pi^*$ de um elétron do par isolado do átomo de nitrogênio do grupo cromóforo (C=N) característico das Bases de *Schiff* para um orbital anti-ligante do grupo imina [81; 86; 89]. As bandas observadas em 349 nm e 312 nm de alta intensidade são atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo para um orbital-

antiligante do anel aromático [86]. As bandas observadas em 276 nm e 262 nm foram atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, dos elétrons provenientes de um orbital π para um orbital molecular π^* característico dos sistemas π -conjugado dos anéis aromáticos [86; 90]. Uma nova banda em 495 nm observada no espectro do complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ foi observada, sendo atribuída à transição ML do orbital $d\pi$ do cátion metálico para um orbital π^* do ligante [126]. Os valores das bandas de absorção e suas respectivas atribuições foram listadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Atribuição das bandas de absorção observadas nos espectro referente ao ligante *Bisalphen* e ao complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ em THF.

<i>Bisalphen</i>		$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$		Referência
Banda (nm)	Atribuição	Banda (nm)	Atribuição	
276	$\pi \rightarrow \pi^*$	262	$\pi \rightarrow \pi^*$	[81; 86; 90]
349	$\pi \rightarrow \pi^*$	312	$\pi \rightarrow \pi^*$	[81; 86; 90]
383	$n \rightarrow \pi^*$	388	$n \rightarrow \pi^*$	[81; 86; 89]
-	-	495	ML	[126]

Em geral, ligantes a base de *Schiff* quando complexados com metais de transição apresentam deslocamento das bandas de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ para uma região de maiores energia (menores comprimento de onda), devido à presença da ligação σ entre o cátion metálico e o ligante. No entanto, um deslocamento da banda de absorção $n \rightarrow \pi^*$ para uma região de menor energia (maior comprimento de onda) também é observado, devido à coordenação do cátion metálico ao ligante. Dessa forma, os deslocamentos observados podem ser atribuídos à complexação do cátion metálico ao centro ligante N_2O_2 do ligante *Bisalphen*.

4.9 Eletropolimerização do Complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$

4.9.1 Etapa de Eletropolimerização

A etapa de eletropolimerização foi realizada para $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do complexo dissolvidos em DMF ou THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA como eletrólito suporte. Os filmes poliméricos foram obtidos para 15 ciclos de potenciais aplicando um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS a 100 mV s^{-1} . O comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados foram avaliados em solução aquosa de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,2) a 25 mV s^{-1} aplicando um intervalo de potencial de -0,8 a 0,8 V vs. ECS. Para esse estudo em solução aquosa, a técnica de voltametria cíclica e voltametria linear de pulso diferencial foram utilizadas.

Durante a etapa de eletropolimerização em DMF uma diminuição dos valores de corrente de pico anódico em torno de 0,98 V vs. ECS foi observado (Figura 46). A diminuição dos valores de corrente pode ser associada com o consumo do cátion radical formado no primeiro ciclo de potencial e subsequente formação do filme polimérico pouco condutor. Na literatura, Aubert *et al.* [83] realizaram o estudo da eletropolimerização do complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ em acetonitrila. Nesse estudo foi observado que a baixa solubilidade do complexo, o que favorece a formação de oligômeros de cadeias mais curtas dificultando a aderência do filme polimérico na superfície condutora. O eletrodo modificado com o filme polimérico obtido em DMF apresentou um único par redox em $E_{pa} = 0,078 \text{ V}$ e $E_{pc} = 0,022 \text{ V}$ vs. ECS ($E_{1/2} = 0,05 \text{ V}$), nos primeiros ciclos de potenciais aplicados em solução aquosa, sendo atribuído ao par redox $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$. No entanto, a perda do filme em solução aquosa dificulta o estudo do filme polimérico nessas condições.

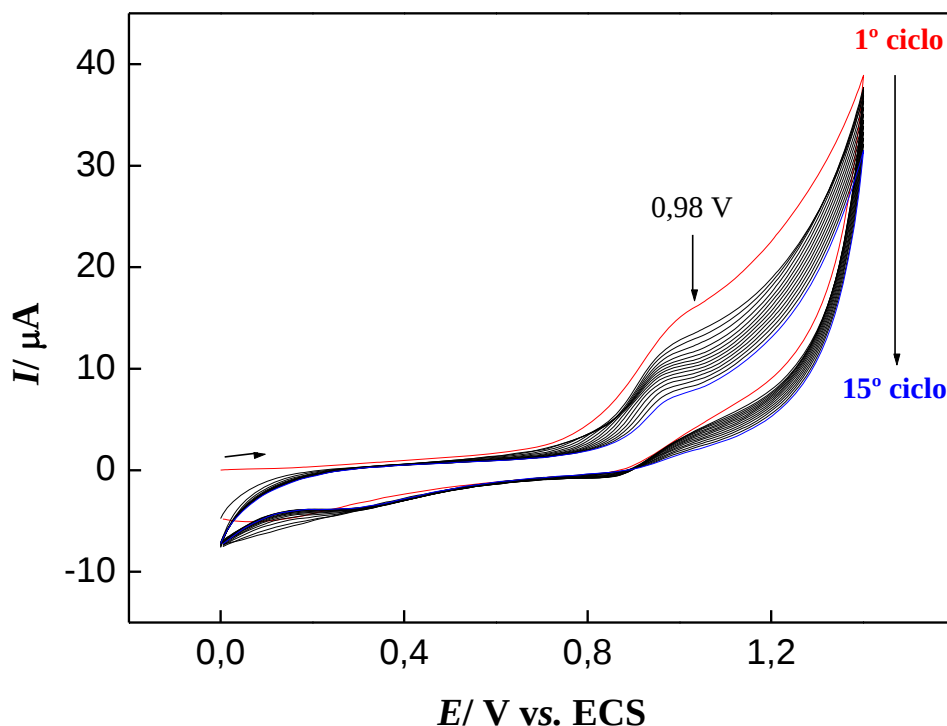


Figura 46 – Voltamograma cíclico da etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em DMF/0,1 PTBA. Filme obtido com 15 ciclos de potenciais aplicando um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS a 100 mV s^{-1} .

A etapa de eletropolimerização realizada em solvente THF apresentou comportamento eletroquímico distinto do observado para DMF. A formação do filme polimérico apresentou comportamento característico nos três primeiros ciclos de potenciais (Figura 47- A), onde nos demais ciclos de potenciais o crescimento do filme polimérico são predominantes. O primeiro ciclo de potencial apresenta um incremento de corrente na região anódica em torno de $1,0 \text{ V vs. ECS}$, atribuído à formação dos cátions radicais no complexo e um processo catódico com $0,69 \text{ V vs. ECS}$ atribuído a redução do Ni^{III} a Ni^{II} presente no filme polimérico inicialmente formado [64; 93]. Esse perfil de eletropolimerização é característico de filmes poliméricos anodicamente formados, cujo comportamento também foram observados em filmes poliméricos de complexos metálicos de *salen* [5; 64; 93]. O segundo ciclo de potencial apresenta um par redox quase reversível definido em $E_{pa} = 0,87 \text{ V}$ e $E_{pc} = 0,67 \text{ V vs. ECS}$ atribuído ao par redox $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ do filme polimérico, o mesmo perfil

redox foi observado para o terceiro ciclo de potencial. A diferença da magnitude de corrente entre o primeiro e o segundo ciclo de potencial pode ser atribuída ao aumento do filme polimérico na superfície condutora. No entanto, os demais ciclos de potenciais aplicados (Figura 47) apresentam diminuição dos valores de pico de corrente anódica e catódica. Essa diminuição dos valores de corrente pode ser atribuída ao crescimento do filme polimérico na superfície condutora e possível bloqueio da transferência eletrônica no processo de eletropolimerização.

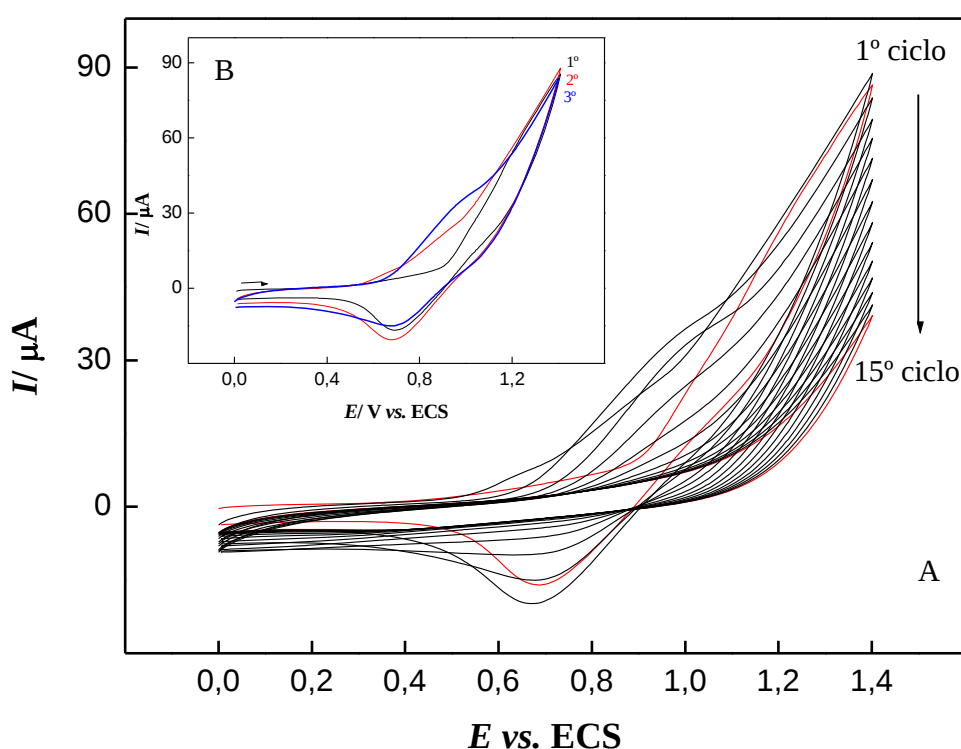


Figura 47 – A) Voltamograma cíclico da etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF/0,1 PTBA. Filme obtido com 15 ciclos de potenciais aplicando em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS a 100 mV s^{-1} . B) Voltamograma cíclico para os três primeiros ciclos de eletropolimerização.

Em solução aquosa, o eletrodo modificado com o filme polimérico apresentou dois pares redox (Figura 48), onde o par redox I/IV ($E_{1/2} = -0,356 \text{ V vs. ECS}$) foi atribuído ao par redox $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ e os pares II/IV ($E_{1/2} = 0,383 \text{ V vs. ECS}$) ao par redox $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$. Dessa forma, a formação do filme polimérico em solvente THF apresenta um mecanismo mais eficiente

quando comparado com o solvente DMF, como também mais estável em relação ao polímero obtido em solvente ACN como reportado na literatura [81].

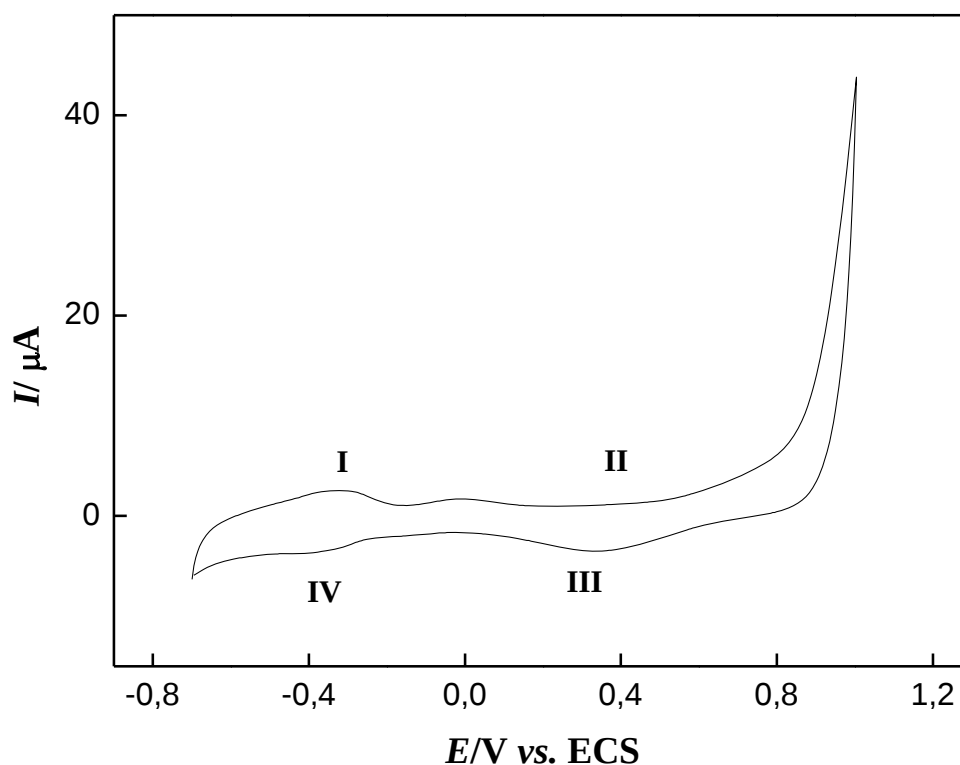


Figura 48 – Voltamograma cíclico em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 5,2) para o filme poli[Ni₂(Bisalphen)] formado em THF sobre substrato condutor de platina. Intervalo de potencial de -0,75 a 0,90 V vs. ECS a 25 mV s⁻¹. Eletrodo modificado em THF/0,1 mol L⁻¹ PTBA aplicando 15 ciclos de varredura de potenciais em um intervalo de potencial de 0 a 1,4 V vs. ECS a 100 mV s⁻¹.

Existe a possibilidade de ser observado o processo redox nos dois diferentes estados de oxidação do íon níquel presente na estrutura molecular do polímero. Isso pode ocorrer devido a influência do momento dipolo do solvente, onde quanto menor o momento dipolo do solvente mais estável será o polímero formado. O momento dipolo do solvente está relacionado com a manutenção do cátion radical em solução. Quanto menor o momento dipolo menor será a estabilidade do cátion radical em solução e consequentemente maior será a tendência em ocorrer o ataque radical-radical e/ou radical-monômero, favorecendo a formação do filme polimérico mais estável e organizado na superfície condutora. Dentre os solventes analisados, o THF apresentou menor momento dipolo (1,75 μ), obtendo-se filmes

poliméricos de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ mais estáveis. Devido a organização e estabilidade dos filmes poliméricos de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ obtidos em THF, os três possíveis estados de oxidação do níquel ($\text{Ni}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$) pode ser observado quando o eletrodo modificado foi submetido à varreduras de potenciais em solução aquosa. Outro parâmetro que pode ser relacionado com a formação do filme polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ é a viscosidade dos solventes, onde o THF apresenta menor viscosidade e por consequência uma maior difusão dos monômeros para a superfície do eletrodo, aumentando a quantidade de moléculas oxidadas e reduzidas por ciclos de potenciais aplicados.

A caracterização eletroquímica em solução aquosa também foi realizada por voltametria de pulso diferencial, aplicando um intervalo de potencial de -0,7 V a 0,8 V vs. ECS a 25 mV s^{-1} com pulso de 50 mV. A Figura 49 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo modificado no sentido de oxidação e redução. Através dos voltamogramas de pulso diferencial três processos redox foram observados, cujos valores são próximos aos observados em voltametria cíclica. No entanto um processo de comproporcionamento (Seção 4.9.6) para o par redox $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ ($E_{\text{paI}} = -371 \text{ mV}$ e $E_{\text{paII}} = -42 \text{ mV}$ vs. ECS) pode ser observado, atribuído ao efeito de sobreposição de orbitais decorrentes da organização molecular do filme polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$. Os valores de corrente de pico foram melhores evidenciados por voltametria de pulso diferencial. Assim, para melhor observação dos processos redox do filme polimérico, os demais estudos foram realizados por ambas as técnicas eletroquímicas.

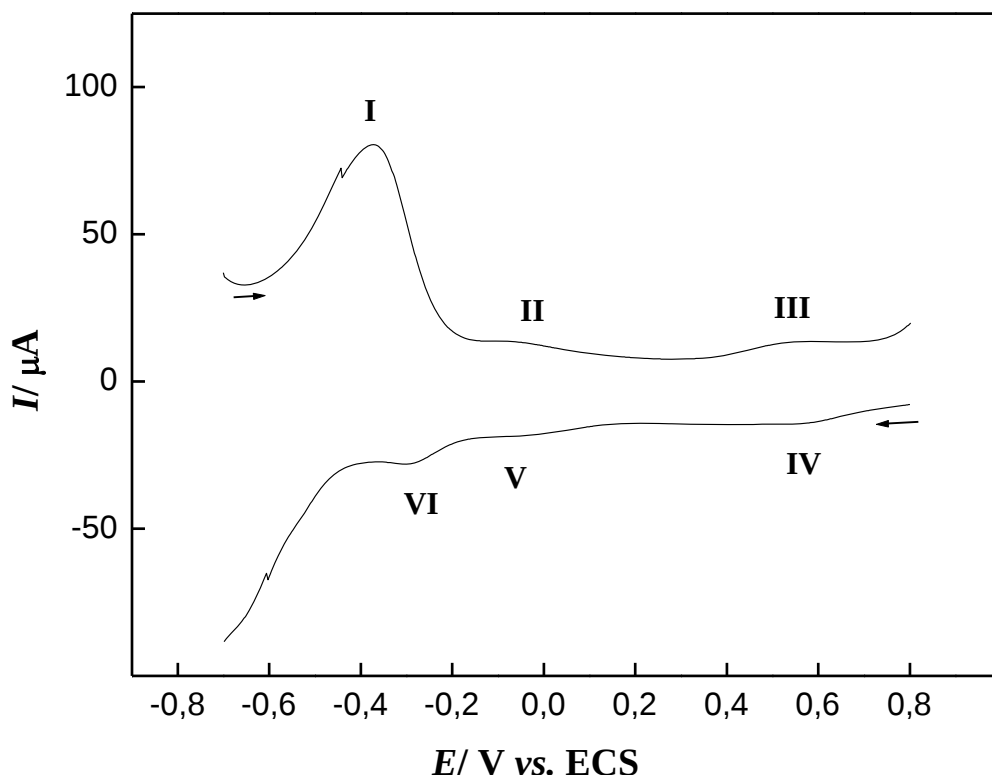


Figura 49 – Voltametria de pulso diferencial em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 5,2) para o filme poli[Ni₂(Bisalphen)] sobre substrato condutor de platina. Intervalo de potencial de -0,70 a 0,80 V vs. ECS a 25 mV s⁻¹. Pulso 50 mV. Eletrodo modificado em THF/0,1 mol L⁻¹ PTBA aplicando 15 ciclos de varredura de potenciais em um intervalo de potencial de 0 a 1,4 V vs. ECS a 100 mV s⁻¹.

4.9.2 Mecanismo de Eletropolimerização do Complexo Ni₂(Bisalphen)

O mecanismo de eletropolimerização para a formação do filme polimérico de Ni₂(Bisalphen) envolve a interação doador-aceptor entre o íon metálico e uma unidade π -conjugada no monômero adjacente [5; 9], formando um filme polimérico por colunas moleculares. Esse mecanismo foi primeiramente proposto por Vilas Boas *et al.* [9; 10], que estudou a eletropolimerização do complexo Ni-salen e a condutividade desses polímeros. Os pesquisadores verificaram que as propriedades eletroquímicas ocorrem pela transferência eletrônica de um cátion metálico para o sistema π -conjugado da cadeia polimérica [5].

A formação do filme polimérico se inicia no processo de oxidação e os demais ciclos de polimerização são responsáveis pelo crescimento do filme polimérico no substrato condutor. Nesse mecanismo estão envolvidos os orbitais moleculares $d\pi$ dos centros

metálicos com os orbitais π dos anéis aromáticos dos monômeros adjacentes. Durante a oxidação do centro metálico de Ni^{II} para Ni^{III} , um orbital d fica deficiente em elétrons. Dessa forma, a estabilização do orbital d ocorre pela interação com os elétrons deslocalizados do sistema π (orbitais π) dos anéis aromáticos dos monômeros adjacentes, formando uma interação suficientemente forte para manter a estrutura polimérica na forma de colunas moleculares, tanto durante o processo de redução como no próximo processo de oxidação. As estruturas poliméricas em colunas moleculares são carregadas positivamente, assim as cargas são estabilizadas devido à inserção de íons negativos do eletrólito suporte (contra-íons) nas cavidades dos polímeros. Por consequência, os contra-íons podem favorecer uma estrutura do polímero mais ordenada e regular, tanto no estado oxidado como reduzido.

O mesmo mecanismo envolvendo os orbitais $d\pi$ dos centros metálicos com os orbitais π dos anéis aromáticos dos monômeros adjacentes ocorre na formação do $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$. No entanto, a organização estrutural não apresenta uniformidade como os polímeros derivados de metal-*salen*. Devido à alta densidade de elétrons π dos anéis aromáticos do monômero, o arranjo molecular durante a etapa de eletropolimerização ocorre de maneira não uniforme, formando estruturas do tipo *cluster*. Esse arranjo molecular foi evidenciado nos posteriores estudos de caracterização estrutural e eletroquímica.

4.9.3 Efeito do Número de Ciclos de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$

Para a avaliação do crescimento do filme polimérico $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$ sobre o substrato condutor de platina, a variação do número de ciclos de potenciais aplicados na etapa de eletropolimerização foi estudado. O mecanismo da formação do filme polimérico $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$, envolve o crescimento dos *clusters*, onde cada ciclo de potencial aplicado está diretamente relacionado com a obtenção de uma parte da estrutura polimérica.

Dessa forma, um pequeno número de ciclos de potenciais pode proporcionar uma estrutura polimérica pouco homogênea, que não recobrem totalmente a superfície condutora, diminuindo a quantidade de espécie eletroativa quando analisado em solução aquosa. Por outro lado, um elevado número de ciclos de potencial aplicados pode proporcionar uma quantidade de *clusters* que dificultam a transferência eletrônica do polímero para a superfície condutora. Assim, em solução aquosa, filmes poliméricos muito espessos apresentam características isolantes, diminuindo a quantidade de espécie eletroativa em solução aquosa.

O estudo número de ciclos de potenciais na etapa de eletropolimerização foi realizado em solução de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA, variando de 3 a 50 ciclos de potenciais (Anexo V). Os filmes poliméricos foram obtidos em um intervalo de potencial de 0 a $1,4 \text{ V vs. ECS}$ a 100 mV s^{-1} . Em seguida, o comportamento eletroquímico dos filmes foram avaliados em solução aquosa de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria cíclica (25 mV s^{-1}) e por pulso diferencial (25 mV s^{-1} e pulso de 50 mV).

A variação do número de ciclos de potenciais aplicados provocou um deslocamento dos valores de potenciais anódicos e catódicos, como também, uma variação dos processos redox, podendo ser observados um ou dois pares redox, dependendo do número de ciclos aplicados durante a etapa de eletropolimerização. Para os filmes poliméricos obtidos acima de 15 ciclos de potenciais, dois pares redox foram observados, os quais foram atribuídos aos pares $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ e $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$, respectivamente. Esse efeito pode estar relacionado com o tamanho molecular do monômero e respectiva organização estrutural, fornecida ao filme polimérico. Assim, maiores números de ciclos de potenciais podem proporcionar uma melhor organização do filme polimérico e consequente estabilização da estrutura em Ni^{III} . Pois, quando o filme polimérico é oxidado a Ni^{III} uma carga formal positiva é gerada, necessitando de maiores quantidades de monômeros com alta densidade de elétrons (anéis

aromáticos) para a estabilização da estrutura polimérica. Uma variação não linear dos valores de diferença de potencial e de corrente anódica em função do número de ciclos de potenciais foi observada (Tabela 14).

Tabela 14 – Valores da diferença de potencial e dos valores de corrente de anódica em função do número de ciclos de potenciais aplicados na etapa de eletropolimerização do complexo $Ni_2(Bisalphen)$.

Nº de ciclos	I_{pa} (VC) ^a μA	I_{pa} (PD) ^b μA	ΔE (VC) ^a mV	ΔE (PD) ^b mV
3	1,323	36,23	121	130
5	6,442	40,87	229	145
10	1,845	30,13	068	084
15	8,218	80,48	122	071
25	1,384	47,25	077	154
50	10,20	27,09	200	049

^aValores de corrente de pico anódica e variação de potencial obtidos por voltametria cíclica; ^bValores de corrente de pico anódica e variação de potencial obtidos por pulso diferencial.

A maior magnitude de corrente de pico, como também o melhor perfil voltamétrico foi observado para o filme formado com 15 ciclos de potenciais, parâmetro escolhido para os próximos estudos. Ciclos de potenciais de eletropolimerização inferiores a 15 ciclos, não foram suficientes para a formação de filmes poliméricos sobre o substrato condutor com uma boa resposta eletroquímica em solução aquosa. Da mesma forma, números superiores a 15 ciclos de eletropolimerização proporciona um recobrimento maior da superfície condutora com os *clusters* do poli[$Ni_2(Bisalphen)$]. Entretanto, foi observado que filmes espessos o processo de transferência eletrônica é dificultado. Assim, a não linearidade observada pode estar associada com a formação do filme polimérico do tipo *cluster*, onde a cada conjunto de ciclos de potenciais as colunas moleculares poliméricas são formadas de forma não uniforme, se organizando em “blocos” distintos na superfície condutora. Esse mesmo comportamento tem sido observado pelo nosso grupo de pesquisa, quando estudado a

eletropolimerização do complexo Ni-*salphen* (*N,N'*-- disalicilideno - 1,2 – fenilenodiamino de níquel II) (Anexo VI), onde a cada conjunto de 6 ciclos de potenciais aplicados uma queda dos valores de concentração espécie eletroativa é observado [100]. Essa variação pode ser atribuída à presença do anel aromático central na estrutura do ligante *salphen*, fornecendo duas possíveis estruturas de colunas moleculares. Assim, essa mesma relação pode ser aplicada ao complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ devido à semelhança entre as estrutura dos ligantes *Bisalphen* e *salphen*, confirmando a formação de uma estrutura molecular não uniforme do tipo *cluster*.

4.9.4 Efeito da Velocidade de Varredura de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$.

O complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ apresenta uma ligação simples C–C entre as os anéis aromáticos presente no centro do ligante *Bisalphen* (como destacado na Figura 39). Essa ligação proporciona maleabilidade conformacional ou uma rotação ao longo da estrutura molecular, a qual permite obter diferentes conformações estruturais durante a etapa de eletropolimerização, obtendo as estruturas do tipo *cluster* [127; 128]. Assim, um estudo da velocidade de varredura pode auxiliar na compreensão do mecanismo cinético da formação do poli[$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$]. Na literatura, Li Jian-Ling e colaboradores [93] reportou o efeito da velocidade de varredura (5 mV s^{-1} a 150 mV s^{-1}) na polimerização anódica dos complexos Ni-*salen*. Os estudos comprovaram que a taxa de crescimento do filme polimérico diminui com o aumento da velocidade de varredura de eletropolimerização, onde os melhores resultados foram obtidos a 20 mV s^{-1} . Altos valores de velocidade de varredura interferem diretamente na cinética de difusão dos monômeros tornando-se restrita o transporte de massa dos monômeros para a superfície condutora e conseqüentemente um decréscimo na quantidade do filme polimérico formado [93]. Essa relação foi observada quando estudado o eletrodo modificado em solução aquosa, os valores da concentração de espécie eletroativa na

superfície do eletrodo decresceram com o aumento da velocidade de varredura de potenciais na etapa de eletropolimerização.

O efeito da velocidade de varredura de potenciais na formação do filme polimérico foi realizado em solução contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do complexo em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA variando de 15 mV s^{-1} a 200 mV s^{-1} . Os filmes poliméricos foram obtidos em um intervalo de potencial de 0 a 1,4 V vs. ECS aplicando 15 ciclos de potencial. O comportamento eletroquímico de cada filme formado foi avaliado em solução aquosa de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria cíclica (25 mV s^{-1}) e por voltametria de pulso diferencial (25 mV s^{-1} e pulso de 50 mV). O perfil voltamétrico da etapa de eletropolimerização foi semelhante em todas as velocidades de varreduras estudadas (Anexo VII), demonstrando que o perfil do mecanismo de formação do filme polimérico é independente da velocidade de varredura. Mas quando estudado o comportamento eletroquímico em solução aquosa (Figura 50), os eletrodos modificados apresentaram dois ou três processos redox, cujos valores de potenciais de pico e de concentração de espécie eletroativa estão listados na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores de picos de potenciais anódicos de pulso diferencial observados para os filmes de poli[$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$] obtidos em diferentes velocidade de varredura de eletropolimerização.

Velocidade de Varredura de Eletropolimerização (mV s^{-1})	Potencial de Pico (E/mV) ^a			$\Gamma (\text{mol cm}^{-2})$ ^b
	I	II	III	
15	- 586	-86*	456	$1,25 \times 10^{-9}$
25	-415	37*	542	$1,28 \times 10^{-9}$
50	-567	-370	436	$2,52 \times 10^{-7}$
75	-434	-	452	$2,17 \times 10^{-7}$
100	-509*	-342	552	$1,70 \times 10^{-8}$
150	-631	-74*	-	$8,65 \times 10^{-10}$

*picos de potenciais com baixa magnitude de corrente; ^avalores de potenciais versus ECS; ^b valores calculados apenas para o primeiro pico de potencial anódico, através da Equação 1.

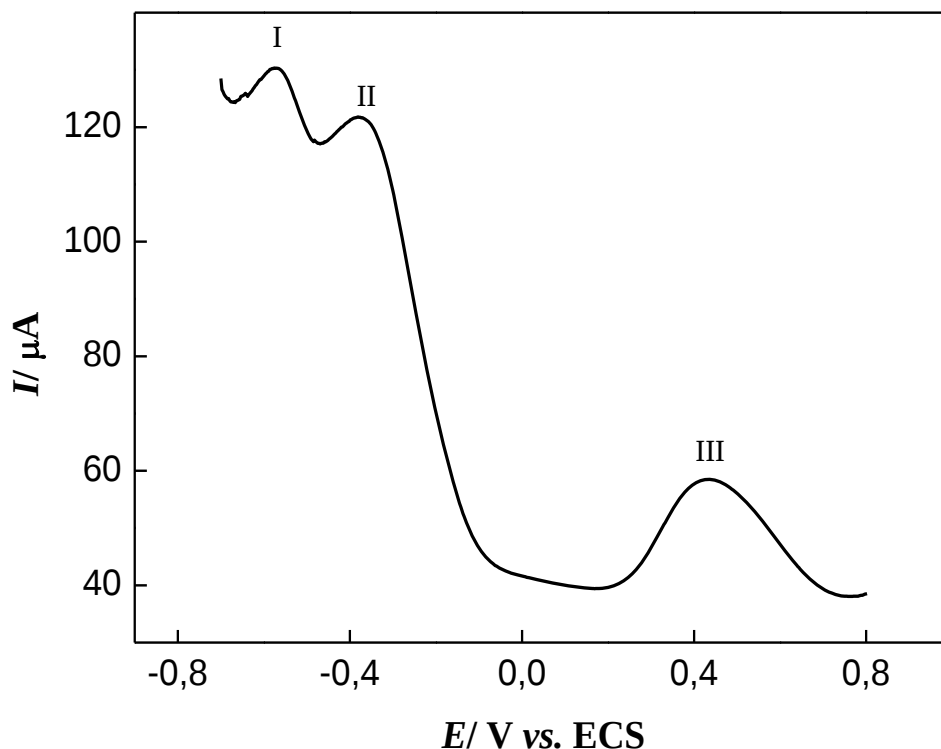


Figura 50 - Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo modificado com poli[Ni₂(Bisalphen)] em solução aquosa de KCl a 0,5 mol L⁻¹. Etapa de eletropolimerização realizada a 50 mV s⁻¹ aplicando 15 ciclos de potencial. Os demais voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o eletrodo modificado em solução aquosa podem ser observados no Anexo VII.

Essa diferença na quantidade de processos redox observados pode ser atribuída aos diferentes arranjos moleculares, que a molécula de Ni₂(Bisalphen) pode apresentar. Os processos redox observados foram atribuídos aos pares redox Ni^I/Ni^{II} e Ni^{II}/Ni^{III}, respectivamente. No entanto, para o filme polimérico formado a 50 mV s⁻¹ e 75 mV s⁻¹ altas magnitudes de corrente de pico foram observadas, podendo ser atribuída a uma melhor conformação do filme na superfície condutora e consequentemente uma maior concentração de espécie eletroativa ($2,52 \times 10^{-7}$ mol cm⁻² e $2,17 \times 10^{-7}$ mol cm⁻², respectivamente). Através da técnica de pulso diferencial, o aumento da velocidade de varredura de eletropolimerização provocou um deslocamento do par redox Ni^I/Ni^{II} para valores de potenciais mais positivos, como também o surgimento do processo redox Ni^{II}/Ni^{III}. Dessa forma, através da técnica de voltametria de pulso diferencial, pode se observar que os filmes poliméricos formados com

aplicação das velocidades de varredura no intervalo de 25 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1} , apresentam uma cinética conformacional favorável à formação do filme polimérico, por uma predominação estrutural do tipo *cluster*. O efeito do comproporcionamento do processo $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ foi observado nitidamente para o filme formado a 50 mV s^{-1} e fracamente para os filmes obtidos para velocidades de varredura de potenciais superiores a 75 mV s^{-1} . O efeito do comproporcionamento será melhor explorado na seção 4.9.6. Devido às maiores possibilidades de aplicações eletrocatalíticas fornecidas pelo efeito do comproporcionamento a velocidade de 50 mV s^{-1} foi utilizada para os posteriores estudos da formação do filme polimérico.

4.9.5 Efeito da Concentração do Monômero na Etapa de Eletropolimerização.

O estudo do efeito da concentração no monômero para a formação do filme polimérico na etapa de eletropolimerização foi realizado em solução de THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA, variando a concentração do monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ de $0,05$ a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Concentrações superiores a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ não foram avaliadas devido à baixa solubilidade do monômero em THF. Os filmes poliméricos foram obtidos aplicando 15 ciclos de potenciais em um intervalo de potencial de 0 V a $1,4 \text{ V}$ vs. ECS a 50 mV s^{-1} . O comportamento eletroquímico de cada filme formado foi avaliado em solução aquosa de $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria cíclica (25 mV s^{-1}) e por voltametria por pulso diferencial (25 mV s^{-1} e pulso de 50 mV).

Um aumento da concentração da espécie eletroativa foi observado com o aumento da concentração do monômero na etapa de eletropolimerização, como apresentado na Figura 51. Uma variação pouco significativa da concentração de espécie eletroativa para concentrações de monômero superiores a $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ foi observada, atribuída a concentração máxima necessária para a formação do filme de $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$.

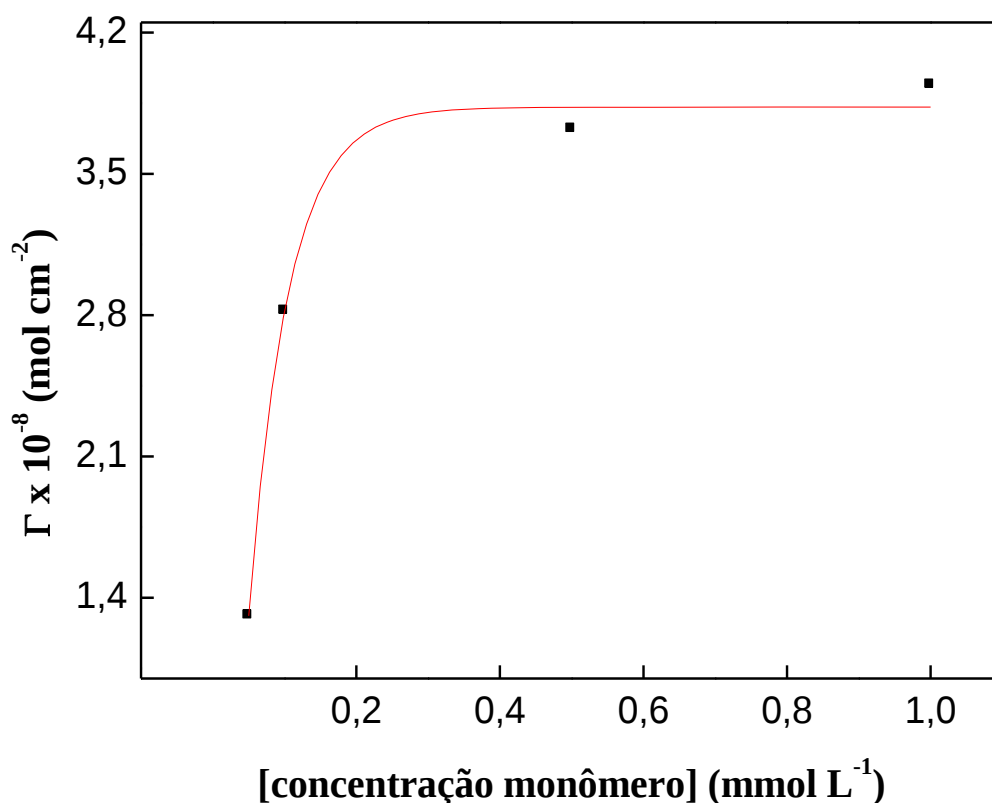


Figura 51 – Dependência dos valores de coeficiente de espécie eletroativa do eletrodo modificado com poli[Ni₂(*Bisalphen*)] em função da concentração do monômero Ni₂(*Bisalphen*) presente na etapa de eletropolimerização.

Os estudos posteriores foram realizados utilizando 1,0 mmol L⁻¹ do monômero Ni₂(*Bisalphen*) devido os melhores perfis voltamétricos obtidos em solução aquosa, como apresenta a Figura 52, onde o filme polimérico obtido a 1,0 mmol L⁻¹ do monômero na etapa de eletropolimerização, apresentou um nítido efeito de comproporcionamento (observado tanto por voltametria cíclica como por pulso diferencial).

Uma maior concentração do monômero na etapa de eletropolimerização permite a formação de uma maior quantidade de cátions radicais no primeiro ciclo de potencial aplicado, e consequentemente maiores quantidades de *clusters* são formadas a cada ciclo subsequente. Uma maior quantidade de *clusters* formados garantem um filme polimérico com dois pares redox (Ni^I/Ni^{II} e Ni^{II}/Ni^{III})

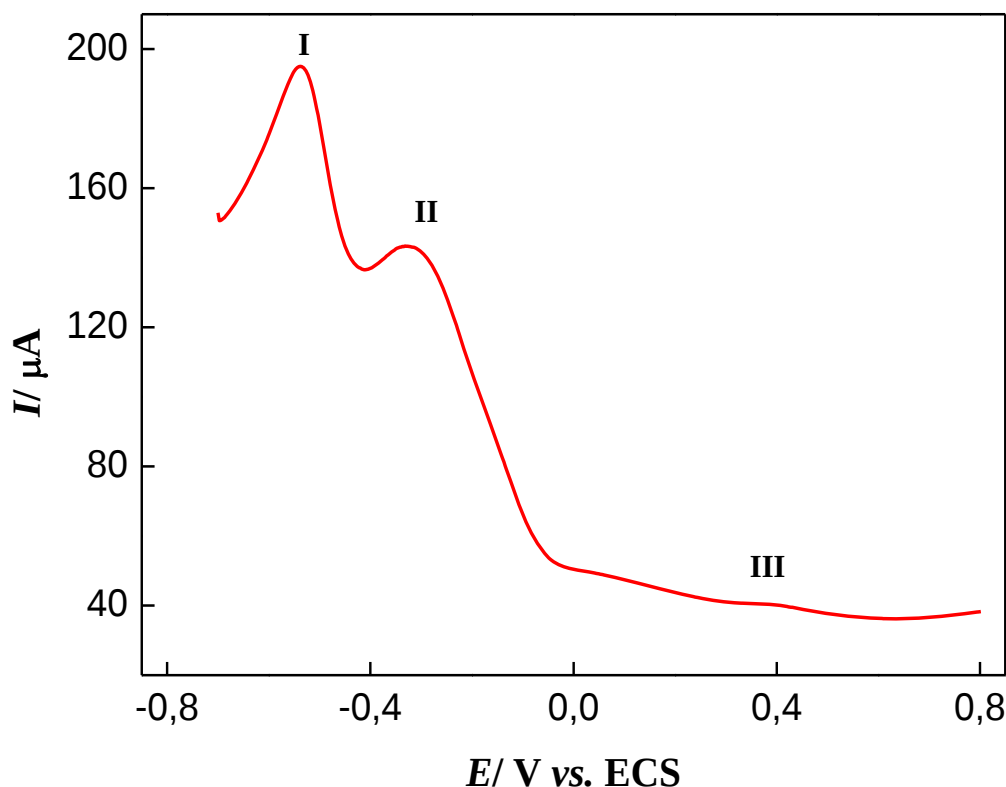


Figura 52 – Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo modificado com poli[$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$]. Etapa de eletropolimerização realizada em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do complexo em THF/0,1 PTBA a 50 mV s^{-1} aplicando 15 ciclos de potencial.

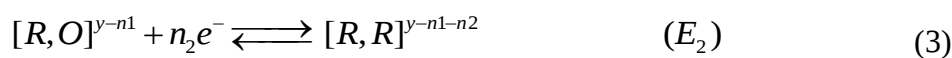
Essa característica do filme polimérico permitirá uma futura aplicação catalítica, podendo abranger mais de um analito, devido aos diferentes potenciais redox apresentados pelos sítios metálicos. Dessa forma, os melhores parâmetros para a formação do filme polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ sobre eletrodo de platina foram listados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros eletroquímicos para a obtenção do melhor filme polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ em substrato de platina.

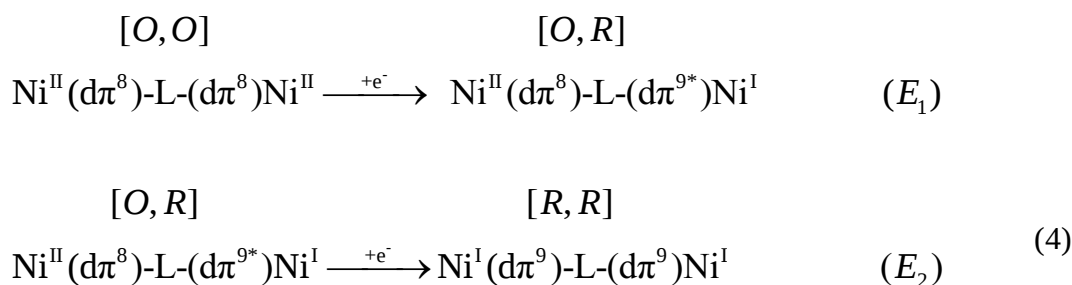
Solvente	THF
Eletrólito suporte	$0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA
Concentração do Monômero	$1,0 \text{ mmol L}^{-1}$
Intervalo de potencial	0 a $1,4 \text{ V vs. ECS}$
Velocidade de varredura	50 mV s^{-1}
Número de ciclos de potenciais	15 ciclos

4.9.6 Efeito do Comproporcionamento para o Filme poli[Ni₂(Bisalphen)] em Solução Aquosa

O efeito do comproporcionamento é a manifestação mais direta de uma comunicação eletrônica entre dois centros metálicos em complexos binucleares. Em geral, mesmo que em ambientes quimicamente idênticos, uma separação dos picos de potencial redox é observado, onde uma ligação direta entre os centros metálicos dos complexos binucleares não é necessária. Assim, quando um centro metálico é reduzido uma mudança da densidade eletrônica ocorre na extensão da molécula, provocando uma comunicação imediata ao segundo centro metálico através do ligante ponte, tornando mais difícil a redução do segundo centro metálico [129; 130]. Dessa forma, o potencial redox dos centros metálicos serão distintos, como representado a Equação 2 e 3:



Essa comunicação eletrônica é gerada pela sobreposição dos orbitais $d\pi$ dos centros metálicos com os orbitais π do ligante, tornando os elétrons deslocalizados, onde o elétron “ímpar” do centro metálico atua como carga oscilante na comunicação eletrônica durante o processo redox. Considerando um mecanismo envolvendo duas etapas eletroquímicas (mecanismos Eletroquímico – Eletroquímico “EE”), o complexo metálico binuclear pode ser representado por:



onde “*” representa o elétron impar, o qual realiza a deslocalização de carga durante o processo redox.

De acordo com a classificação de Robin-Day [130; 131], o efeito do comproporcionamento pode ser classificado de acordo com o valor da constante de comproporcionamento (K_c), que pode ser representada pela Equação 5:

$$K_c = \exp\left(\frac{(E_1 - E_2)n_1n_2F}{RT}\right) \quad (5)$$

onde, E_1 e E_2 são os potenciais de pico, n_1 e n_2 o número de elétrons envolvidos em cada etapa eletroquímica, F a constante de Faraday, R a constante dos gases reais e T a temperatura absoluta (Kelvin). Sendo que para sistemas simples envolvendo o processo de transferência de um único elétron em cada etapa redox, a Equação 5 pode ser rearranjada para:

$$K_c = \exp\left(\frac{\Delta E_{1/2}}{25,69 \text{ mV}}\right) \quad (6)$$

onde $E_{1/2}$ deve ser em escala de mV.

Para valores de $K_c < 10^2$ a carga eletroquímica gerada é localizada em um único centro redox e nenhuma comunicação eletrônica entre os centros metálicos ocorre (*Classe I*). Para valor de $K_c > 10^6$ a carga eletroquímica gerada é completamente deslocalizada e uma forte comunicação entre os centros metálicos é observada (*Classe II*). No entanto, para valores $10^6 < K_c < 10^2$ uma deslocalização de carga é uma comunicação significativa entre os centros metálicos é gerada (*Classe III*). De acordo com a Equação 6, um valor de $8,86 \times 10^3$ foi obtido para o eletrodo modificado com $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$, indicando um sistema moderadamente acoplado (*Classe II*).

Outra importante relação do efeito do comproporcionamento é a relação da constante de comproporcionamento com a energia livre de Gibbs (ΔG^0), a qual pode ser representada por:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (7)$$

Assim, transições eletrônicas podem exibir um caráter exergônico ($\Delta G^0 < 0$, termodinamicamente favorável) ou endergônico ($\Delta G^0 > 0$, termodinamicamente desfavorável), onde as espécies doadoras ou receptoras de elétrons que compõe o sistema devem ser química ou eletroquimicamente distintas. Essa diferença é necessária para que uma variação de energia durante o processo de transferência eletrônica ocorra. Dessa forma, o poli[Ni₂(*Bisalphen*)] apresentou um sistema termodinamicamente favorável com ΔG^0 equivalente a -22,52 kJ mol⁻¹

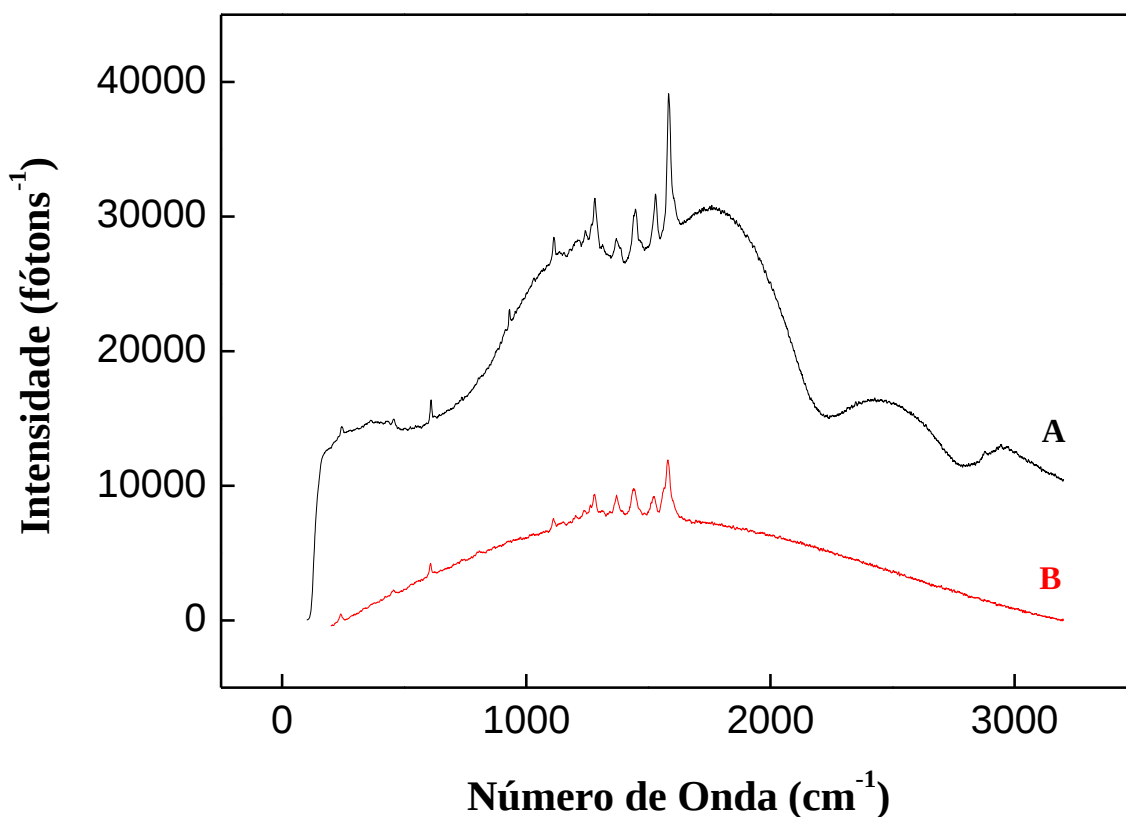
4.10 Caracterização Estrutural e Morfológica do Filme Polimérico de Ni₂(*Bisalphen*)

Para caracterização estrutural e morfológica do filme polimérico de Ni₂(*Bisalphen*), espectro Raman e imagens em escala micrométrica (microscopia óptica) e nanométrica (microscopia de força atômica (AFM)) foram obtidas. O espectro Raman e microscopia óptica foram obtidos para o filme polimérico de Ni₂(*Bisalphen*) formado sobre substrato condutor de platina. Enquanto, a imagem de AFM foi obtida para o filme polimérico formado sobre eletrodo de ITO. Ambos os eletrodos foram modificados nas melhores condições de eletropolimerização (Tabela 15).

4.10.1 Caracterização por RAMAN

Espectros de espalhamento Raman foram obtidos para monômero Ni₂(*Bisalphen*) e para o poli[Ni₂(*Bisalphen*)] (Figura 53). Ambos os espectros apresentaram as principais bandas características do complexo a Base de *Schiff*, sendo atribuídas as vibrações de

estiramentos C–O, C=N, C–H e C=C [119; 132; 133], cujos valores das bandas estão listados na Tabela 17.



F

figura 53 – Espectros Raman para o A) monômero na fase sólida e para o B) poli[Ni₂(*Bisalphen*)]. Laser 633nm.

A semelhança entre os espectros indicam que a conformação estrutural do polímero não alterou a estrutura principal do monômero, onde o aumento da intensidade dos picos pode ser atribuído aos aglomerados gerados e como consequência ampliação do sinal dos estiramentos em determinadas frequências. Os deslocamentos de frequências e das intensidades relativas observadas para as bandas de estiramento Ni–O ($612\text{ cm}^{-1} \rightarrow 602\text{ cm}^{-1}$), C–O ($1285\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1275\text{ cm}^{-1}$ e $1365\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1375\text{ cm}^{-1}$), e C=C ($1525\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1535\text{ cm}^{-1}$) confirmam que a formação do poli[Ni₂(*Bisalphen*)] envolve a interação dos centros de níquel (Ni–O) com os anéis aromáticos das moléculas adjacentes (C–O e C=C). Outra evidência da formação de estruturas poliméricas do tipo *cluster* são as bandas largas

observadas em 2468 cm^{-1} e 2950 cm^{-1} , que podem ser atribuídas os estiramentos C–H simétricos. Essas vibrações são observadas somente para o filme polimérico, pois os aglomerados moleculares além de favorecerem as transições eletrônicas também amplificam os sinais vibracionais, onde a largura da banda indica pouca uniformidade estrutural.

Tabela 17 – Atribuições das bandas de vibração observadas nos espectros de espalhamento Raman obtidos para o monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ e para o filme $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$.

Atribuição	Banda (cm^{-1})	
	$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$	$\text{Poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$
Ni–O	612	602
C–C	1114	1114
C–O	1285	1274
C–O	1365	1375
C–H	1445	1445
C=C	1525	1535
C=N	1585	1585
C–H	-	2468
C–H	-	2950

Os espectros de fundo (background) observados em ambos os espectros, com maior intensidade para o filme polimérico, pode ser atribuído à propriedade de fluorescência do material [119]. A maior intensidade do sinal de fluorescência observada para o filme polimérico pode estar associada à conformação estrutural do tipo *cluster*, onde com o aumento da densidade eletrônica nos níveis de energia das ligações π e π^* as transições de fluorescência passam a ser favorecidas.

4.10.2 Caracterização por Microscopia Óptica e AFM

A morfologia do filme polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ formado na superfície do eletrodo de platina foi analisada por imagem óptica com objetiva de 50x (Figura 54). Através da micrografia foi possível verificar a formação do polímero na superfície do eletrodo por

um filme que apresenta característica globular, compacta e pouco homogênea, semelhantes aos filmes poliméricos formados por *clusters*. No entanto, a baixa homogeneidade observada pode ser atribuída ao tamanho do monômero. Devido a livre rotação intramolecular da ligação C–C presente no centro de simetria da molécula de *Bisalphen* (ligação C–C presente entre os anéis aromáticos do ligante 3,3'-diaminobenzidina) [127], o polímero adquire conformações distintas ao longo da cadeia polimérica para adquirir melhor conformação polimérica. Os contornos dos aglomerados são bem similares à morfologia da estrutura do $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$, outro fator indicativo da formação de filmes poliméricos de *cluster*, que não perdem as características dos monômeros, mas passam a apresentar diferentes propriedades ópticas, eletroquímicas, físicas e químicas.



Figura 54 – Imagem de microscopia óptica com objetiva de 50X do filme polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ obtido por eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do complexo em THF/0,1 PTBA com 15 ciclos de potenciais a 50 mV s^{-1} sobre substrato condutor de platina (microscópio óptico Leica modelo DMRX).

As imagens de AFM foram obtidas para o filme polimérico obtido nas mesmas condições anteriores, no entanto o poli[$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$] foi formado sobre a superfície de um eletrodo de ITO. Os voltamogramas cíclicos obtidos na etapa de eletropolimerização podem ser visualizados no Anexo VIII. A imagem de AFM permitiu observar uma estrutura pouco homogênea e com grandes aglomerados característicos dos polímeros obtidos por *clusters* de

monômeros de grande peso molecular, essas estruturas podem ser classificadas como estrutura macro/supramoleculares. Os espaços intermoleculares da estrutura *cluster*, não foram evidenciados pelas imagens de AFM, sendo observadas somente na imagem óptica, pois a delimitação de uma pequena área permite a observação apenas do aglomerado molecular dos monômeros de grande peso molecular, como representa a Figura 55.

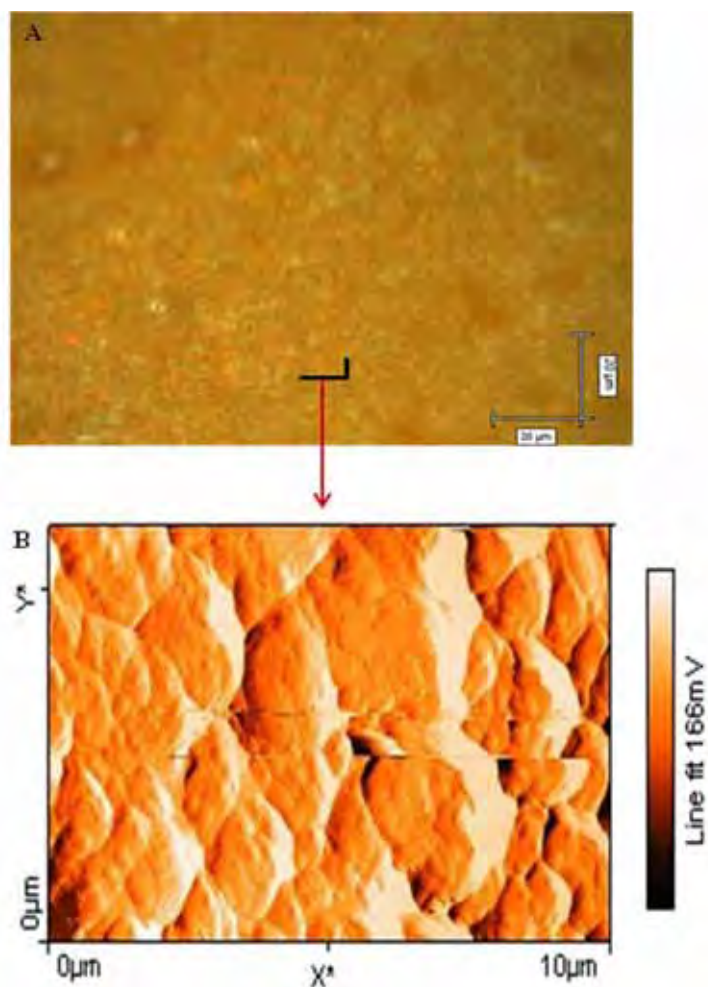


Figura 55 – A) Imagem micrométrica obtida por microscopia óptica com objetiva de 50X (do microscópio acoplado ao espectrógrafo micro-Raman) e nanométrica obtida por B) AFM (512 pontos/linha), do filme polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ obtido por eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do complexo em THF/0,1 PTBA com 15 ciclos de potenciais a 50 mV s^{-1} sobre substrato condutor de platina.

4.11 Caracterização Eletroquímica em Solução Aquosa do Filme Polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$

4.11.1 Efeito do Eletrólito Suporte (Contra - Íon)

Devido à carga gerada durante o processo de oxi-redução, como também a estabilidade entre os *clusters* para o processo de transferência eletrônica, o comportamento eletroquímico do filme polimérico de $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ em solução aquosa, apresenta grande dependência dos contra íons presentes em solução. Dessa forma, estudos eletroquímicos do eletrodo modificado com poli[$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$] foram realizados utilizando solução a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, NaClO_4 , Na_2SO_4 e NaNO_3 para o estudo da influência do ânion e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, KCl, LiCl, MgCl_2 , BaCl_2 , CaCl_2 para o estudo da influência do cátion. Uma grande dependência dos ânions presentes em solução foram observadas para o par redox $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$. Enquanto, para o processo $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ foi dependente dos cátions presentes em solução.

Através das análises realizadas por voltametria de pulso diferencial, os processos referentes aos pares redox $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ foram melhor observados quando testados eletroquimicamente em eletrólitos suportes contendo ânions de maiores valores de raio iônico. Isso pode estar relacionado com melhor estabilização da carga positiva do polímero relacionado à formação do Ni^{III} no complexo, quando aplicado varredura anódica. Por outro lado, aos pares redox $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ foram melhores observados na presença de cátions de maiores valores de raio iônico, o que pode estar relacionado com a carga formal negativa gerada durante o processo de redução de $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$. Assim, analisando o deslocamento de potenciais anódicos em função da [carga do íon]/[raio iônico], foi observado uma relação para ambos pares redox ($\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ e $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$). Os ânions apresentaram influência linear nos processos redox de $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$, enquanto os cátions apresentaram influência linear nos processos redox de $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$, comprovando a relação entre a carga formal gerada nos processos de oxidação e

redução e a necessidade do contra balanço de carga. Os valores de potenciais de pico anódico observados nos estudos dos contra íons foram listados na Tabela 18.

Tabela 18 – Valores de potenciais de pico anódico observados nos estudos dos contra íons para o eletrodo modificado com $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$.

Contra-íon	[carga]/[raio iônico] (nm ⁻¹)	$E_{\text{pa}} (\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}})$ (mV) ^a	$E_{\text{pa}} (\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}})$ (mV) ^a
Li^+	13,51	-353	763
Na^+	9,804	-382	757
K^+	7,246	-370	758
Mg^{2+}	27,78	-347	788
Ca^{2+}	20,00	-297	788
Ba^{2+}	7,460	-399	788
Cl^-	5,525	-330	759
ClO_4^-	4,167	-269	820
NO_3^-	5,587	-243	868
SO_4^{2-}	8,696	-360	818

^a valores de potenciais de pico *versus* ECS obtidos em solução aquosa por voltametria cíclica.

Em geral, durante a etapa de eletropolimerização, a distância formada entre as colunas moleculares são pré-estabelecidas pelo tamanho do ânion utilizado no eletrólito de suporte, onde o comportamento eletroquímico em solução aquosa é favorecido por eletrólitos que possuem ânions com raios iônicos semelhantes e/ou iguais aos utilizados na etapa de eletropolimerização. Porém, o filme $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$, obtido por eletropolimerização em PTBA como eletrólito suporte (ânion ClO_4^-), apresentou semelhanças nos processos redox em todos os ânions estudados (Figura 56), indicando que as estruturas formadas não são homogêneas na superfície condutora de platina, confirmando que o filme $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$ é formado por estruturas do tipo *cluster*. Na presença de ClO_4^- em solução aquosa todos os processos redox referente ao cátion metálico níquel foram

observados, indicando que o contrabalanço de carga na superfície do eletrodo durante as varreduras anódicas são favorecidos pelos ânions ClO_4^- presente em solução aquosa.

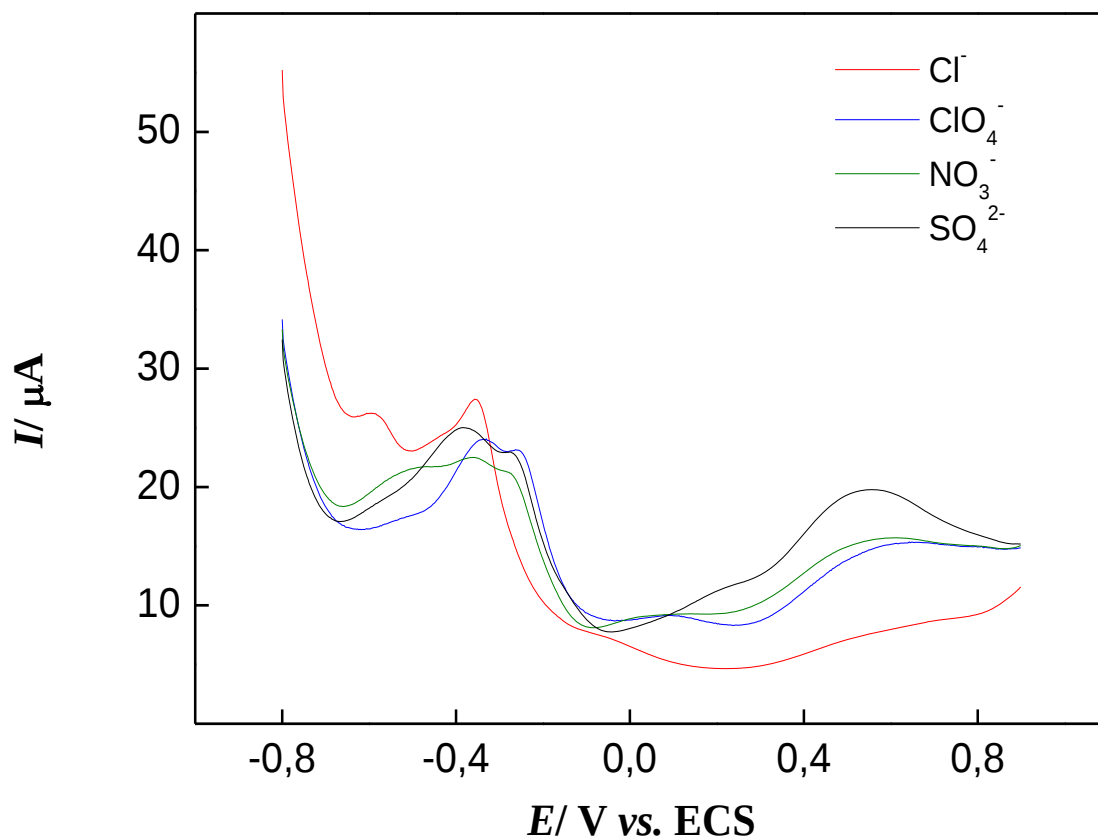


Figura 56 – Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo modificado com poli[$\text{Ni}_2(\text{Bisaphen})$] em solução aquosa na presença de diferentes ânions (ClO_4^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}).

4.11.2 Efeito do pH no Comportamento Eletroquímico do Filme Polimérico poli[$\text{Ni}_2\text{-Bisaphen}$]

O estudo do pH foi realizado em tampão universal contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte por pulso diferencial. O intervalo de pH avaliado foi de 1,0 a 8,0. Duas regiões distintas foram observadas para o processos redox em função do pH, onde para baixos valores de pH menores que 4,0, uma forte dependência em potenciais mais negativos foram observados, sendo possível observar apenas os processos redox atribuídos ao par redox $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ (Figura 57). Pelos voltamogramas cíclicos, nessa faixa de pH, uma grande variação de corrente próximo a $-0,7 \text{ V vs. ECS}$ foi observada, associada a perda da

conformação estrutural original do filme polimérico sobre a superfície do eletrodo, porém os processos redox foram mantidos. No entanto, três pares redox passaram a ser observados em potenciais mais negativos. Essa mudança do perfil pode ser relacionada com a concentração hidrogeniônica do meio. Quanto maior concentração de H^+ do meio, maior é a dificuldade de ocorrer o processo redox Ni^{II}/Ni^{III} devido a não estabilidade do polímero com carga formal positiva, estando de acordo com os estudos observados no estudo do contra íon. Dessa forma, para baixos valores de pH o processo redox Ni^I/Ni^{II} é favorecido.

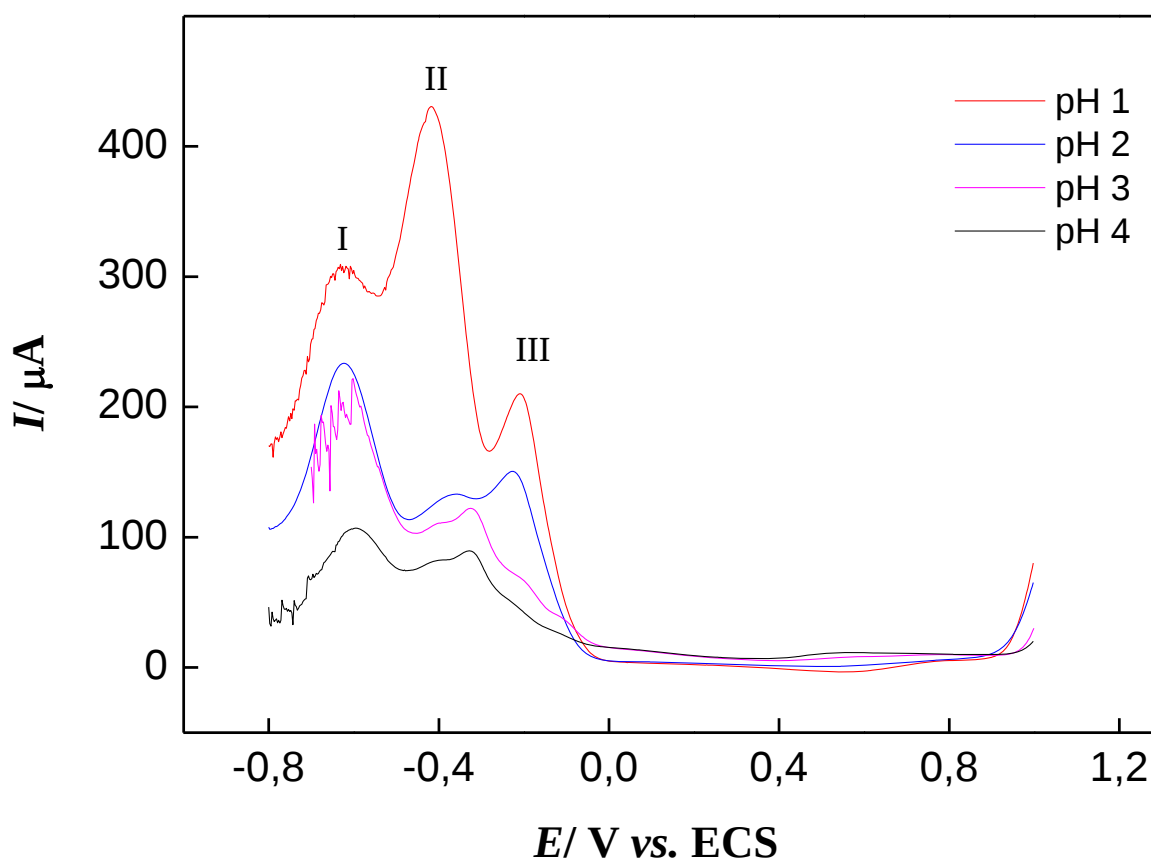


Figura 57 – Voltamograma de pulso diferencial do filme $poly[Ni_2(Bisalphen)]$ avaliado em tampão universal $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com intervalo de pH de 1,0 a 4,0.

Por outro lado, para maiores valores de pH superiores a 5,0, os processos redox Ni^I/Ni^{II} e Ni^{II}/Ni^{III} foram nitidamente observados (Figura 58). Isso pode ser atribuído ao aumento da concentração de íons hidroxilas no meio, o qual auxilia na estabilização no polímero quando ocorre a oxidação de Ni^{II} para Ni^{III} . No entanto, em pH 8,0 uma possível

formação de hidróxido de níquel II ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) na superfície do eletrodo pode ocorrer. Assim, a perda dos perfis característicos do polímero é alterada e/ou perda da atividade do filme polimérico, formando um único par redox em $-0,40 \text{ V vs. ECS}$ de baixo valor de corrente, quando comparada com os demais valores de pH.

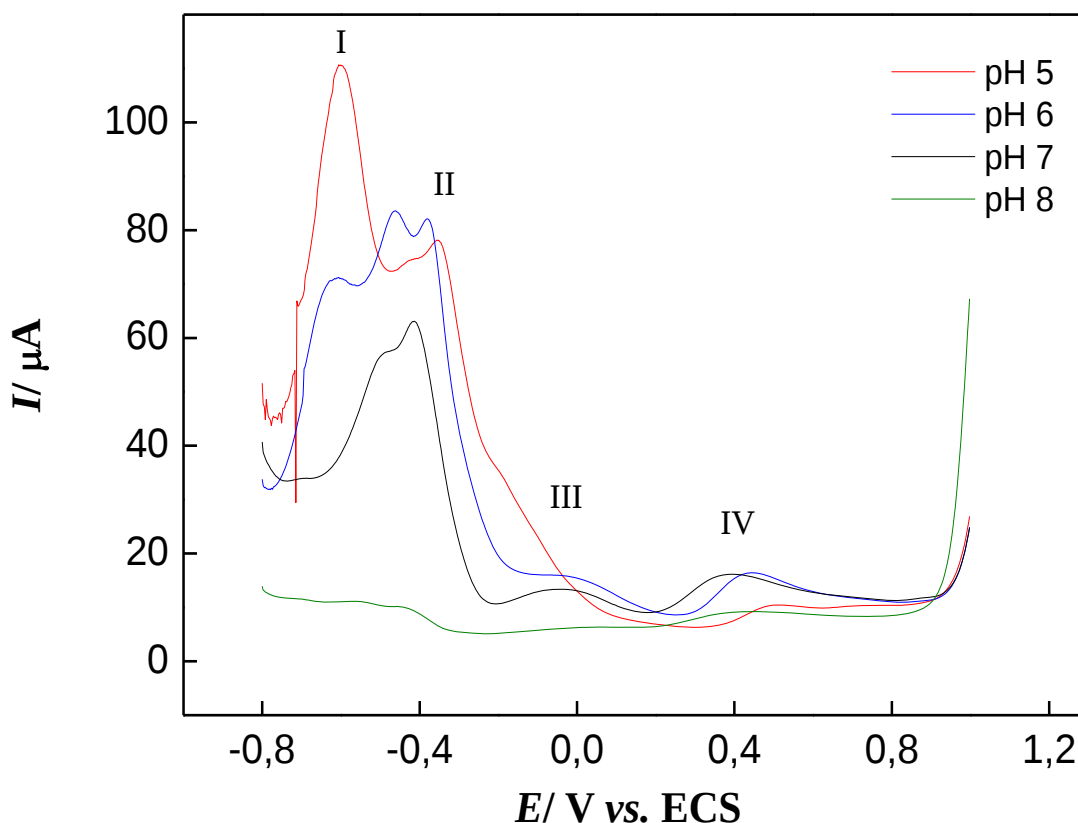


Figura 58 – Voltamograma de pulso diferencial do filme $\text{poly}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$ avaliado em tampão universal $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com intervalo de pH de 5,0 a 8,0.

4.12 Aplicação do Eletrodo Modificado com o $\text{poly}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$ para Determinação de Brometo de n-butil Escopolamina

O brometo de n-butil-escopolamina (BBE) também conhecido como butilbrometo de escopolamina (Figura 59), é um medicamento antiespasmódico, utilizado no tratamento de cólicas abdominais, cólicas menstruais e outras atividades espasmódicas no sistema digestivo [134; 135]. O BBE atua no bloqueio da acetilcolina nos locais parasimpáticos dos músculos lisos e em glândulas secretoras, diminuindo os espasmos em condições gastro-

intestinais. O uso inapropriado dessa droga pode provocar fortes constipações, boca seca, dificuldade para urinar e náuseas [134]. Assim, devido a importância na determinação do BBE na preparação de medicamentos e em fluídos biológicos, diversas técnicas analíticas têm sido desenvolvidas [134-142]. Oficialmente, o BBE é determinado por titulação com nitrato de prata, por espectrofotometria utilizando hexanitrodifenilamina em diclorometano ($\lambda_{\text{abs}} = 420 \text{ nm}$) e por HPLC [143; 144]. Porém outros métodos estão sendo propostos na literatura [134; 136-142], sendo as técnicas mais comuns: espectrofotometria [134; 136; 139], titulação [145], cromatográfica HPLC [134; 142], eletroforese [140], espectroscopia de massa [141] e métodos eletroquímicos [137; 138; 146]. Dentre as técnicas eletroquímicas, os eletrodos de membranas aplicados como sensores potenciométricos [140,149] tem sido os mais reportados, enquanto, eletrodos modificados para determinação voltamétricas foram pouco relatados [138]. Assim, o eletrodo de platina modificado com $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ foi aplicado para determinação de BBE em solução aquosa por voltametria linear de pulso diferencial.

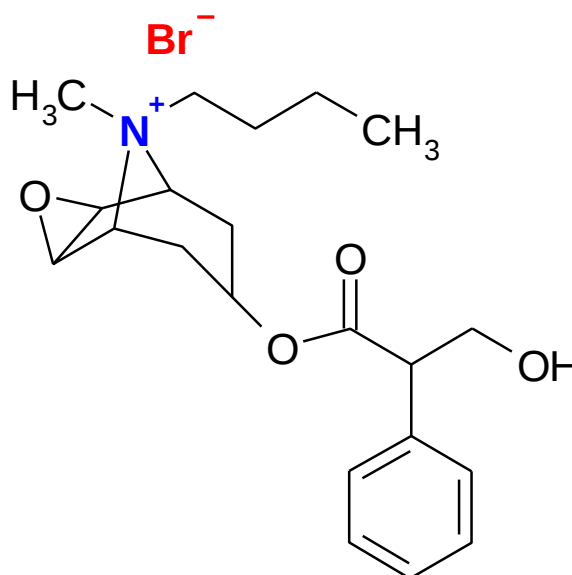


Figura 59 – Representação estrutural do brometo de n-butil-escopolamina (BBE). Maiores informações sobre o composto BBE estão descritos no Anexo IX.

A Figura 60 apresenta o voltamograma de pulso diferencial do eletrodo modificado na ausência e na presença de 0,186 ; 0,157; 0,310 e 1,07 mmol L⁻¹ de BBE na região de potencial referente ao par redox Ni^I/Ni^{II}. Uma diminuição dos valores de corrente anódica com o aumento da concentração de BBE foi observada, indicando que a detecção de BBE ocorre por um mecanismo de inibição dos centros metálicos. No entanto, o segundo pico de potencial não é alterado.

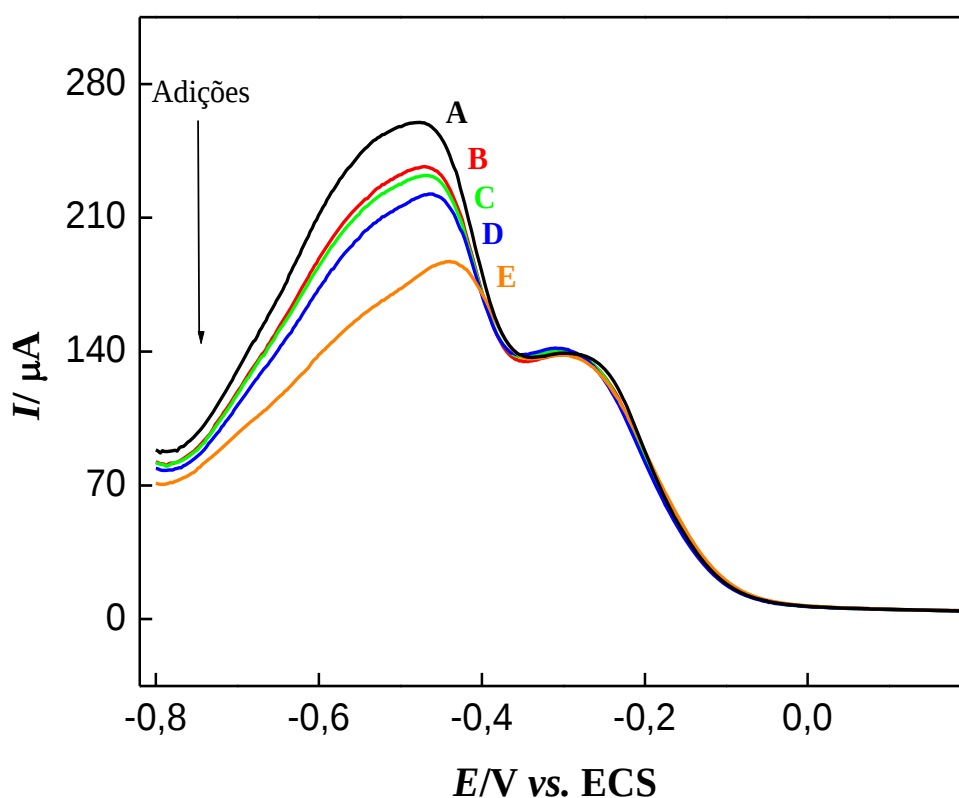


Figura 60 – Voltamograma de pulso diferencial (sentido anódico) obtido em tampão universal (pH 2,0) para o eletrodo modificado com Ni₂(Bisalphen) na A) ausência e na presença de B) 0,186 ; C) 0,157; D) 0,310 e E) 1,07 mmol L⁻¹ de BBE. Análises realizadas com pulso de 50 mV e 10 mV s⁻¹.

4.12.1 Efeito do pH na Determinação do Analito

O efeito do pH na determinação do BBE foi realizada em tampão universal, variando o pH de 1,0 a 10,0. As medidas foram realizadas por voltametria de pulso diferencial aplicando 50 mV de pulso a 10 mV s⁻¹. O eletrodo de platina modificado com poli[Ni₂(Bisalphen)] apresentou deslocamento de potenciais para regiões de potenciais mais

negativos com o aumento dos valores de pH (Figura 61), indicando que o processo catáltico é favorecido pelos prótons presentes em solução. Para valores de pH superiores a 8,0 uma perda do perfil voltamétrico foi observando, impossibilitando as análises em pH mais alcalinos.

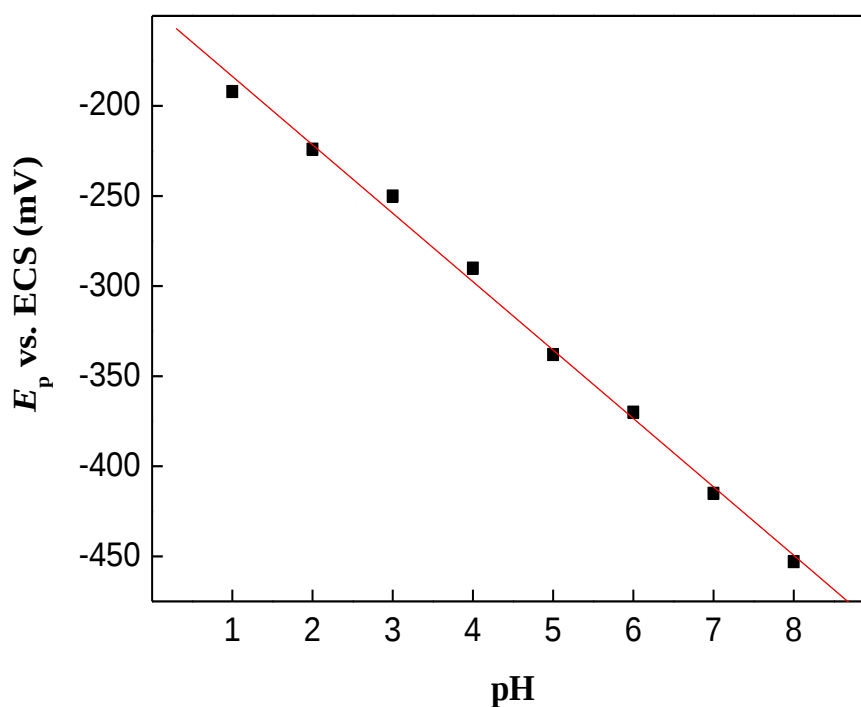


Figura 61 – Variação dos valores de potencial de pico para do processo $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ em função da variação de pH. Estudos realizados para o eletrodo modificado com $\text{polo}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$ na presença de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BBE.

Em relação à magnitude de corrente, uma maior variação de corrente, na ausência e na presença de BBE foi observada em pH 2,0, confirmando a necessidade de prótons na reação. Por consequência, as demais medidas para a determinação de BBE foram realizadas em tampão universal a pH 2,0.

4.12.2 Curva Analítica

Após o condicionamento dos parâmetros para o eletrodo modificado com $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$, medidas de voltametria de pulso diferencial foram realizadas no

intervalo de -0,8 V a 0,2 V vs. ECS em diferentes concentrações de BBE (região de potencial atribuída somente ao processo $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$). As medidas foram realizadas em tampão universal (pH 2,0), variando a concentração de BBE de $1,99 \times 10^{-5}$ a $1,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A equação da curva analítica foi de $I_p = 2,65 \times 10^{-4} - 0,1296[\text{BBE}]$ ($n = 10$ e $r = -0,995$), para o intervalo de concentração de $1,99 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,47 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 62), com limite de detecção de $1,95 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Para concentrações superiores a $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ocorre um desvio da linearidade, o que pode ser atribuído à saturação máxima dos centros metálicos disponíveis na superfície do eletrodo modificado, ocorrendo processos desordenados na superfície do polímero.

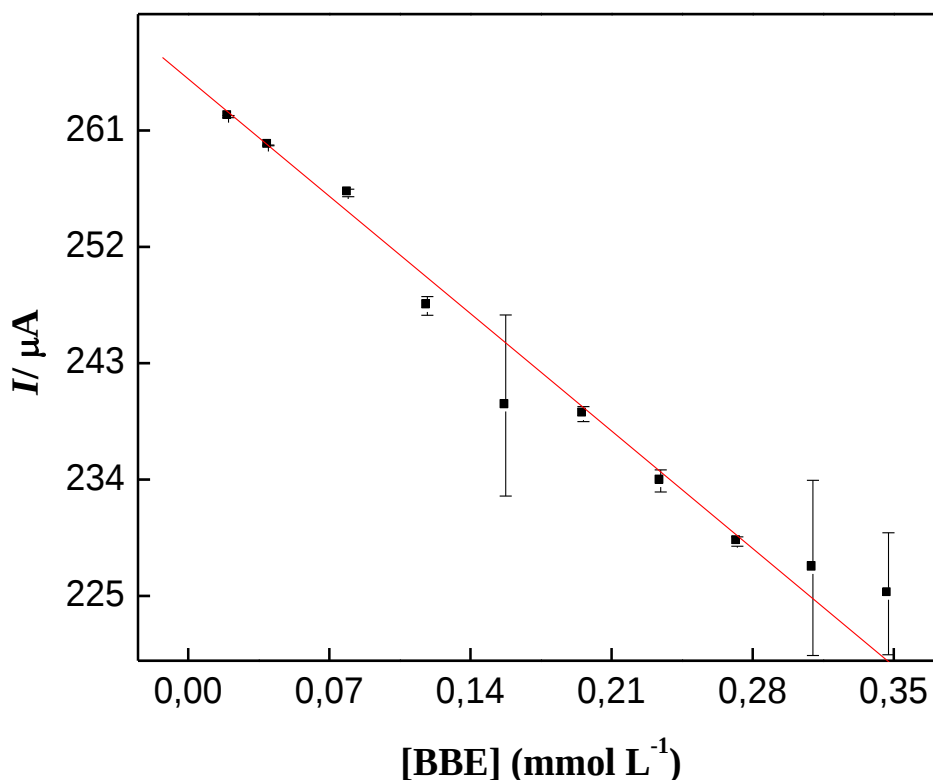


Figura 62 – Dependência dos valores de corrente de pico (pico I) em função da concentração de $1,99 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,47 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BBE. Análises realizadas por voltametria de pulso diferencial em tampão universal a pH 2,0 em triplicata ($n = 3$).

O eletrodo de platina modificado com $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$ apresentou intervalo linear de resposta semelhante ao eletrodo de platina não modificado, como reportado por

Farhadi e Karimpour [138]. No entanto, quando comparado com os eletrodos de membrana de PVC aplicados como sensores potenciométricos, a concentração de saturação foi menor, sendo de aproximadamente $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que para os eletrodos de membrana estão na ordem de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ [137; 146]. O eletrodo modificado com poli[Ni₂(*Bisalphen*)] mesmo apresentando um mecanismo de detecção distinto aos demais reportados na literatura [137; 138; 146], demonstrou bom limite de detecção ($1,95 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Assim, apresenta aplicabilidade para a determinação de BBE em solução aquosa por voltametria de pulso diferencial. O eletrodo modificado foi submetido a repetidas medições de BBE, demonstrando boa reprodutibilidade, com perda de sinal analítico máxima de 11,3% em magnitude de corrente (após ~ 63 adições de BBE).

4.12.3 Efeito dos Interferentes

O efeito dos interferentes na determinação de BBE foi avaliado para possíveis excipientes presentes nas formulações comerciais. Assim, os estudos foram realizados em tampão universal com pH 2,0 utilizando uma concentração fixa de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BBE e concentração fixa de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos possíveis interferentes (ácido ascórbico, cafeína, dipirona, dopamina, glicose e paracetamol). As análises foram realizadas por voltametria de pulso diferencial com pulso de 50 mV e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , aplicando um intervalo de potencial de -0.8 a 0.2 mV vs. ECS. A Figura 63 apresenta os valores de corrente relativa do eletrodo modificado com poli[Ni₂(*Bisalphen*)] na presença dos interferentes. Sendo o ácido ascórbico de menor interferência, enquanto a dipirona e dopamina apresentou maior interferência, sendo 9,7% a perda máxima dos valores de corrente na presença do interferente.

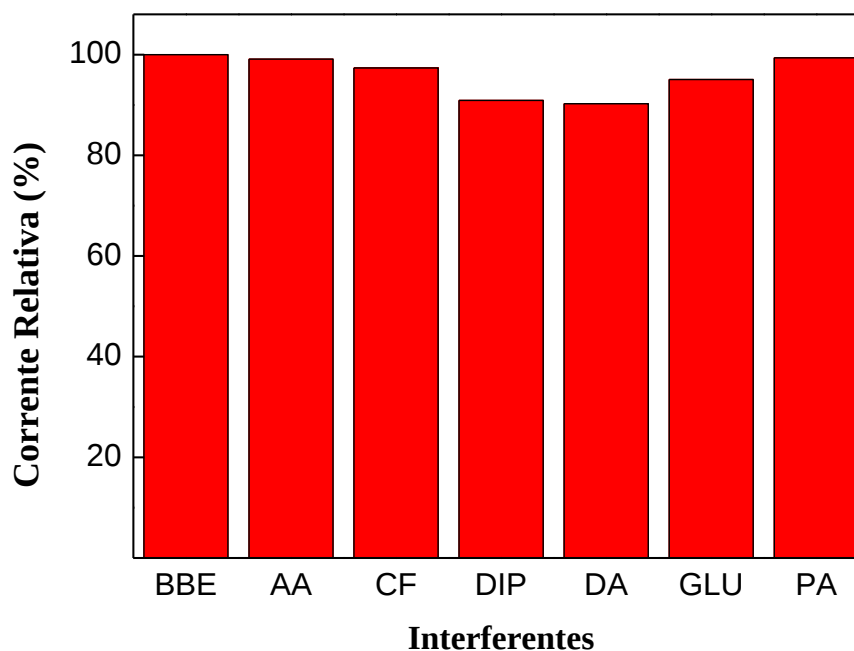


Figura 63 – Relação da corrente relativa para a detecção de BBE na presença de interferentes, onde AA = ácido ascórbico, CF = cafeína, DP = dipirona, DA = dopamina, GLU = glicose e PA = paracetamol. (% Corrente Relativa = [magnitude de corrente BBE+interferente/corrente BBE] x 100).

4.12.4 Determinação em Amostra Real

A aplicação do eletrodo modificado como sensor para BBE foi realizada em três amostras comerciais. As medidas foram feitas por adição de padrão, em tampão universal (pH 2,0). A Tabela 19 lista a quantificação de BBE por voltametria de pulso diferencial (50 mV de pulso a 10 mV s^{-1}) utilizando o eletrodo modificado com poli[Ni₂(Bisalphen)] e a comparação dos dados com a técnica de titulação potenciométrica com AgNO₃ [143,144].

Tabela 19 – Valores obtidos para a determinação de BBE em amostras comerciais utilizando o eletrodo modificado com poli[Ni₂(Bisalphen)] em comparação com o método de titulação potenciométrica de precipitação.

Amostra	Voltametria de Pulso Diferencial (mg)	Titulação potenciométrica* (mg)
Buscopan Composto [®]	11,38 ±2,25	11,83 ±1,24
BuscopanDuo [®]	13,09 ±2,54	11,35 ±0,13
Espafin Composto [®]	13,04 ±2,54	8,22 ±1,56

Composição: Buscopan Composto (10 mg BBE + 250 mg DIP); BuscopanDuo (10 mg BBE + 500mg PA); Espafin Composto (10 mg BBE + 250 mg DIP).

Na titulação potenciométrica com AgNO_3 (método padrão), os maiores desvio padrão foi observado para as amostras que contém dipirona em sua formulação (Buscopan Composto[®] e Espafin Composto[®]), pois de acordo com Marcolino-Jr e colaboradores [147], os íons Ag^+ na presença de dipirona em meio aquoso sofre redução, formando Ag^0 . Dessa forma, um desvio no ponto de equivalência pode ser observado. Devido a não necessidade da utilização de íons Ag^+ , o eletrodo modificado com $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$ apresenta vantagens, quando comparado com o método padrão, uma vez que os íons Ag^+ não são necessários para a quantificação. No entanto, maiores desvios e valores de BBE nas amostras reais foram observados, o que pode ser atribuído à maior sensibilidade do eletrodo modificado. Esses desvios podem ser minimizados através da realização de pré-tratamentos nas amostras. Uma alternativa seria a filtragem da amostra para eliminação dos excipientes insolúveis presentes nas amostras reais, tais como óxido de titânio e amido.

5 - CONCLUSÃO

A síntese do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$, ainda não descrita na literatura, foi obtida pela redução metálica em meio ácido do ligante $(\text{NO}_2)_2\text{-salen}$, onde a obtenção do $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ foi confirmada através das técnicas de caracterização de espectroscopia no infravermelho, espectrofotometria no UV-vís e por espectroscopia de massa. As técnicas permitiram a caracterização das ligações do tipo *Schiff* em ambos os compostos e confirmou a redução dos grupos nitro para amino. Os estudos da eletropolimerização do monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ indicaram a formação de um filme polimérico por acoplamento carbono-nitrogênio (*head-to-tail*), semelhante ao mecanismo observado para a formação das polianilinas e derivados fenazinas. Para esses mecanismos a presença de soluções ácidas é necessária e os ânions presentes em solução influenciam diretamente na formação do filme polimérico. O comportamento eletroquímico em solução aquosa, e as caracterizações estruturais e morfológicas do eletrodo modificado com o filme poli(NH-salen), demonstraram a formação de um filme polimérico poroso, onde a inserção/extração dos íons provenientes do eletrólito suporte estão envolvidos no processo de transferência eletrônica. De modo paralelo e comparativo, o estudo da eletropolimerização do monômero complexo $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ foi realizado em THF contendo PTBA como eletrólito suporte. O mecanismo de eletropolimerização desses monômeros ocorre através da interação dos orbitais $d\pi$ dos íons de níquel com os orbitais π provenientes dos anéis aromáticos de monômeros adjacentes. No entanto, essa interação não ocorre de maneira uniforme, como observado para os polímeros derivados de metal-*salen*. As interações favorecem a formação de estruturas do tipo *cluster*, confirmada pelas caracterizações estruturais e morfológicas do filme de poli[$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$]. O comportamento eletroquímico em solução aquosa para o eletrodo modificado com poli[$\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$] também indicam uma organização estrutural do tipo *cluster*, o que favorece o efeito do comproporcionamento e a estabilidade eletroquímica do

polímero na superfície condutora, onde os pares redox $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ e $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ foram observados. Suncintamente, dois mecanismos de eletropolimerização foram evidenciados, onde para a formação de cadeias poliméricas lineares de acoplamento *head-to-tail*, os monômeros derivados de base de *Schiff*, devem apresentar grupos amino substituintes na estrutura e as medidas devem ser realizadas em meio ácido. Por outro lado, base de *Schiff* complexadas com metais de transição apresentam eletropolimerização através de interações $d\pi-\pi$, formando estruturas do tipo *clusters*. Assim, a presença dos cátions metálicos e as propriedades dos solventes utilizados na etapa de eletropolimerização afetam na organização estrutural das colunas moleculares. Ambos os eletrodos foram avaliados como sensores voltamétricos, porém somente o eletrodo modificado com $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$ apresentou estabilidade frente à espécie de interesse clínico. Devido a estabilidade do $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$ sobre a superfície de platina, uma aplicação como sensor para n-butil-escopolamina foi realizada. As análises em amostras padrão indicaram uma linearidade no intervalo de concentração $1,99 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,47 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $1,95 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, semelhante a outros sensores reportados na literatura. Na aplicação em amostras farmacêuticas disponíveis comercialmente, valores próximos ao obtidos pela análise padrão foram observados, demonstrando a aplicabilidade do eletrodo de platina modificado com $\text{poli}[\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})]$ como sensor eletroquímico para n-butil-escopolamina.

6 – PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Para cada monômero aqui proposto, outros trabalhos podem ser realizados. Para o monômero *NH₂-salen*, o estudo da inserção de cátions metálicos tais como Cu(II), Ni(II), Co(II), V(IV), Fe(III), Mn(II), Ru(III), Mo(IV), Ce(III), Eu(II) na estrutura polimérica podem ser investigados, melhorando as propriedades eletroquímicas do eletrodo modificado em solução aquosa. Devido ao potencial de complexação das base de *Schiff* *N₂O₂*, a inserção de cátions metálicos na estrutura do polímero pode ser investigada para aplicação deste como sensor de íon seletivo, possibilitando outra aplicação ao eletrodo modificado. A possibilidade de obtenção de filmes de poli(*NH-salen*) sobre outros substratos condutores de carbono vítreo, carbono pirolítico, ouro entre outros também podem ser explorada, para melhorar a estabilidade do poli(*NH-salen*) frente à analitos de interesse farmacêutico, clínicos ou ambientais.

Para o complexo *Ni₂-Bisalphen*, o estudo em outros substratos condutores podem fornecer informações importantes sobre o arranjo molecular durante a etapa de eletropolimerização. Outros complexos metálicos de *Bisalphen* (Cu(II), Ni(II), Co(II), V(IV), Fe(III), Mn(II), Ru(III), Mo(IV), Ce(III), Eu(II)) podem ser obtidos e estudados para comparação do efeito do metal na formação do filme polimérico, como também, permite abranger uma maior variedade de aplicações como sensor eletroquímico. Além das propriedades poliméricas dos complexos de *Bisalphen*, a luminescência foi observada em alguns estudos. Assim, estudos mais específicos de luminescência podem ser explorados, variando o tipo e a quantidade de metais inseridos na estrutura do ligante *Bisalphen*, e posterior estudo da aplicação desses complexos como sensores quimioluminescentes.

7 - REFERÊNCIAS

- [1] NICHOL, M. E. ; PENA-SALGADO, D.; ALTUZAR-COELLO, P. "Morphological and physicochemical properties of spin-coated poly(3-octylthiophene)/polystyrene composite thin films." **Thin Solid Films** v. 518(7): 1799-1803.2010
- [2] ROYAPPA, A. T. ; SAUNDERS, R. S. ; RUBNER, M. F.; COHEN, R. E. "Langmuir-Blodgett films of conducting diblock copolymers." **Langmuir** v. 14(21): 6207-6214.1998
- [3] FERREIRA, M.; RUBNER, M. F. "Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers .1. Layer-by-Layer Manipulation of Conjugated Polyions." **Macromolecules** v. 28(21): 7107-7114.1995
- [4] FERREIRA, M. ; ONITSUKA, O. ; STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. "Self-assembled heterostructures of electroactive polymers: New opportunities for thin-film devices." **Photonic and Optoelectronic Polymers** v. 672: 437-444.1997
- [5] DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. "Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode." **Electrochimica Acta** v. 54(19): 4552-4558.2009
- [6] TEIXEIRA, M. F. S.; DADAMOS, T. R. L. "An electrochemical sensor for dipyrone determination based on nickel-salen film modified electrode." **Proceedings of the Eurosensors XXIII Conference** v. 1(1): 297-300.2009
- [7] MARTIN, C. S.; TEIXEIRA, M. F. S. "A novel Mn-containing conducting metallopolymer obtained by electropolymerization in aqueous solution of a tetranuclear oxo-bridged manganese complex." **Dalton Transactions** v. 40(27): 7133-7136.2011
- [8] CHEN, S. M. ; CHEN, Y. L.; THANGAMUTHU, R. "Electropolymerization of iron tetra(o-aminophenyl)porphyrin from aqueous solution and the electrocatalytic behavior of modified electrode." **Journal of Solid State Electrochemistry** v. 11(10): 1441-1448.2007
- [9] VILAS-BOAS, M. ; FREIRE, C. ; DE CASTRO, B. ; CHRISTENSEN, P. A.; HILLMAN, A. R. "Spectroelectrochemical characterisation of poly[Ni(saltMe)]-modified electrodes." **Chemistry-a European Journal** v. 7(1): 139-150.2001
- [10] VILAS-BOAS, M. ; SANTOS, I. C. ; HENDERSON, M. J. ; FREIRE, C. ; HILLMAN, A. R.; VIEIL, E. "Electrochemical behavior of a new precursor for the design of poly[Ni(salen)]-based modified electrodes." **Langmuir** v. 19(18): 7460-7468.2003
- [11] NIE, G. M. ; ZHOU, L. J. ; ZHANG, Y.; XU, J. K. "Direct Low-Potential Electropolymerization of 9,10-Dihydrophenanthrene in Boron Trifluoride Diethyl Etherate." **Journal of Applied Polymer Science** v. 117(2): 793-800.2010
- [12] KUMAR, S. A. ; TANG, C. F.; CHEN, S. M. "Poly(4-amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid) coated electrode for selective detection of dopamine from its interferences." **Talanta** v. 74(4): 860-866.2008
- [13] JIN, G. Y. ; ZHANG, Y. H.; CHENG, W. X. "Poly(p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid." **Sensors and Actuators B-Chemical** v. 107(2): 528-534.2005
- [14] MARX, K. A. ; ZHOU, T. A. ; MCINTOSH, D.; BRAUNHUT, S. J. "Electropolymerized tyrosine-based thin films: Selective cell binding via peptide recognition to novel electropolymerized biomimetic tyrosine RGDY films." **Analytical Biochemistry** v. 384(1): 86-95.2009
- [15] OZER, D. ; HARTH, R. ; MOR, U.; BETTELHEIM, A. "Electrochemistry of Various Substituted Aminophenyl Iron Porphyrins .2. Catalytic Reduction of Dioxygen by Electropolymerized Films." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 266(1): 109-123.1989

- [16] RODRIGUES, N. P. ; OBIRAI, J. ; NYOKONG, T.; BEDIOUI, F. "Electropolymerized pyrrole-substituted manganese phthalocyanine films for the electroassisted biomimetic catalytic reduction of molecular oxygen." **Electroanalysis** v. 17(2): 186-190.2005
- [17] STETER, J. R. ; PONTOLIO, J. O. ; CAMPOS, M. L. A. M.; ROMERO, J. R. "Modified electrodes prepared with polyphenolic film containing ruthenium complex and metal ligand anchored by azo covalent bond." **Journal of the Brazilian Chemical Society** v. 19(4): 660-666.2008
- [18] ZHU, X. J.; HOLLIDAY, B. J. "Electropolymerization of a Ruthenium(II) Bis(pyrazolyl)pyridine Complex to Form a Novel Ru-Containing Conducting Metallopolymer." **Macromolecular Rapid Communications** v. 31(9-10): 904-909.2010
- [19] BIDAN, G. ; DERONZIER, A.; MOUTET, J. C. "Redox Polymeric Film Electrode by Electropolymerization of a Pyrrole-Containing Complex of Ruthenium(Ii)." **Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry** v. 8(8-9): 501-503.1984
- [20] HOLLIDAY, B. J.; SWAGER, T. M. "Conducting metallopolymers: the roles of molecular architecture and redox matching." **Chemical Communications** v. (1): 23-36.2005
- [21] BYRNE, P. D. ; MULLER, P.; SWAGER, T. M. "Conducting metallopolymers based on azaferrocene." **Langmuir** v. 22(25): 10596-10604.2006
- [22] NGUYEN, P. ; GOMEZ-ELIPE, P.; I, M. "Organometallic polymers with transition metals in the main chain." **Chemical Reviews** v. 99(6): 1515-1548.1999
- [23] MANNERS, I. "Materials science - Putting metals into polymers." **Science** v. 294(5547): 1664-1666.2001
- [24] SCHUBERT, U. S.; ESCHBAUMER, C. "Macromolecules containing bipyridine and terpyridine metal complexes: Towards metallocsupramolecular polymers." **Angewandte Chemie-International Edition** v. 41(16): 2893-2926.2002
- [25] WOLF, M. O. "Transition-metal-polythiophene hybrid materials." **Advanced Materials** v. 13(8): 545-553.2001
- [26] SKOTHEIM, T. A. ; ELSENBAUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. Handbook of conducting polymers. New York, M. Dekker 1998, p.
- [27] PICKUP, P. G. "Conjugated metallopolymers. Redox polymers with interacting metal based redox sites." **Journal of Materials Chemistry** v. 9(8): 1641-1653.1999
- [28] WOLF, M. O. "Recent advances in conjugated transition metal-containing polymers and materials." **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials** v. 16(3): 189-199.2006
- [29] XU, F. ; GAO, M. N. ; WANG, L. ; SHI, G. Y. ; ZHANG, W. ; JIN, L. T.; JIN, J. Y. "Sensitive determination of dopamine on poly(aminobenzoic acid) modified electrode and the application toward an experimental Parkinsonian animal model." **Talanta** v. 55(2): 329-336.2001
- [30] XU, F. ; GAO, M. N. ; SHI, G. Y. ; WANG, L. ; ZHANG, W. ; XUE, J. ; JIN, L. T.; JIN, J. Y. "Simultaneous detection of monoamines in rat striatal microdialysate at poly(para-aminobenzoic acid) modified electrode by high-performance liquid chromatography." **Analytica Chimica Acta** v. 439(2): 239-246.2001
- [31] ZOTTI, G. ; CATTARIN, S.; COMISSO, N. "Cyclic Potential Sweep Electropolymerization of Aniline - the Role of Anions in the Polymerization Mechanism." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 239(1-2): 387-396.1988
- [32] DENG, H. T.; VAN BERKEL, G. J. "Electrochemical polymerization of aniline investigated using on line electrochemistry/electrospray mass spectrometry." **Analytical Chemistry** v. 71(19): 4284-4293.1999

- [33] GENIES, E. M. ; PENNEAU, J. F.; LAPKOWSKI, M. "Polyanilines from Electropolymerization of Azobenzene." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 260(1): 145-156.1989
- [34] BAULDREAY, J. M.; ARCHER, M. D. "Dye-Modified Electrodes for Photogalvanic Cells." **Electrochimica Acta** v. 28(11): 1515-1522.1983
- [35] DAVARANI, S. S. H. ; FAKHARI, A. R. ; SHAABANI, A. ; AHMAR, H. ; MALEKI, A.; FUMANI, N. S. "A facile electrochemical method for the synthesis of phenazine derivatives via an ECEC pathway." **Tetrahedron Letters** v. 49(39): 5622-5624.2008
- [36] BARSAN, M. M. ; PINTO, E. M. ; FLORESCU, M.; BRETT, C. M. A. "Development and characterization of a new conducting carbon composite electrode." **Analytica Chimica Acta** v. 635(1): 71-78.2009
- [37] MALINAUSKAS, A. "Electrocatalysis at conducting polymers." **Synthetic Metals** v. 107(2): 75-83.1999
- [38] JAISWAL, M.; MENON, R. "Polymer electronic materials: a review of charge transport." **Polymer International** v. 55(12): 1371-1384.2006
- [39] BENYUCEF, A. ; BOUSSALEM, S. ; FERRAHI, M. I.; BELBACHIR, M. "Electrochemical polymerization and in situ FTIRS study of conducting polymers obtained from o-aminobenzoic with aniline at platinum electrodes." **Synthetic Metals** v. 160(15-16): 1591-1597.2010
- [40] NEOH, K. G. ; TEO, H. W. ; KANG, E. T.; TAN, K. L. "Enhancement of growth and adhesion of electroactive polymer coatings on polyolefin substrates." **Langmuir** v. 14(10): 2820-2826.1998
- [41] MCANDREW, T. P. "Corrosion prevention with electrically conductive polymers." **Trends in Polymer Science** v. 5(1): 7-12.1997
- [42] DAI, L. M. ; WINKLER, B. ; DONG, L. M. ; TONG, L.; MAU, A. W. H. "Conjugated polymers for light-emitting applications." **Advanced Materials** v. 13(12-13): 915-+.2001
- [43] THIEMANN, C.; BRETT, C. M. A. "Electrosynthesis and properties of conducting polymers derived from aminobenzoic acids and from aminobenzoic acids and aniline." **Synthetic Metals** v. 123(1): 1-9.2001
- [44] THIEMANN, C.; BRETT, C. M. A. "Electropolymerisation and properties of conducting polymers derived from aminobenzenesulphonic acids and from mixtures with aniline." **Synthetic Metals** v. 125(3): 445-451.2001
- [45] BRETT, C. M. A.; THIEMANN, C. "Conducting polymers from aminobenzoic acids and aminobenzenesulphonic acids: influence of pH on electrochemical behaviour." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 538: 215-222.2002
- [46] GAO, M. ; YANG, F. ; WANG, X. ; ZHANG, G.; LIU, L. "Electrochemical characteristics and stability of poly(1,5-diaminoanthraquinone) in acidic aqueous solution." **Journal of Physical Chemistry C** v. 111(46): 17268-17274.2007
- [47] SCHLERETH, D. D.; KARYAKIN, A. A. "Electropolymerization of Phenothiazine, Phenoxazine and Phenazine Derivatives - Characterization of the Polymers by Uv-Visible Difference Spectroelectrochemistry and Fourier-Transform Ir Spectroscopy." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 395(1-2): 221-232.1995
- [48] ZHANG, Y. Z. ; WANG, J.; XU, M. L. "A sensitive DNA biosensor fabricated with gold nanoparticles/poly (p-aminobenzoic acid)/carbon nanotubes modified electrode." **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces** v. 75(1): 179-185.2010
- [49] REVIN, S. B.; JOHN, S. A. "Electropolymerization of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on glassy carbon electrode and its electrocatalytic activity towards uric acid." **Electrochimica Acta** v. 56(24): 8934-8940.2011

- [50] ZHANG, G. R. ; ZHANG, A. J. ; LIU, X. L. ; ZHAO, S. F. ; ZHANG, J. B.; LU, J. X. "Investigation of the Electropolymerization of o-Toluidine and p-Phenylenediamine and Their Electrocopolymerization by In Situ Ultraviolet-Visible Spectro electrochemistry." **Journal of Applied Polymer Science** v. 115(5): 2635-2647.2010
- [51] PILLAI, Z. S.; KAMAT, P. V. "Spectroelectrochemistry of aromatic amine oxidation: an insight into the indo dye formation." **Research on Chemical Intermediates** v. 31(1-3): 103-112.2005
- [52] MOHILNER, D. M. ; ARGERSINGER, W. J.; ADAMS, R. N. "Investigation of Kinetics and Mechanism of Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode." **Journal of the American Chemical Society** v. 84(19): 3618-&.1962
- [53] PAULIUKAITE, R. ; SELSKIENE, A. ; MALINAUSKAS, A.; BRETT, C. M. A. "Electrosynthesis and characterisation of poly(safranin T) electroactive polymer films." **Thin Solid Films** v. 517(18): 5435-5441.2009
- [54] CAMERON, C. G.; PICKUP, P. G. "Metal-metal interactions in a novel hybrid metallopolymer." **Journal of the American Chemical Society** v. 121(50): 11773-11779.1999
- [55] MOHAN, S.; PRAKASH, R. "Novel conducting polymer functionalized with metal-cyclam complex and its sensor application: Development of azidothymidine drug sensor." **Talanta** v. 81(1-2): 449-454.2010
- [56] CHEN, Y. G. ; ZHAO, D. ; HE, Z. K.; AI, X. P. "Fluorescence quenching of water-soluble conjugated polymer by metal cations and its application in sensor." **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v. 66(2): 448-452.2007
- [57] GUPTA, K. C.; SUTAR, A. K. "Polymer anchored Schiff base complexes of transition metal ions and their catalytic activities in oxidation of phenol." **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical** v. 272(1-2): 64-74.2007
- [58] NESSON, S. ; YU, M. A. ; ZHANG, X. M.; HSIEH, A. H. "Miniature fiber optic pressure sensor with composite polymer-metal diaphragm for intradiscal pressure measurements." **Journal of Biomedical Optics** v. 13(4).2008
- [59] FRIEBE, C. ; HAGER, M. D. ; WINTER, A.; SCHUBERT, U. S. "Metal-containing Polymers via Electropolymerization." **Advanced Materials** v. 24(3): 332-345.2012
- [60] FATIBELLO, O. ; DOCKAL, E. R.; MARCOLINO, L. H. "Electrochemical modified electrodes based on metal-salen complexes." **Analytical Letters** v. 40(10): 1825-1852.2007
- [61] BECKER, J. Y. ; KERR, J. B. ; PLETCHER, D.; ROSAS, R. "The Electrochemistry of Square-Planar Macrocyclic Nickel-Complexes and the Reaction of Ni(I) with Alkyl Bromides - Nickel Tetraamine Complexes." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 117(1): 87-99.1981
- [62] GOSDEN, C. ; KERR, J. B. ; PLETCHER, D.; ROSAS, R. "The Electrochemistry of Square-Planar Macrocyclic Nickel-Complexes and the Reaction of Ni(I) with Alkyl Bromides - Tetradentate Schiff-Base Complexes." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 117(1): 101-107.1981
- [63] RAMPRASAD, D. ; LIN, W. K. ; GOLDSBY, K. A.; BUSCH, D. H. "Molecular Design Based on Inclusion Chemistry - Synthesis, Characterization, and Crystal-Structures of a New Family of Lacunar Schiff-Base Complexes with Promise as Broad-Range Host Molecules." **Journal of the American Chemical Society** v. 110(5): 1480-1487.1988
- [64] GOLDSBY, K. A. ; BLAHO, J. K.; HOFERKAMP, L. A. "Oxidation of Nickel(II) Bis(Salicylaldimine) Complexes - Solvent Control of the Ultimate Redox Site." **Polyhedron** v. 8(1): 113-115.1989

- [65] VILAS-BOAS, M. ; PEREIRA, E. M. ; FREIRE, C.; HILLMAN, A. R. "Oxidation of ferrocene derivatives at a poly[Ni(saltMe)] modified electrode." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 538: 47-58.2002
- [66] VILAS-BOAS, M. ; HENDERSON, M. J. ; FREIRE, C. ; HILLMAN, A. R.; VIEIL, E. "A combined electrochemical quartz-crystal microbalance probe beam deflection (EQCM-PBD) study of solvent and ion transfers at a poly[Ni(saltMe)]-modified electrode during redox switching." **Chemistry-a European Journal** v. 6(7): 1160-1167.2000
- [67] SANTOS, I. C. ; VILAS-BOAS, M. ; PIEDADE, M. F. M. ; FREIRE, C. ; DUARTE, M. T.; DE CASTRO, B. "Electrochemical and X-ray studies of nickel(II) Schiff base complexes derived from salicylaldehyde. Structural effects of bridge substituents on the stabilisation of the +3 oxidation state." **Polyhedron** v. 19(6): 655-664.2000
- [68] VILAS-BOAS, M. ; FREIRE, C. ; DE CASTRO, B.; HILLMAN, A. R. "Electrochemical characterization of a novel salen-type modified electrode." **Journal of Physical Chemistry B** v. 102(43): 8533-8540.1998
- [69] AFANAS'EV, B. N. ; POLOZHENTSEVA, Y. A.; TIMONOV, A. M. "A study of adsorption on carbon materials of nickel(II) complex with N,N'-ethylenebis(3-methoxy salicylideneimine) ligand." **Russian Journal of Applied Chemistry** v. 84(8): 1341-1346.2011
- [70] RODYAGINA, T. Y. ; GAMAN'KOV, P. V. ; DMITRIEVA, E. A. ; CHEPURNAYA, I. A. ; VASIL'EVA, S. V.; TIMONOV, A. M. "Structuring redox polymers poly[M(Schiff)] (M = Ni, Pd; Schiff = Schiff bases) on a molecular level: Methods and results of an investigation." **Russian Journal of Electrochemistry** v. 41(10): 1101-1110.2005
- [71] TCHEPOURNAYA, I. ; VASILIEVA, S. ; LOGVINOV, S. ; TIMONOV, A. ; AMADELLI, R.; BARTAK, D. "Electrochemical synthesis and characterization of redox polymer nanostructures." **Langmuir** v. 19(21): 9005-9012.2003
- [72] CHEPURNAYA, I. A. ; GAMAN'KOV, P. V. ; RODYAGINA, T. Y. ; VASIL'EVA, S. V.; TIMONOV, A. M. "Electropolymerization of palladium and nickel complexes with Schiff bases: The effect of structure of the source compounds." **Russian Journal of Electrochemistry** v. 39(3): 314-317.2003
- [73] GOLDSBY, K. A. "Symmetric and Unsymmetric Nickel(II) Schiff-Base Complexes - Metal-Localized Versus Ligand-Localized Oxidation." **Journal of Coordination Chemistry** v. 19(1-3): 83-90.1988
- [74] AUDEBERT, P. ; CAPDEVIELLE, P.; MAUMY, M. "Synthesis and Characteristics of New Redox Polymers Based on Copper Containing Units - Evidence for the Participation of Copper in the Electron-Transfer Mechanism." **New Journal of Chemistry** v. 15(4): 235-237.1991
- [75] AUDEBERT, P. ; CAPDEVIELLE, P.; MAUMY, M. "Description of New Redox and Conducting Polymers Based on Copper Containing Units - Emphasis on the Role of Copper in the Electron-Transfer Mechanism." **Synthetic Metals** v. 43(1-2): 3049-3052.1991
- [76] AUDEBERT, P. ; CAPDEVIELLE, P.; MAUMY, M. "Redox and Conducting Polymers Based on Salen-Type Metal Units - Electrochemical Study and Some Characteristics." **New Journal of Chemistry** v. 16(6): 697-703.1992
- [77] VILASBOAS, M. ; FREIRE, C. ; DECASTRO, B. ; CHRISTENSEN, P. A.; HILLMAN, A. R. "New insights into the structure and properties of electroactive polymer films derived from [Ni(salen)]." **Inorganic Chemistry** v. 36(22): 4919-4929.1997
- [78] GOLYAKOV, A. M. ; BORISOV, A. N. ; SHAGISULTANOVA, G. A.; SHPILEV, A. L. "Electrochemical Polymerization of N,N' -Bis(3-methoxysalicylidene)-1,3-propylenediamine." **Russian Journal of General Chemistry** v. 81(9): 1867-1872.2011

- [79] MARTIN, C. S. ; DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. "Development of an electrochemical sensor for determination of dissolved oxygen by nickel-salen polymeric film modified electrode." **Sensors and Actuators B-Chemical** v. 175: 111-117.2012
- [80] ZOLEZZI, S. ; DECINTI, A.; SPODINE, E. "Syntheses and characterization of copper(II) complexes with Schiff-base ligands derived from ethylenediamine, diphenylethylenediamine and nitro, bromo and methoxy salicylaldehyde." **Polyhedron** v. 18(6): 897-904.1999
- [81] NAEIMI, H.; MORADIAN, M. "Synthesis and characterization of nitro-Schiff bases derived from 5-nitro-salicylaldehyde and various diamines and their complexes of Co(II)." **Journal of Coordination Chemistry** v. 63(1): 156-162.2010
- [82] MAIORANA, S. ; BALDOLI, C. ; LICANDRO, E. ; CASIRAGHI, L. ; DE MAGISTRIS, E. ; PAIO, A. ; PROVERA, S.; SENEI, P. "New polymer-bound haloarene chromium dicarbonyl isocyanide complexes: a successful study validating their use in solid-phase chemistry." **Tetrahedron Letters** v. 41(37): 7271-7275.2000
- [83] AUBERT, P. H. ; AUDEBERT, P. ; ROCHE, M. ; CAPDEVIELLE, P. ; MAUMY, M.; RICART, G. "Synthesis and electrochemical investigations of bis(salen) complex precursors allowing the formation of a ladder-type polymer." **Chemistry of Materials** v. 13(6): 2223-2230.2001
- [84] LAYER, R. W. "Chemistry of Imines." **Chemical Reviews** v. 63(5): 489-&.1963
- [85] MARCH, J. Advanced organic chemistry : reactions, mechanisms, and structure. New York, Wiley 1992, p.
- [86] ARANHA, P. E. ; DOS SANTOS, M. P. ; ROMERA, S.; DOCKAL, E. R. "Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes." **Polyhedron** v. 26(7): 1373-1382.2007
- [87] PAVIA, D. L. Introduction to spectroscopy. Belmont, CA, Brooks/Cole, Cengage Learning 2009, p.
- [88] MISHRA, L. ; PRAJAPATI, R.; PANDEY, K. K. "Mixed-ligand Ru(II) complexes with 2,2'-bipyridine and tetradentate Schiff bases auxiliary ligands: Synthesis, physico-chemical study, DFT analysis, electrochemical and Na⁺ binding properties." **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v. 70(1): 79-85.2008
- [89] BOSNICH, B. "An Interpretation of Circular Dichroism and Electronic Spectra of Salicylaldehyde Complexes of Square-Coplanar Diamagnetic Nickel(2)." **Journal of the American Chemical Society** v. 90(3): 627-&.1968
- [90] SILVERSTEIN, R. M. ; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. Hoboken, NJ, John Wiley & Sons 2005, p.
- [91] SCHILDCROUT, S. M. ; SRIHARI, S.; MASNOVI, J. "Comparative Chemical-Ionization and Electron-Ionization Mass-Spectra of Salen Complexes with Metals of the First Transition Series." **Inorganic Chemistry** v. 34(16): 4117-4122.1995
- [92] LEUENBERGER, M. ; NYFELER, P. ; MORET, H. P. ; STURM, P. ; INDERMUHLE, A.; SCHWANDER, J. "CO₂ concentration measurements on air samples by mass spectrometry." **Rapid Communications in Mass Spectrometry** v. 14(16): 1552-1557.2000
- [93] LI, J. L. ; GAO, F. ; ZHANG, Y. K. ; HE, L. Z. ; HAN, G. M.; WANG, X. D. "Electropolymerization of Nickel Complexes with Schiff Bases: Effect of Sweep Rate on Anodic Polymerization." **Acta Physico-Chimica Sinica** v. 26(10): 2647-2652.2010
- [94] DAHM, C. E. ; PETERS, D. G.; SIMONET, J. "Electrochemical and spectroscopic characterization of anodically formed nickel salen polymer films on glassy carbon, platinum, and optically transparent tin oxide electrodes in acetonitrile containing

- tetramethylammonium tetrafluoroborate." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 410(2): 163-171.1996
- [95] TANG, H. Q. ; KITANI, A.; SHIOTANI, M. "Effects of anions on electrochemical formation and overoxidation of polyaniline." **Electrochimica Acta** v. 41(9): 1561-1567.1996
- [96] WANG, B. C. ; TANG, J. S.; WANG, F. S. "The Effect of Anions of Supporting Electrolyte on the Electrochemical Polymerization of Aniline and the Properties of Polyaniline." **Synthetic Metals** v. 13(4): 329-334.1986
- [97] BLONDER, R. ; KATZ, E. ; WILLNER, I. ; WRAY, V.; BUCKMANN, A. F. "Application of a nitrospiropyran-FAD-reconstituted glucose oxidase and charged electron mediators as optobioelectronic assemblies for the amperometric transduction of recorded optical signals: Control of the "on"- "off" direction of the photoswitch." **Journal of the American Chemical Society** v. 119(49): 11747-11757.1997
- [98] SEDENKOVA, I. ; TRCHOVA, M.; STEJSKAL, J. "Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water - FTIR and Raman spectroscopic studies." **Polymer Degradation and Stability** v. 93(12): 2147-2157.2008
- [99] SAWYER, D. T.; KOMAI, R. Y. "Electrochemistry of Phenazine at a Platinum-Electrode in Aprotic Solvents." **Analytical Chemistry** v. 44(4): 715-&.1972
- [100] PEVERARI, C. R.; CINCOTTO, F. H.; SHIMIZU, F. M. ; GIACOMETTI, J. A.; TEIXEIRA, M. F. S. "Investigação da formação de nanoestruturas do polisalophen de níquel(II) sobre superfície de ITO" **In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (34ª SBQ)** .2011
- [101] RIBEIRO, E. S. ; DIAS, S. L. P. ; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L. T. "Cobalt(II) porphyrin complex immobilized on the binary oxide SiO₂/Sb₂O₃: electrochemical properties and dissolved oxygen reduction study." **Electrochimica Acta** v. 49(5): 829-834.2004
- [102] CHOI, Y. K. ; PARK, J. K.; JEON, S. W. "Electrocatalytic reduction of dioxygen at carbon electrodes modified with Co(II)-Schiff base complexes in various pH solutions." **Electroanalysis** v. 11(2): 134-138.1999
- [103] CIRIC-MARJANOVIC, G. ; TRCHOVA, M. ; KONYUSHENKO, E. N. ; HOLLER, P.; STEISKAL, J. "Chemical oxidative polymerization of aminodiphenylamines." **Journal of Physical Chemistry B** v. 112(23): 6976-6987.2008
- [104] CIRIC-MARJANOVIC, G. ; TRCHOVA, M. ; MATEJKA, P. ; HOLLER, P. ; MARJANOVIC, B.; JURANIC, I. "Electrochemical oxidative polymerization of sodium 4-amino-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonate and structural characterization of polymeric products." **Reactive & Functional Polymers** v. 66(12): 1670-1683.2006
- [105] IZUTSU, K. O. Electrochemistry in nonaqueous solutions. Weinheim, Wiley-VCH 2009, p.
- [106] MYLLYNEN, S. ; WASBERG, M.; HAUKKA, M. "Influence of DMSO on the electroreductive Ru(bpy)(CO)(2)Cl-2 (bpy=2,2 '-bipyridine) polymer film formation." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 586(2): 217-224.2006
- [107] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical methods : fundamentals and applications. New York, Wiley 2001, p.
- [108] ORATA, D.; BUTTRY, D. A. "Determination of Ion Populations and Solvent Content as Functions of Redox State and Ph in Polyaniline." **Journal of the American Chemical Society** v. 109(12): 3574-3581.1987
- [109] DESILVESTRO, J. ; SCHEIFELE, W.; HAAS, O. "Insitu Determination of Gravimetric and Volumetric Charge-Densities of Battery Electrodes - Polyaniline in

- Aqueous and Nonaqueous Electrolytes." **Journal of the Electrochemical Society** v. 139(10): 2727-2736.1992
- [110] MIRAS, M. C. ; BARBERO, C. ; KOTZ, R.; HAAS, O. "Electrochemical Quartz-Crystal Microbalance Investigation of the Ion-Exchange Mechanism in the 1st Oxidation Step of Polyaniline in HClO₄." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 369(1-2): 193-197.1994
- [111] NUNZIANTE, P.; PISTOIA, G. "Factors Affecting the Growth of Thick Polyaniline Films by the Cyclic Voltammetry Technique." **Electrochimica Acta** v. 34(2): 223-228.1989
- [112] DUIC, L. ; MANDIC, Z.; KOVACICEK, F. "The Effect of Supporting Electrolyte on the Electrochemical Synthesis, Morphology, and Conductivity of Polyaniline." **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry** v. 32(1): 105-111.1994
- [113] CORDOVA, R. ; DELVALLE, M. A. ; ARRATIA, A. ; GOMEZ, H.; SCHREBLER, R. "Effect of Anions on the Nucleation and Growth-Mechanism of Polyaniline." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 377(1-2): 75-83.1994
- [114] GONG, J. L. ; GONG, F. C. ; ZENG, G. M. ; SHEN, G. L.; YU, R. Q. "A novel electrosynthesized polymer applied to molecular imprinting technology." **Talanta** v. 61(4): 447-453.2003
- [115] LIU, Y. T. ; DENG, J. ; XIAO, X. L. ; DING, L. ; YUAN, Y. L. ; LI, H. ; LI, X. T. ; YAN, X. N.; WANG, L. L. "Electrochemical sensor based on a poly(para-aminobenzoic acid) film modified glassy carbon electrode for the determination of melamine in milk." **Electrochimica Acta** v. 56(12): 4595-4602.2011
- [116] ARSOV, L. D. ; PLIETH, W.; KOSSMEHL, G. "Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline; influence of the potential on the degradation of polyaniline." **Journal of Solid State Electrochemistry** v. 2(5): 355-361.1998
- [117] LI, W. H. ; LI, X. Y.; YU, N. T. "Surface-enhanced hyper-Raman scattering and surface-enhanced Raman scattering studies of electroreduction of phenazine on silver electrode." **Chemical Physics Letters** v. 327(3-4): 153-161.2000
- [118] CIRI-MARJANOVIC, G. ; TRCHOVA, M.; STEJSKAL, J. "The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy." **Journal of Raman Spectroscopy** v. 39(10): 1375-1387.2008
- [119] LIN-VIEN, D. The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules. Boston, Academic Press 1991, p.
- [120] BENITO, D. ; GARCIA-JARENO, J. J. ; NAVARRO-LABOULAIS, J.; VICENTE, F. "Electrochemical behaviour of poly(neutral red) on an ITO electrode." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 446(1-2): 47-55.1998
- [121] BENITO, D. ; GABRIELLI, C. ; GARCIA-JARENO, J. J. ; KEDDAM, M. ; PERROT, H.; VICENTE, F. "Study by EQCM on the voltammetric electrogeneration of poly(neutral red). The effect of the pH and the nature of cations and anions on the electrochemistry of the films." **Electrochimica Acta** v. 48(27): 4039-4048.2003
- [122] LIMA, A. S. ; BOCCHI, N. ; GOMES, H. M.; TEIXEIRA, M. F. S. "An Electrochemical Sensor Based on Nanostructured Hollandite-type Manganese Oxide for Detection of Potassium Ions." **Sensors** v. 9(9): 6613-6625.2009
- [123] MARTINUSZ, K. ; CZIROK, E.; INZELT, G. "Studies of the Formation and Redox Transformation of Poly(O-Phenylenediamine) Films Using a Quartz-Crystal Microbalance." **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 379(1-2): 437-444.1994
- [124] GUPTA, K. C.; SUTAR, A. K. "Catalytic activity of polymer anchored N,N'-bis (o-hydroxy acetophenone) ethylene diamine Schiff base complexes of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) ions in oxidation of phenol." **Reactive & Functional Polymers** v. 68(1): 12-26.2008

- [125] KOCYIGIT, O. ; KURSUNLU, A. N.; GULER, E. "Complexation properties and synthesis of a novel Schiff base with triphenylene nucleus." **Journal of Hazardous Materials** v. 183(1-3): 334-340.2010
- [126] GLASER, T. ; HEIDEMELER, M. ; FROHLICH, R. ; HILDEBRANDT, P. ; BOTHE, E.; BILL, E. "Trinuclear nickel complexes with triplesalen ligands: Simultaneous occurrence of mixed valence and valence tautomerism in the oxidized species." **Inorganic Chemistry** v. 44(15): 5467-5482.2005
- [127] WHITEOAK, C. J. ; SALASSA, G.; KLEIJ, A. W. "Recent advances with pi-conjugated salen systems." **Chemical Society Reviews** v. 41(2): 622-631.2012
- [128] CURRELI, S. ; ESCUDERO-ADAN, E. C. ; BENET-BUCHHOLZ, J.; KLEIJ, A. W. "A modular approach towards nonsymmetrical bis(metallosalen) building blocks." **European Journal of Inorganic Chemistry** v. (18): 2863-2873.2008
- [129] CREUTZ, C. "Mixed-Valence Complexes of D5-D6 Metal Centers." **Progress in Inorganic Chemistry** v. 30: 1-73.1983
- [130] ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. "Electron transfer in inorganic mixed-valence systems." **Quimica Nova** v. 25(4): 624-638.2002
- [131] DAY, P. "Mixed-Valence Compounds." **Recherche** v. 12(120): 304-311.1981
- [132] BRAIMAN, M.; MATHIES, R. "Resonance Raman-Spectra of Bacteriorhodopsins Primary Photoproduct - Evidence for a Distorted 13-Cis Retinal Chromophore." **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences** v. 79(2): 403-407.1982
- [133] RODGER, C. ; SMITH, W. E. ; DENT, G.; EDMONDSON, M. "Surface-enhanced resonance-Raman scattering: An informative probe of surfaces." **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions** v. (5): 791-799.1996
- [134] PARISSI-POULOU, M.; PANDERI, I. "Determination of hyoscyne n-butyl-bromide, lidocaine hydrochloride, and paracetamol in injection forms using solid-phase extraction, high-performance liquid chromatography, and UV-Vis spectrophotometry." **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies** v. 22(7): 1055-1068.1999
- [135] STARER, F. "Use of Hyoscyne-N-Butylbromide (Buscopan)." **British Journal of Radiology** v. 50(595): 528-528.1977
- [136] KARALI, N. ; OZKIRIMLI, S.; GURSOY, A. "Simultaneous determination of medazepam and hyoscyne butylbromide in tablets by second-derivative ultraviolet spectrometry." **Farmaco** v. 53(1): 62-64.1998
- [137] GANJALI, M. R. ; MEMARI, Z. ; LARIJANI, B. ; FARIDBOD, F. ; RIAHI, S.; NOROUZI, P. "Symmetric and Asymmetric Hyoscyne Membrane Sensor for Determination of Hyoscyne Butyl Bromide in Pharmaceutical Formulation and Biological Fluids; A Computational Study." **Sensor Letters** v. 8(4): 545-553.2010
- [138] FARHADI, K.; KARIMPOUR, A. "Electrochemical behavior and determination of hyoscyne-N-butylbromide from pharmaceutical preparations." **Journal of the Chinese Chemical Society** v. 54(1): 165-172.2007
- [139] ISSOPOULOS, P. B.; PAVLOUZERVOU, E. "Application of Ion-Pair Complexes of Some Acid-Base Indicators in Pharmaceutical Analysis .1. Spectrophotometric Microdetermination of L-Hyoscyne Butyl Bromide by Its Ion-Pair Complex with Methyl-Orange." **Farmaco** v. 49(3): 205-210.1994
- [140] RABANES, H. R. ; GUIDOTE, A. M.; QUIRINO, J. P. "Capillary electrophoresis of natural products: Highlights of the last five years (2006-2010)." **Electrophoresis** v. 33(1): 180-195.2012
- [141] FAVRETO, W. A. J. ; PINTO, A. M. P. ; MANFIO, J. L. ; FIAMETTI, K. G. ; PERCIO, M. F.; DOS SANTOS, M. B. "Development and validation of a UPLC-ESI-

MS/MS method for the determination of N-butylscopolamine in human plasma: Application to a bioequivalence study." **Drug Testing and Analysis** v. 4(3-4): 215-221.2012

[142] LAU, O. W.; MOK, C. S. "High-performance liquid chromatographic determination of atropine and atropine-like alkaloids in pharmaceutical preparations with indirect conductometric detection." **Journal of Chromatography A** v. 766(1-2): 270-276.1997

[143] RICHTER, J. "[British Pharmacopeia, 8th issue, 1953]." **Pharmazie** v. 8(12): 1058-1069.1953

[144] "[Project of the new Brazilian Pharmacopeia]." **Rev Inst Adolfo Lutz** v. 14(1): 65-80.1954

[145] ABRAMOVIC, B. F. ; HORVATH, K. S.; GAAL, F. F. "Microcomputer-Aided Titrimetric Determination of Bromine-Containing Active Ingredients in Some Drug Formulations." **Analyst** v. 118(7): 899-903.1993

[146] EL-SAHARTY, Y. S. ; METWALY, F. H. ; REFAAT, M.; EL-KHATEEB, S. Z. "Development of membrane electrodes for the selective determination of hyoscine butylbromide." **Talanta** v. 72(2): 675-681.2007

[147] MARCOLINO, L. H. ; BONIFACIO, V. G. ; FATIBELLO-FILHO, O.; TEIXEIRA, M. F. S. "Flow injection turbidimetric determination of dipyrone using a solid-phase reactor containing silver chloride immobilized in a polyester resin." **Quimica Nova** v. 28(5): 783-787.2005

[148] MARCUS, Y. "Ionic-Radii in Aqueous-Solutions." **Chemical Reviews** v. 88(8): 1475-1498.1988

[149] NIGHTINGALE, E. R. "Phenomenological Theory of Ion Solvation - Effective Radii of Hydrated Ions." **Journal of Physical Chemistry** v. 63(9): 1381-1387.1959

[150] SMITH, D. W. "Ionic Hydration Enthalpies." **Journal of Chemical Education** v. 54(9): 540-542.1977

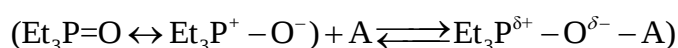
Anexo I

Propriedade Química dos Solventes Não Aquosos

Exemplos da escala de basicidade dos solventes foram propostos na literatura, os mais utilizados se baseiam nos estudos realizados por Gutmann *et al.*, sendo denominados de número doador e aceptor de Gutmann. O número doador do solvente (DN) [97], que atua como uma base de Lewis, é determinado calorimetricamente como um valor negativo da mudança de entalpia padrão ($-\Delta H^\circ$ em kcal mol⁻¹) para a formação de aduto 1:1 (Equação AI-1) entre o solvente D e perclorato de antimônio (SbCl₅), ambos diluídos em 1,2 dicloroetano (DCE considerado $-\Delta H^\circ = 0$ kcal mol⁻¹) a 25 °C.



O número aceptor (AN) [97] do solvente (A), que atua como um ácido de Lewis, é determinado pela medida da mudança química do óxido trietilfosfina (Et₃P=O, forte base de Lewis) por RMN-P³¹ ($\Delta\delta$, PPM), através da relação:



As propriedades do Et₃P=O frente aos solventes hexano [$\Delta\delta(\text{hexano})$] e DCE contendo SbCl₅ [$\Delta\delta(\text{SbCl}_5 \text{ em DCE})$] por RMN-P³¹ também são analisadas, onde os valores de AN são obtidos por:

$$\text{AN} = 100 \cdot \frac{\Delta\delta(\text{A}) - \Delta\delta(\text{Hexano})}{\Delta\delta(\text{SbCl}_5 \text{ em DCE}) - \Delta\delta(\text{Hexano})} = 2,348[\Delta\delta(\text{A}) - \Delta\delta(\text{Hexano})]$$

Anexo II

Teste do Solvente na Etapa de Eletropolimerização do $\text{NH}_2\text{-salen}$

Parâmetros da Etapa de Eletropolimerização:

- Eletrodo de Platina
- 25 ciclos de potenciais
- Solvente: ACN, DMA, DMF, DMSO, THF
- 10% H_2SO_4 (V/V)
- 1 mmol L^{-1} do monômero
- 1 hora de N_2
- Intervalo de potencial variável
- 100 mV s^{-1}
- Observações: Solução trabalho preparada na hora.

Parâmetros da Caracterização em Solução Aquosa:

- Eletrodo de Platina modificado
- $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{pH} = 2,0$
- Intervalo de potencial variável
- 5 mV s^{-1}

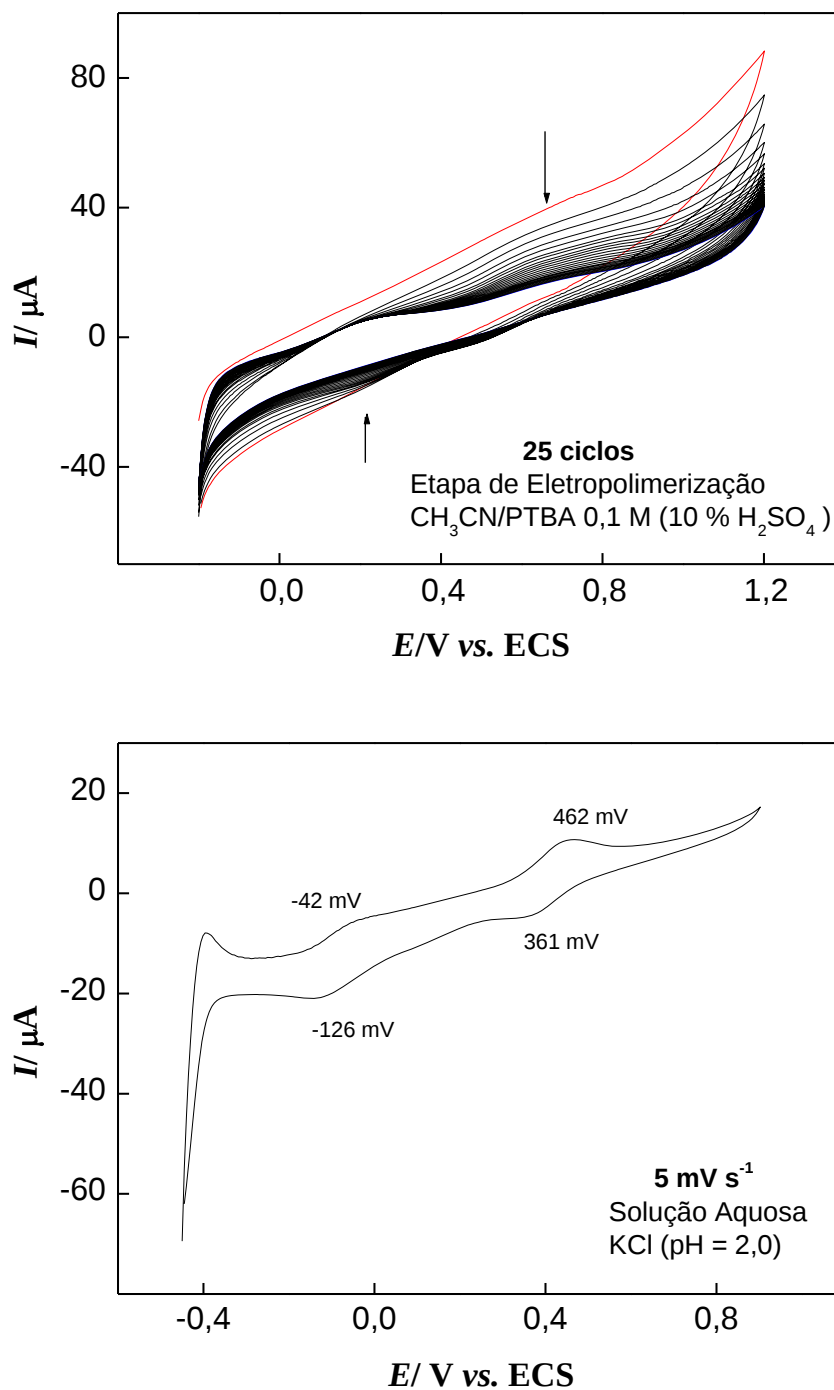


Figura AII-1 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em ACN contendo 10% H_2SO_4 (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,3 V a 1,2 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em ACN/10% H_2SO_4 . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

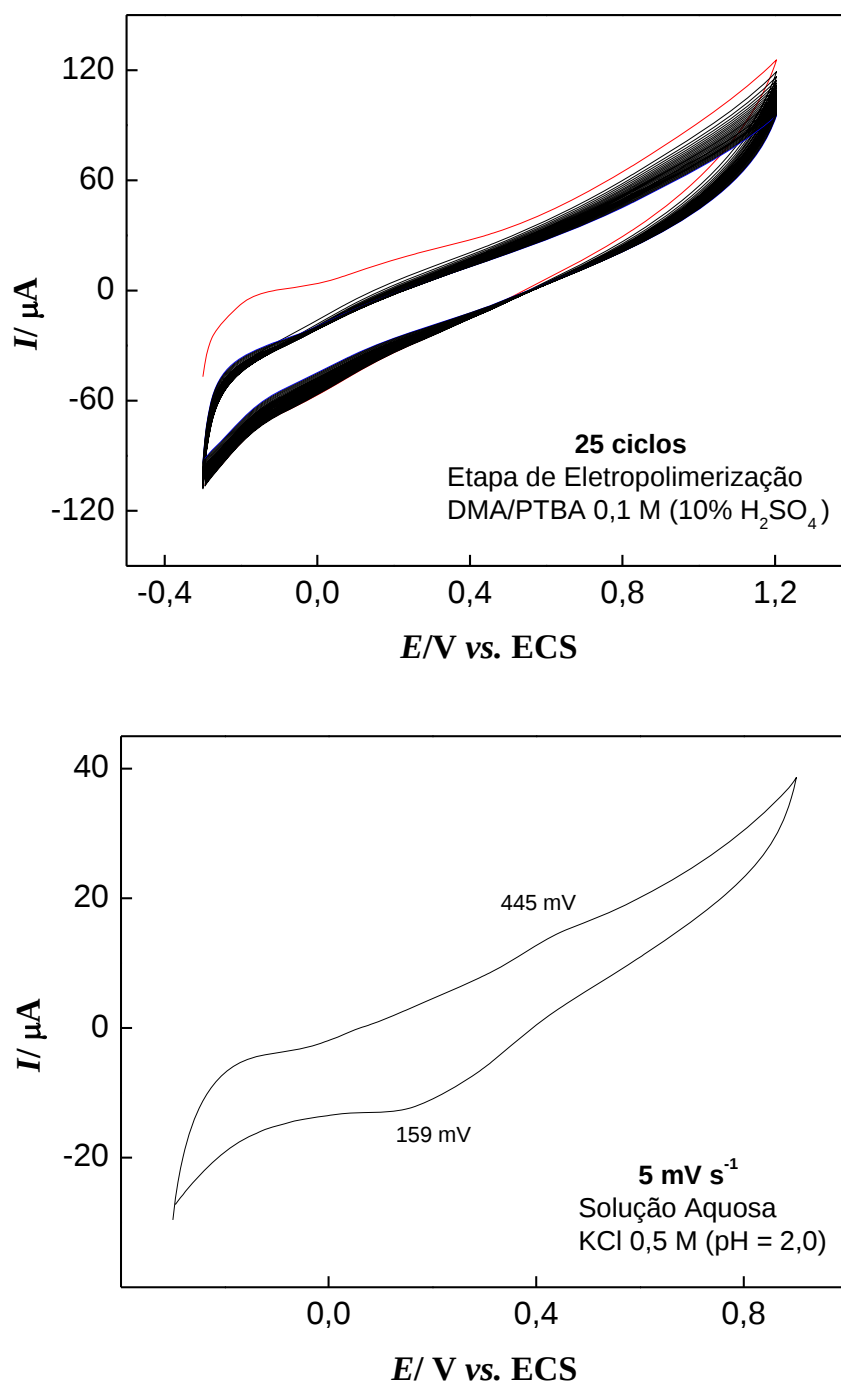


Figura AII-2 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L⁻¹ monômero (NH₂)₂-salen dissolvidos em DMA contendo 10% H₂SO₄ (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,35 V a 1,2 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMA/10% H₂SO₄. Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

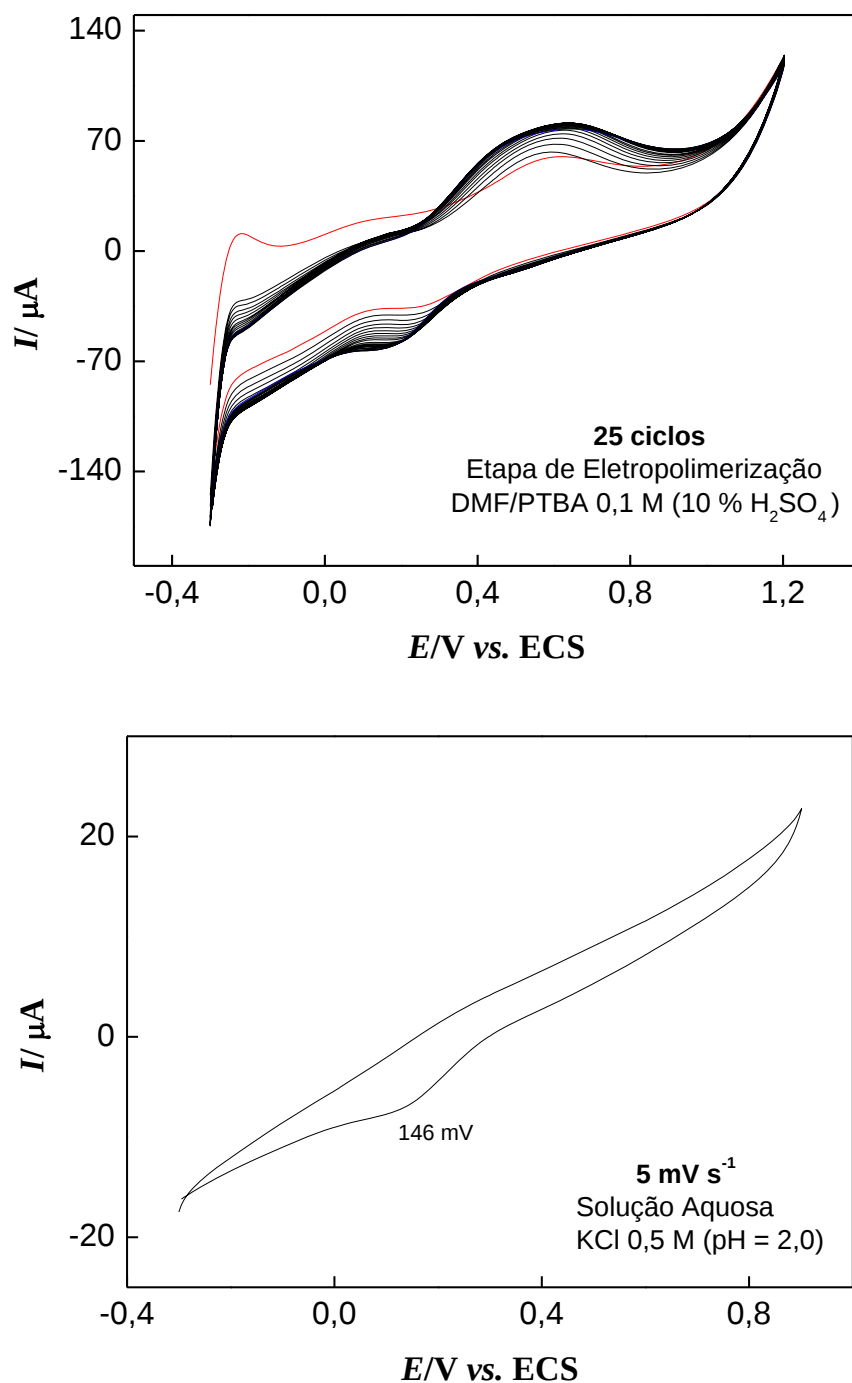


Figura AII-3 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L⁻¹ monômero (NH₂)₂-salen dissolvidos em DMF contendo 10% H₂SO₄ (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,35 V a 1,2 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMF/10% H₂SO₄. Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

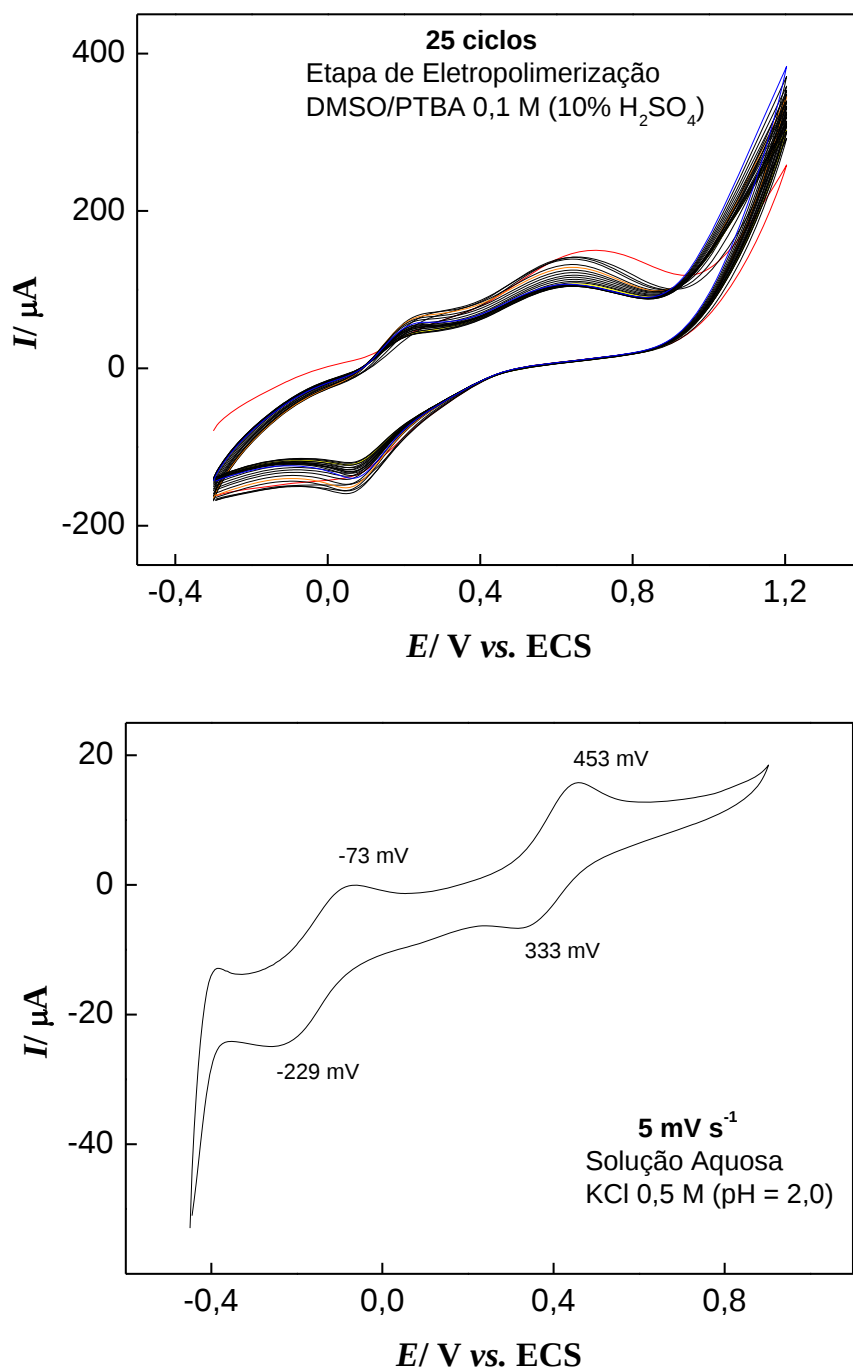


Figura AII-4 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em DMSO contendo 10% H_2SO_4 (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,3 V a 1,0 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMSO/10% H_2SO_4 . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

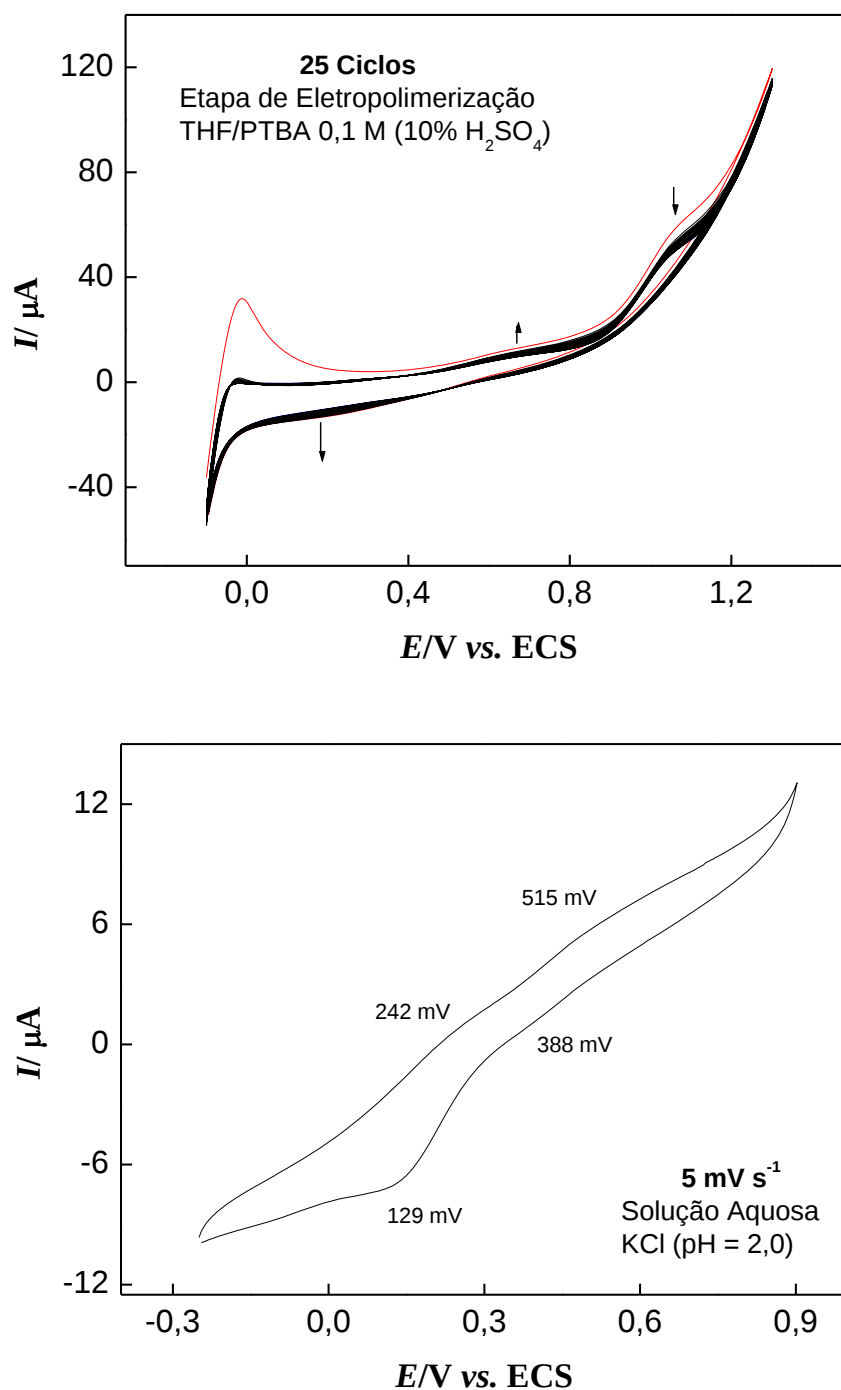


Figura AII-5 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em THF contendo 10% H_2SO_4 (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,1 V a 1,3 V vs. ECS. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em THF/10% H_2SO_4 . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,45 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Anexo III

Teste da Concentração do Monômero NH₂-salen na Etapa de Eletropolimerização

Parâmetros da Etapa de Eletropolimerização:

- Eletrodo de Platina
- 25 ciclos de potenciais
- Solvente: ACN e DMSO.
- 5% HCl para ACN e 10% H₂SO₄ para DMSO
- 0,1 mmol L⁻¹ a 1,0 mmol L⁻¹ do monômero
- 1 hora de N₂
- Intervalo de potencial variável
- 100 mV s⁻¹
- Observações: Solução trabalho preparada na hora.

Parâmetros da Caracterização em Solução Aquosa:

- Eletrodo de Platina modificado
- KCl 0,5 mol L⁻¹
- pH = 2,0
- Intervalo de potencial variável
- 5 mV s⁻¹

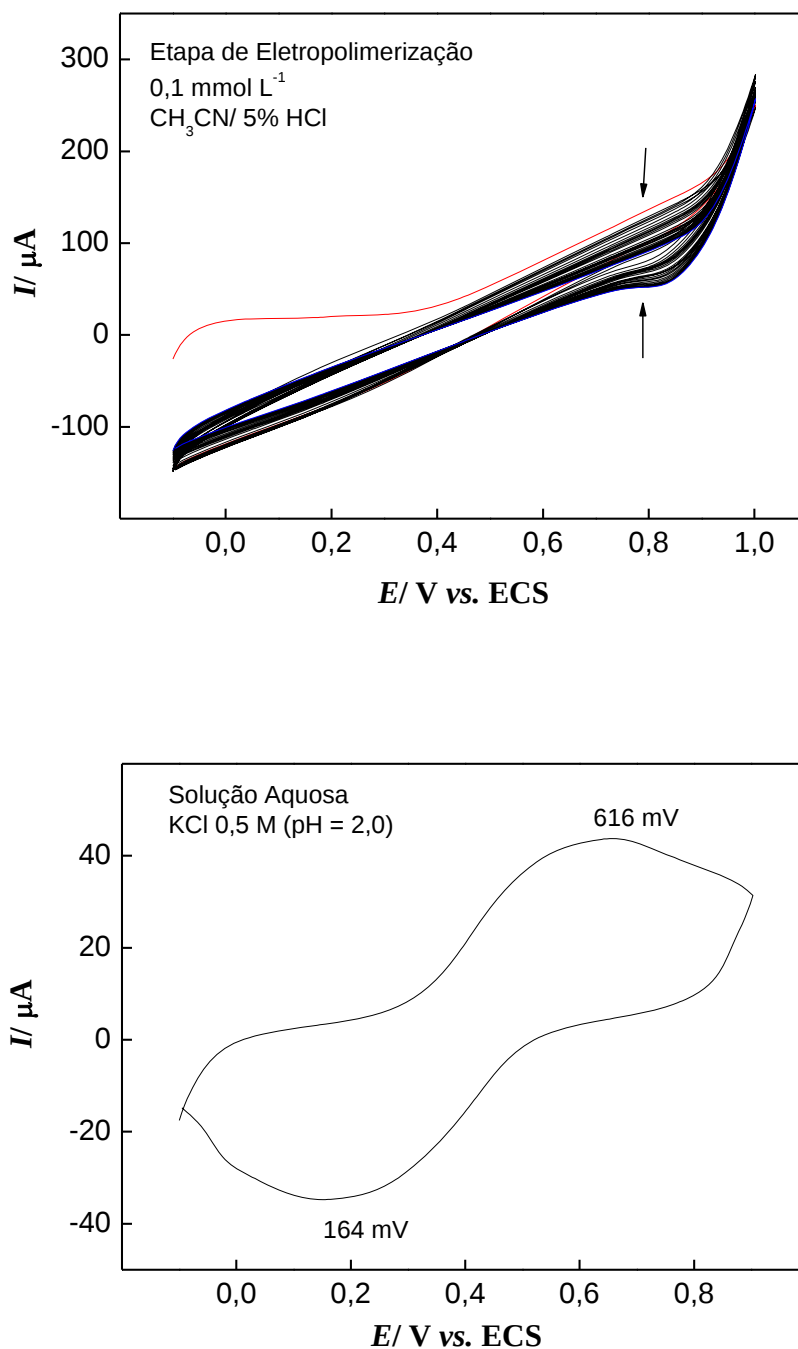


Figura AIII-1 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em ACN contendo 5% HCl (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,2 V a 1,0 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em ACN/5% HCl. Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,10 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

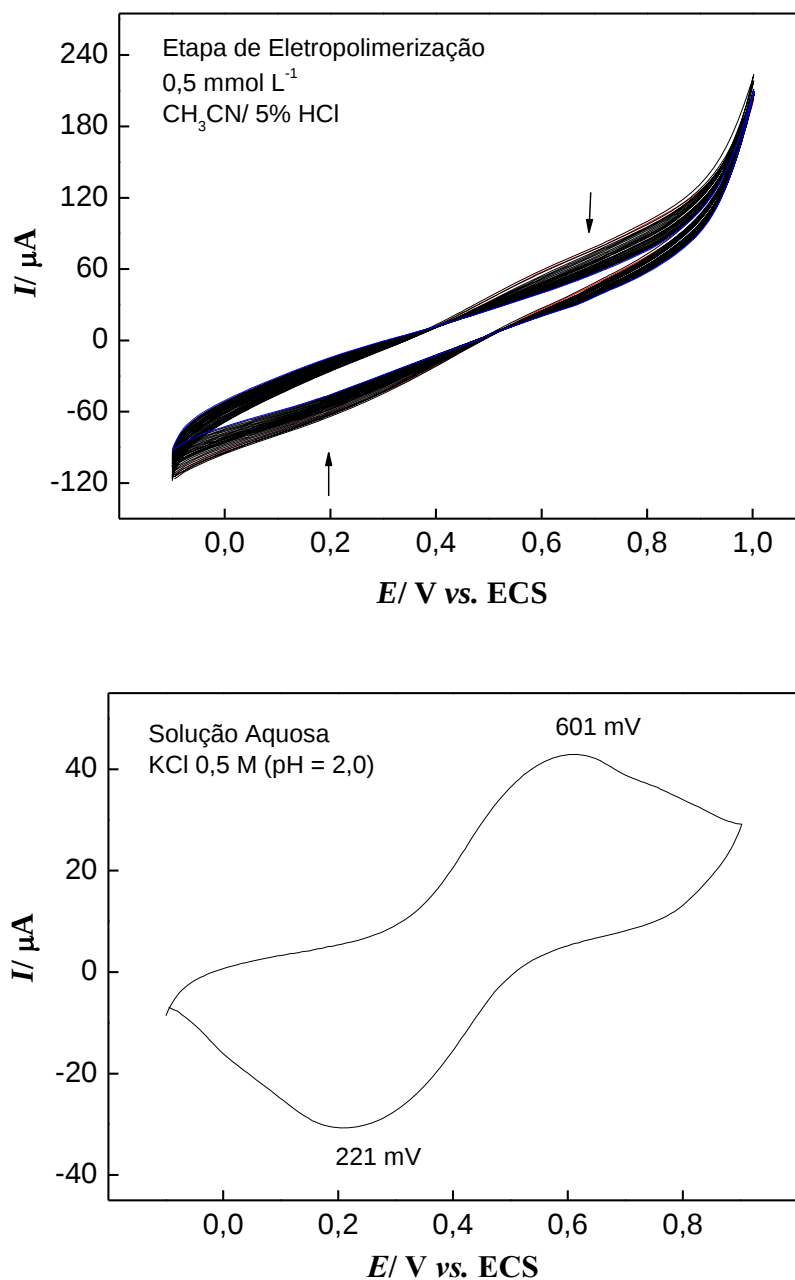


Figura AIII-2 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de 0,5 mmol L⁻¹ monômero (NH₂)₂-salen dissolvidos em ACN contendo 5% HCl (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,2 V a 1,0 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em ACN/5% HCl. Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,10 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

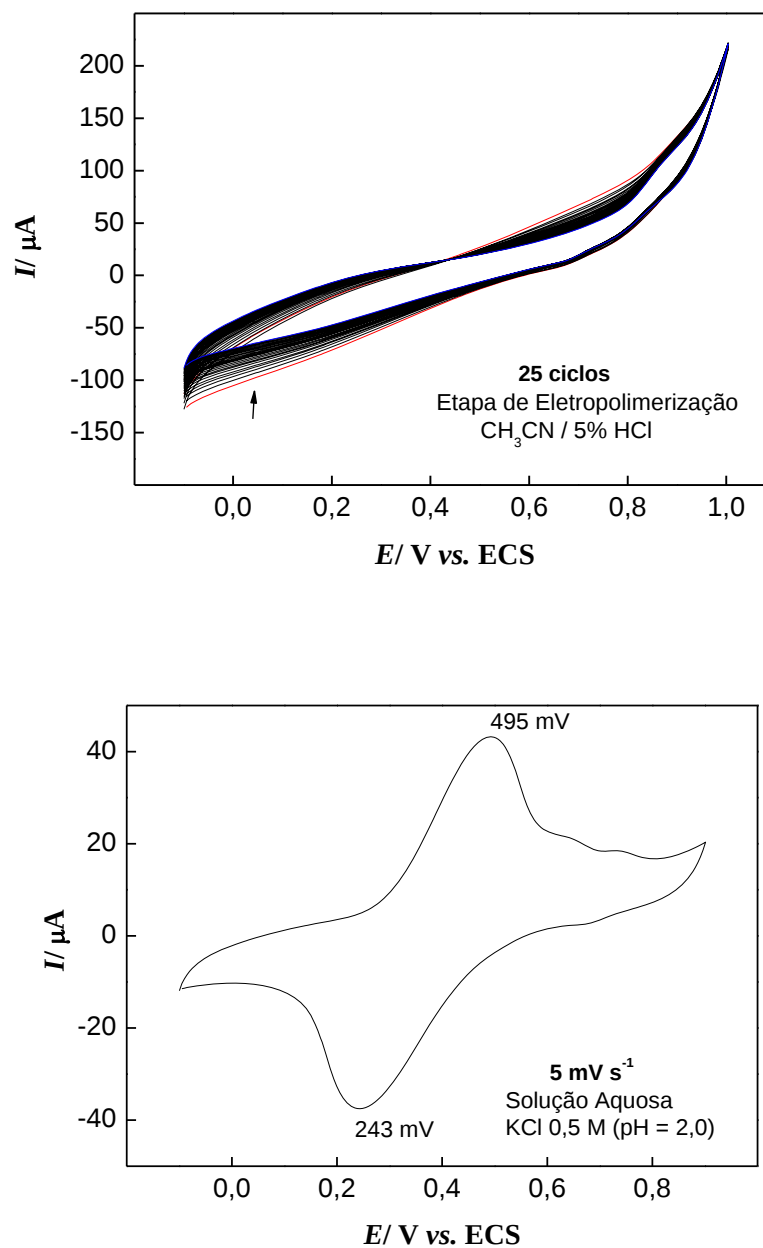


Figura AIII-3 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em ACN contendo 5% HCl (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V vs. ECS}$. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em ACN/5% HCl. Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de $-0,10 \text{ V}$ a $0,90 \text{ V vs. ECS}$ utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

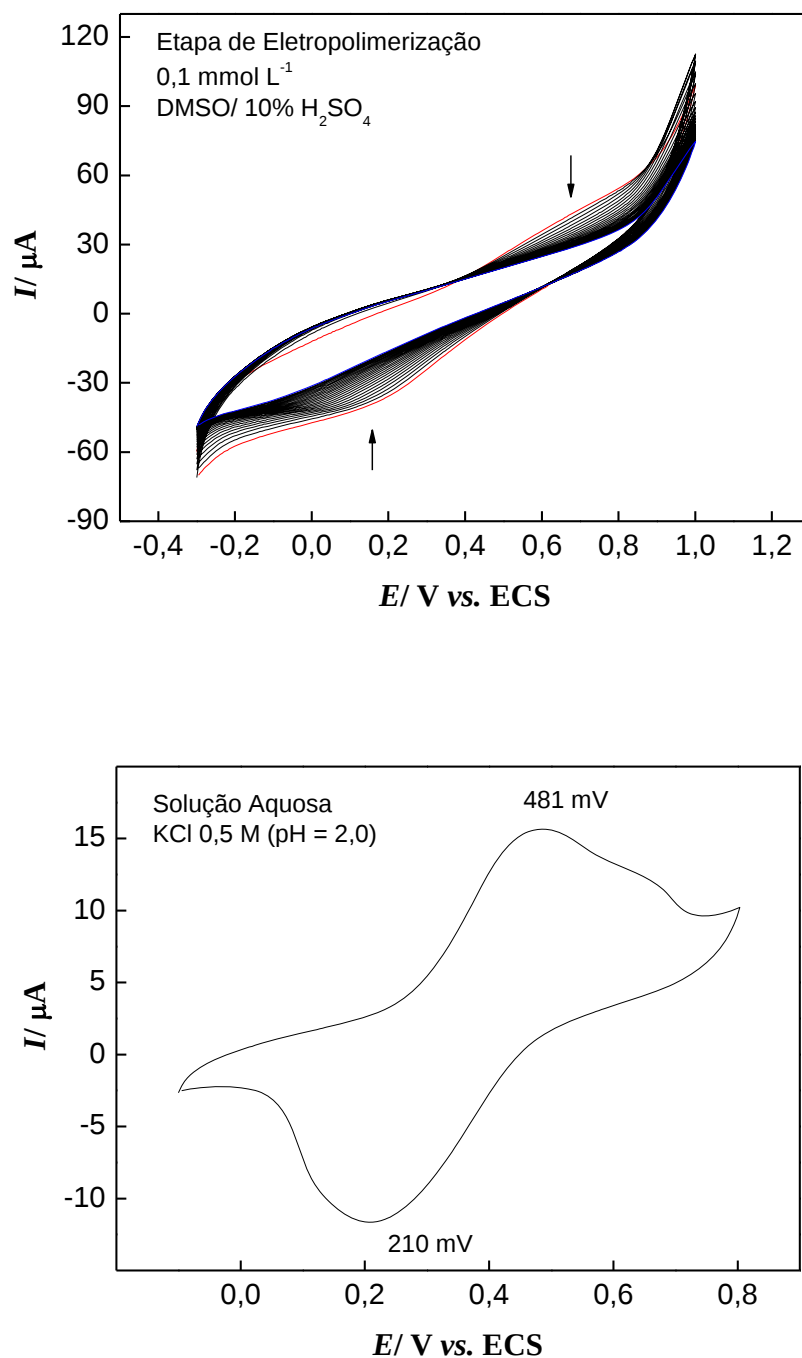


Figura AIII-4 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em DMSO contendo $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V vs. ECS}$. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH } 2,0$) para o eletrodo modificado em $\text{DMSO}/10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$. Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de $-0,10 \text{ V}$ a $0,90 \text{ V vs. ECS}$ utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

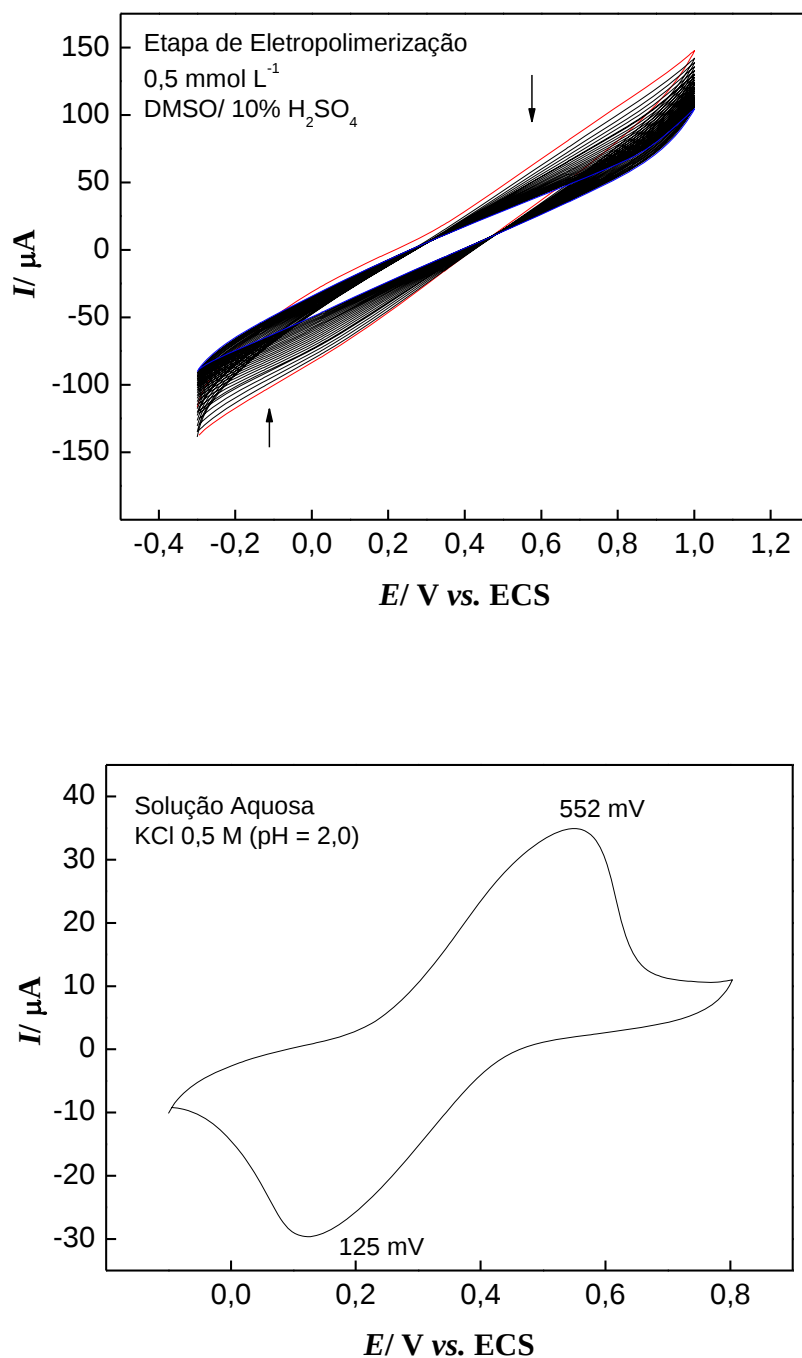


Figura AIII-5 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em DMSO contendo 10% H_2SO_4 (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,2 V a 1,0 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH } 2,0$) para o eletrodo modificado em DMSO/10% H_2SO_4 . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,10 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

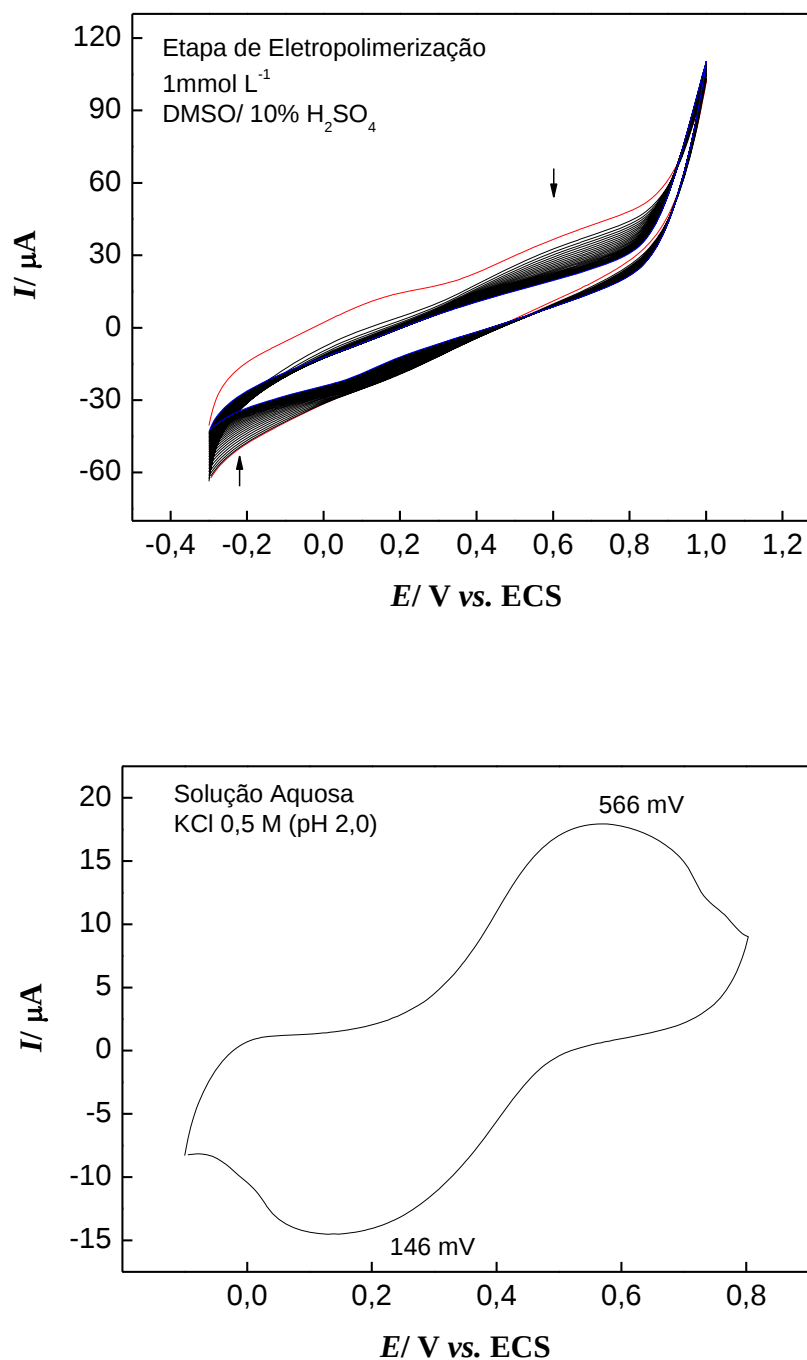


Figura AIII-6 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $(\text{NH}_2)_2\text{-salen}$ dissolvidos em DMSO contendo 10% H_2SO_4 (v/v). Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de -0,2 V a 1,0 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,5 mol L^{-1} (pH 2,0) para o eletrodo modificado em DMSO/10% H_2SO_4 . Análises voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial de -0,10 V a 0,90 V vs. ECS utilizando velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Anexo IV

Valores de Raio Iônico, Raio Hidratado e Entalpia de Hidratação

Tabela 1-AIII – Valores de raio iônico dos íons em solução e calculados pela teoria de *Pauling* [148; 149; 150].

Íon	Raio iônico (nm)	Raio cristalino de <i>Pauling</i> (nm)	Raio hidratado (nm)	Entalpia de hidratação (ΔH / kJ mol ⁻¹)
Li ⁺	0,071±0,007	0,074	0,382	519
Na ⁺	0,097±0,006	0,102	0,358	409
K ⁺	0,141±0,008	0,138	0,331	322
Mg ²⁺	0,070±0,004	0,072	0,428	1921
Ca ²⁺	0,103±0,005	0,100	0,412	1577
Ba ²⁺	-	0,268	0,404	1305
Sr ²⁺	0,125	0,125	0,412	1443
Ni ²⁺	0,067±0,001	0,069	0,404	2105
F ⁻	0,124±0,003	0,133	0,352	515
Cl ⁻	0,180±0,007	0,181	0,332	381
Br ⁻	0,198±0,005	0,196	0,330	347
I ⁻	0,225±0,004	0,220	0,331	305
NO ₃ ⁻	0,177±0,002	0,179	0,335	314
ClO ₄ ⁻	0,241	0,240	0,338	229
SO ₄ ²⁻	0,242±0,007	0,230	0,379	1059

Anexo V

Teste do Número de Ciclos na Etapa de Eletropolimerização do Ni₂(Bisalphen)

Parâmetros da Etapa de Eletropolimerização:

- Eletrodo de Platina
- 3 a 50 ciclos de potenciais
- Solvente: THF
- Eletrólito Suporte: 0,1 mol L⁻¹ PTBA
- 1 mmol L⁻¹ do monômero
- 1 hora de N₂
- Intervalo de potencial: 0 a 1,4 V vs. ECS
- 50 mV s⁻¹
- Observações: O material apresenta alta adsorção em recipientes com porosidade. Dessa forma, as vidrarias utilizadas devem ser lavadas com THF e posteriormente com detergente e água corrente em abundância.

Parâmetros da Caracterização em Solução Aquosa:

- Voltametria Cíclica
- Pulso diferencial (50 mV)
- Eletrodo de Platina modificado
- KCl 0,5 mol L⁻¹
- pH = 5,2
- -0.8 a 0.8 V vs. ECS
- 25 mV s⁻¹

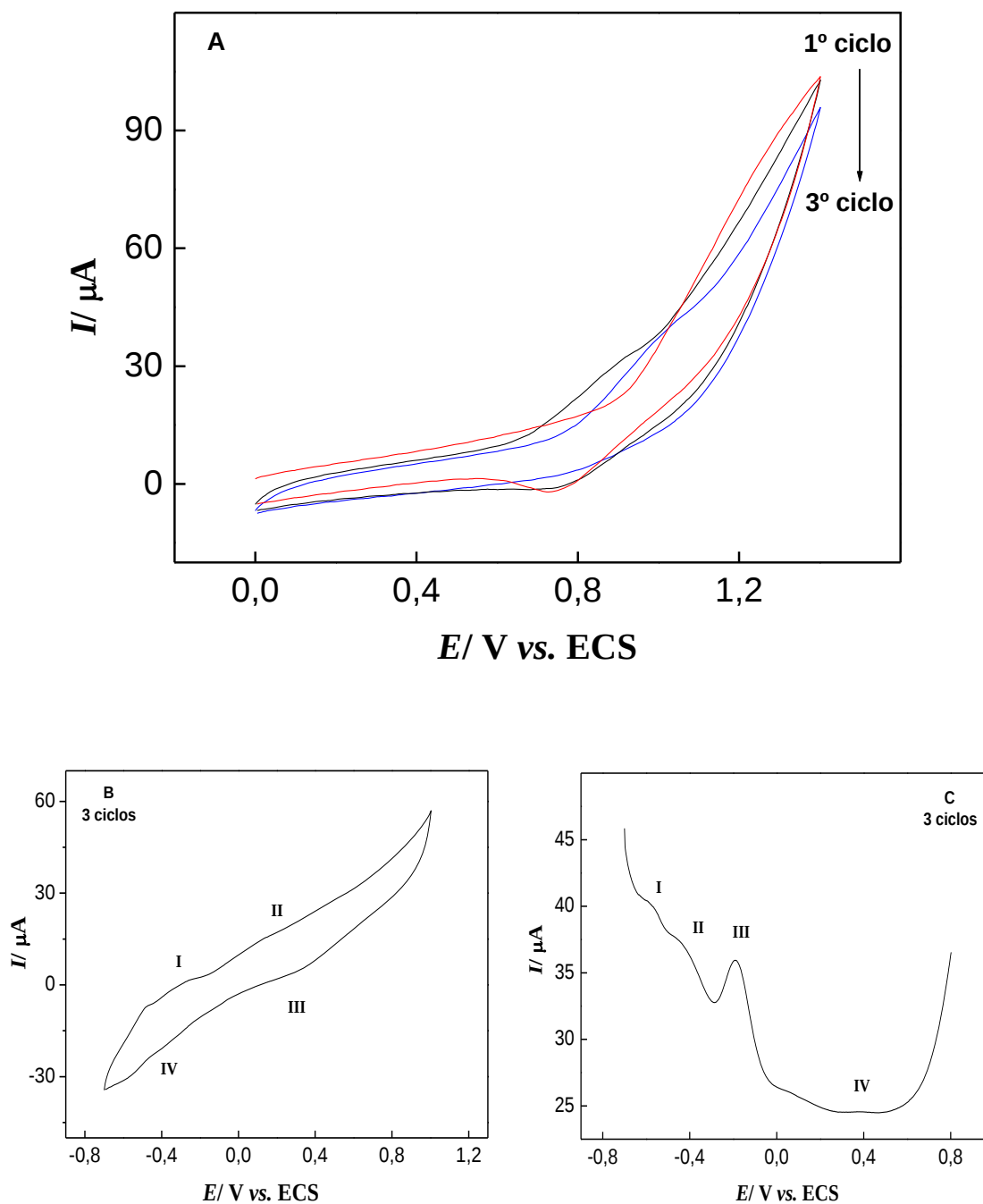


Figura AV-1 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 3 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

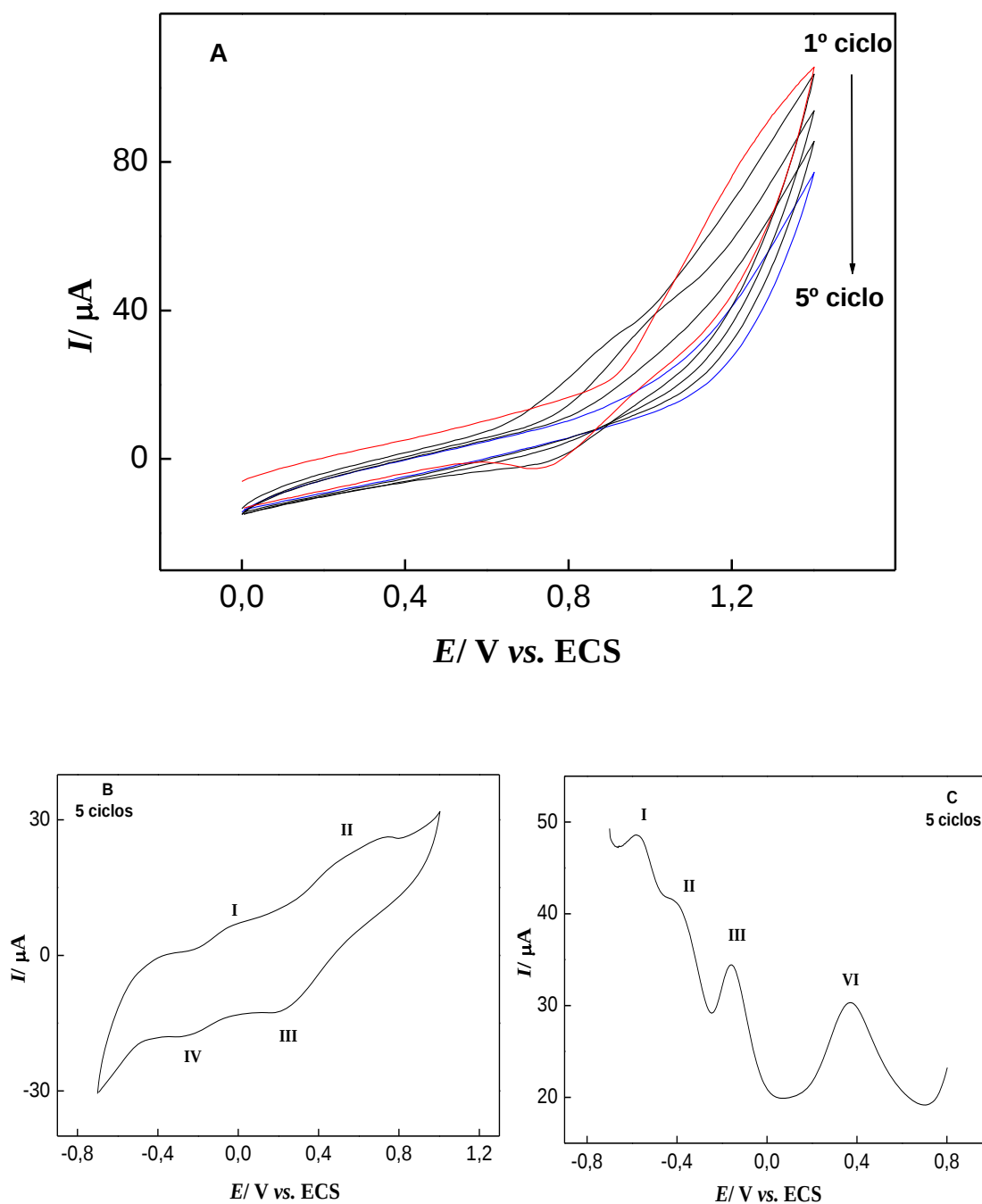


Figura AV-2 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de 1,0 mmol L⁻¹ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo 0,1 mol L⁻¹ de PTBA. Aplicando 5 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/0,1 mol L⁻¹ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

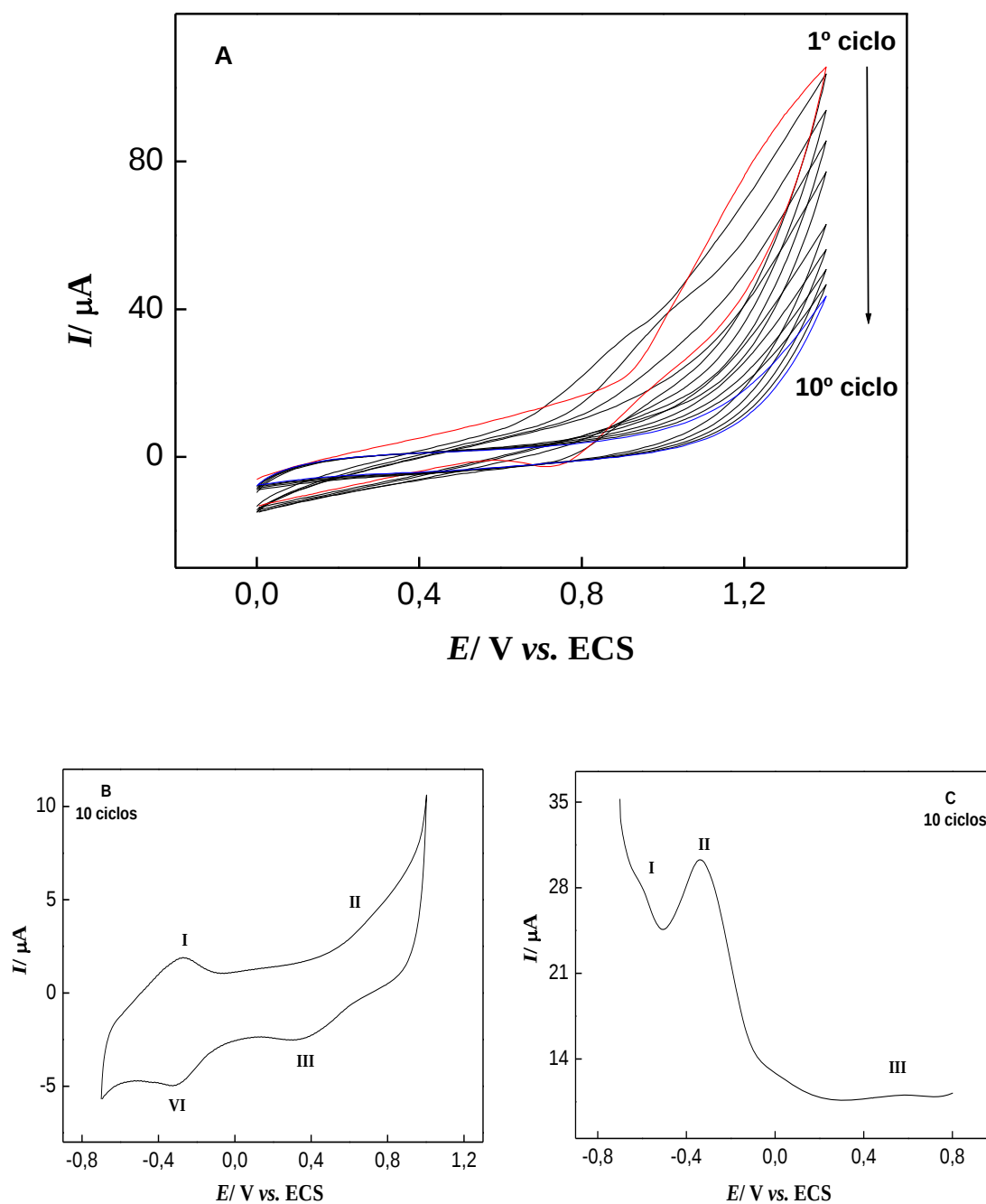


Figura AV-3 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 10 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

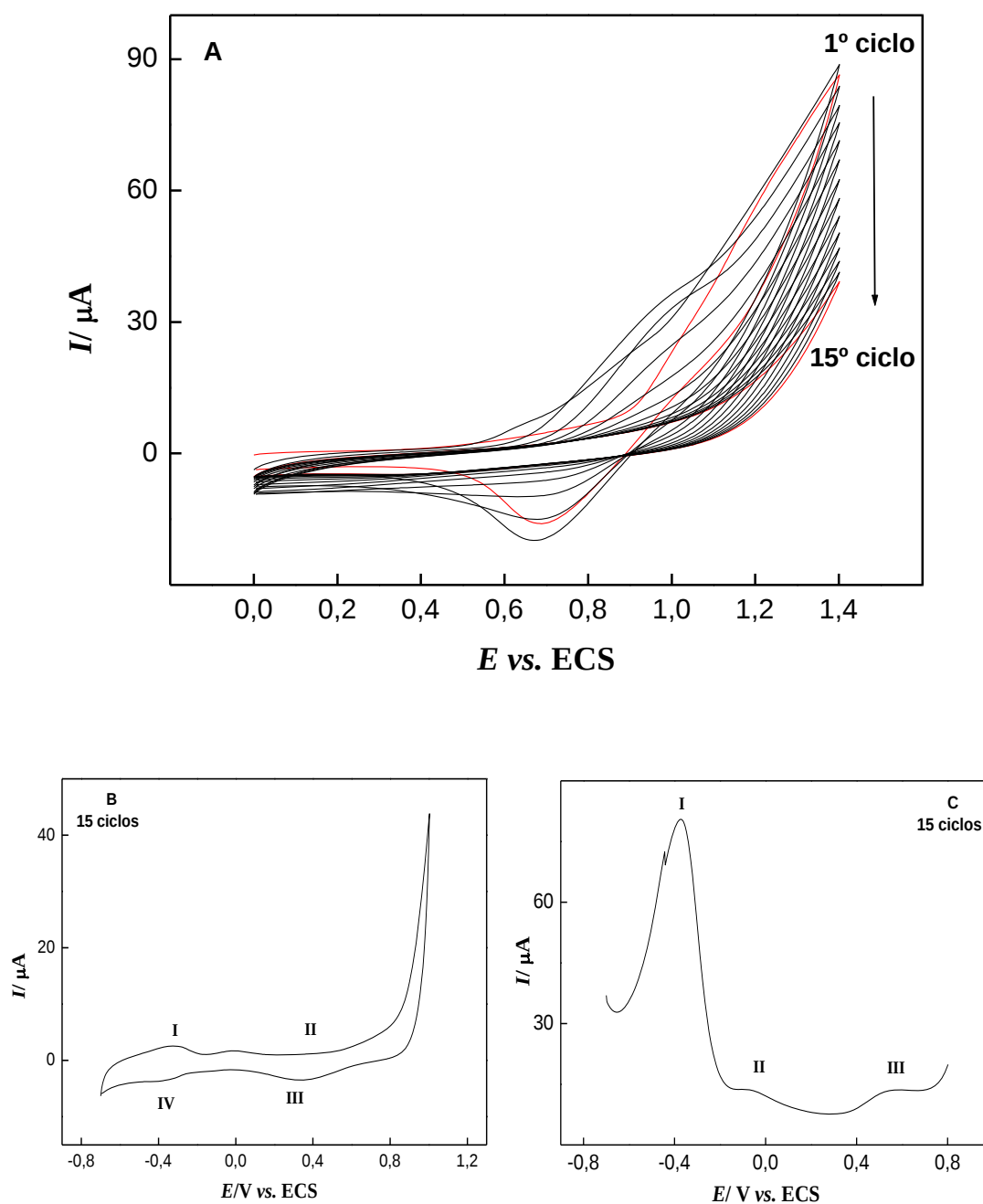


Figura AV-4 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

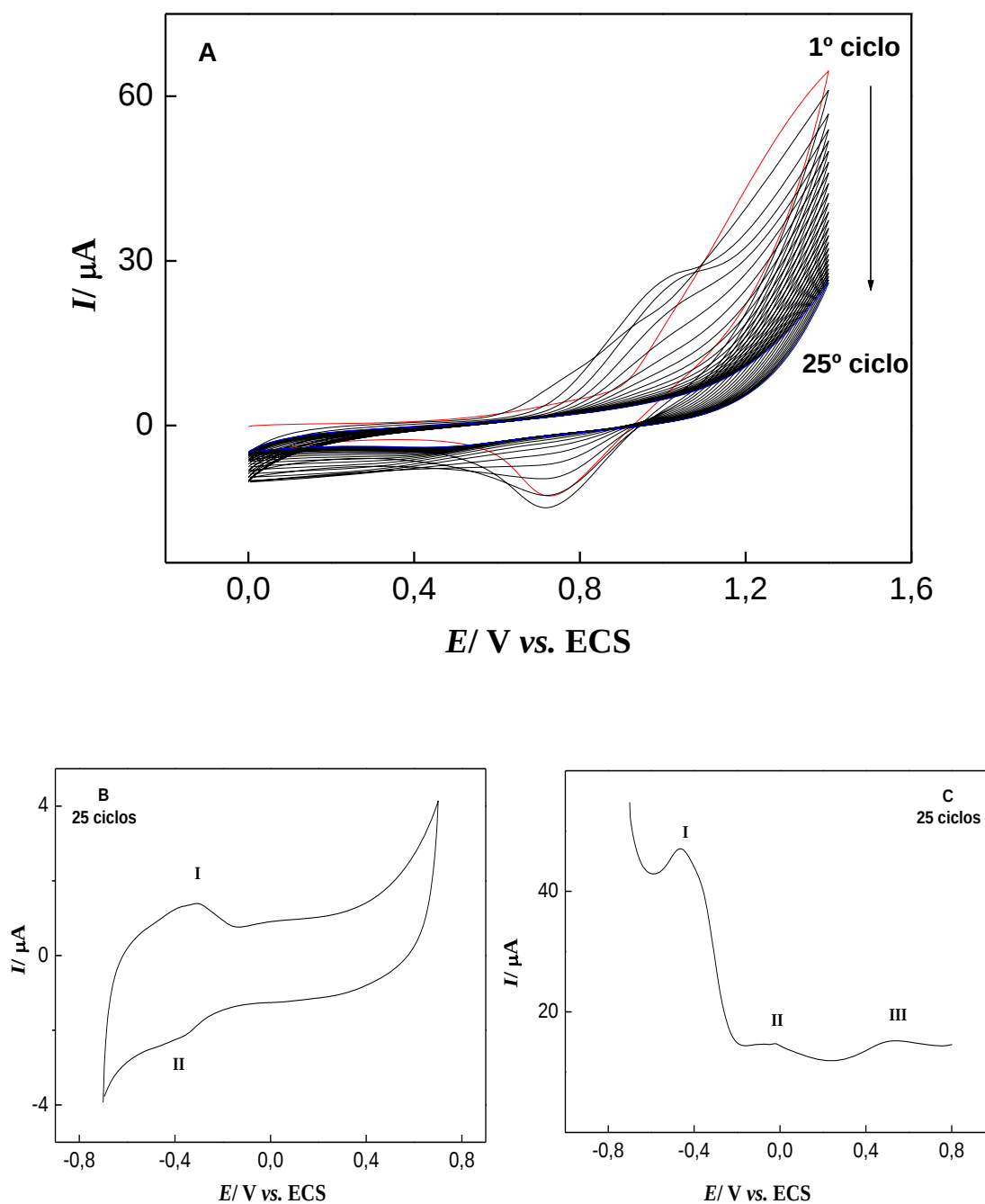


Figura AV-5 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 25 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

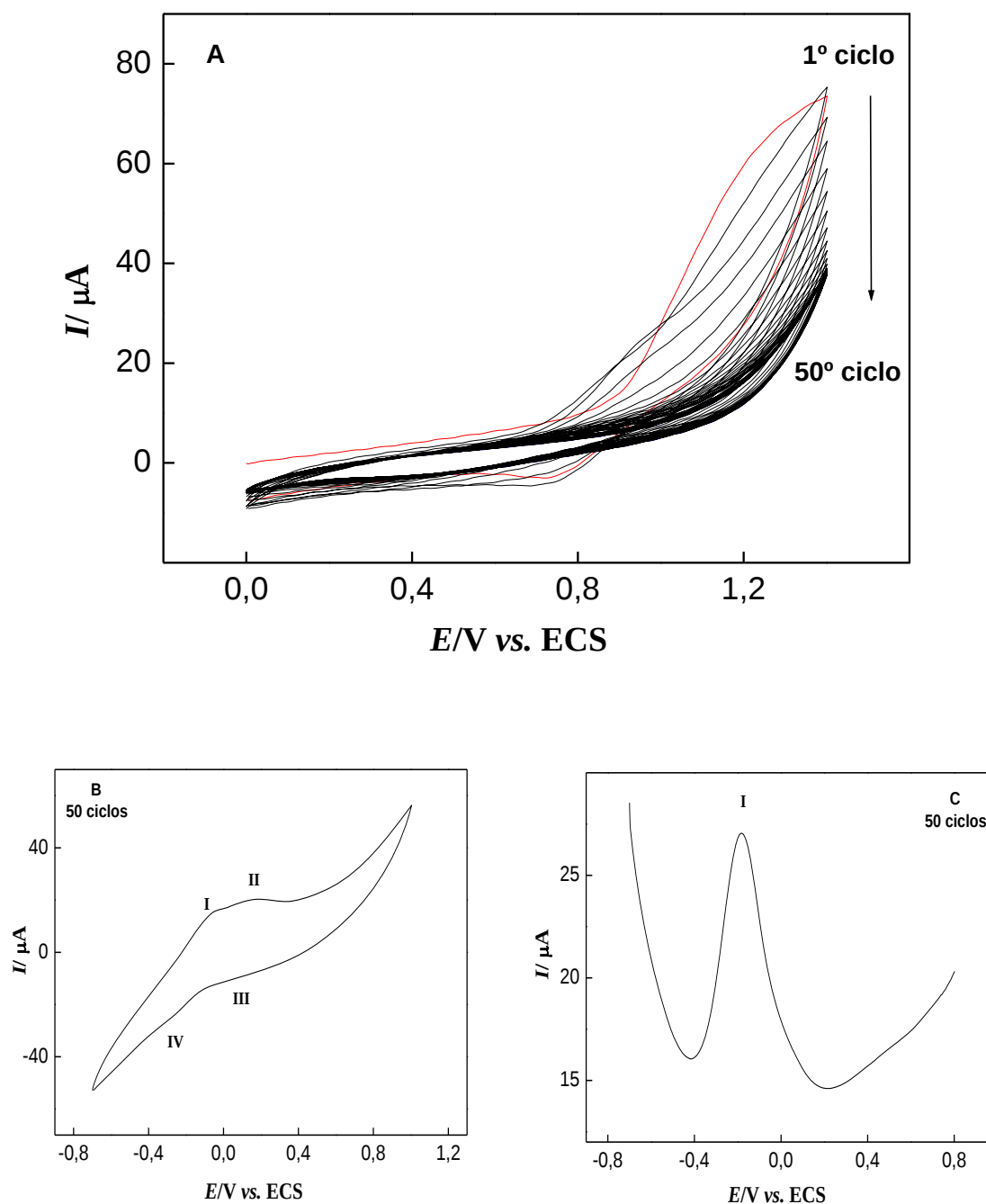
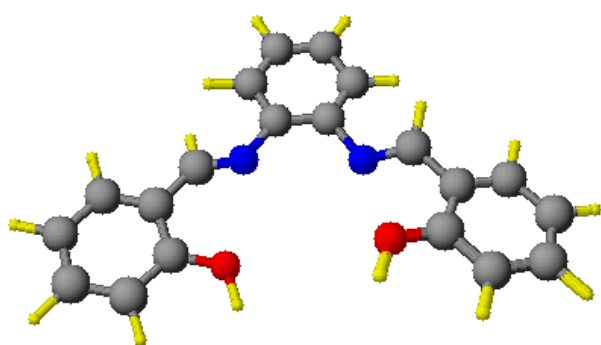
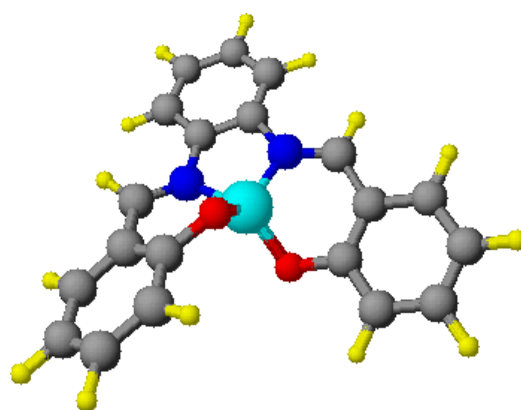
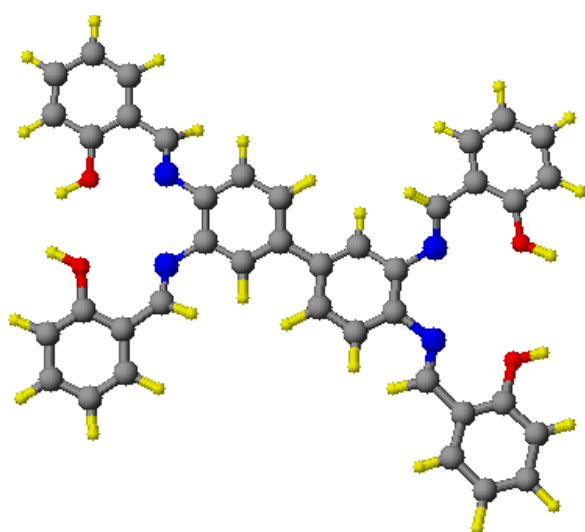
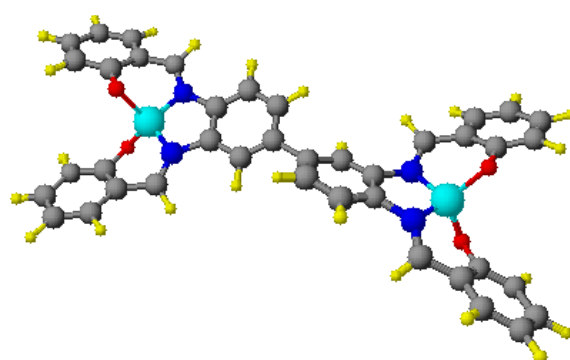


Figura AV-6 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 50 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

Anexo VI

Representação estrutural de complexos Metal-Schiff*Salphen**Ni(salphen)**Bisalphen**Ni₂(Bisalphen)*

Amarelo = H; Cinza = C, Azul = N; Vermelho = O, Ciano = Ni

Anexo VII

Teste da Velocidade de Varredura na Etapa de Eletropolimerização do Ni₂(Bisalphen)

Parâmetros da Etapa de Eletropolimerização:

- Eletrodo de Platina
- 15 ciclos de potenciais
- Solvente: THF
- Eletrólito Suporte: 0,1 mol L⁻¹ PTBA
- 1 mmol L⁻¹ do monômero
- 1 hora de N₂
- Intervalo de potencial: 0 a 1,4 V vs. ECS
- 5, 10, 15, 25, 50, 75 e 100 mV s⁻¹
- Observações: O material apresenta alta adsorção em recipientes com porosidade. Dessa forma, as vidrarias utilizadas devem ser lavadas com THF e posteriormente com detergente e água corrente em abundância.

Parâmetros da Caracterização em Solução Aquosa:

- Voltametria Cíclica
- Pulso diferencial (50 mV)
- Eletrodo de Platina modificado
- KCl 0,5 mol L⁻¹
- pH = 5,2
- -0.8 a 0.8 V vs. ECS
- 25 mV s⁻¹

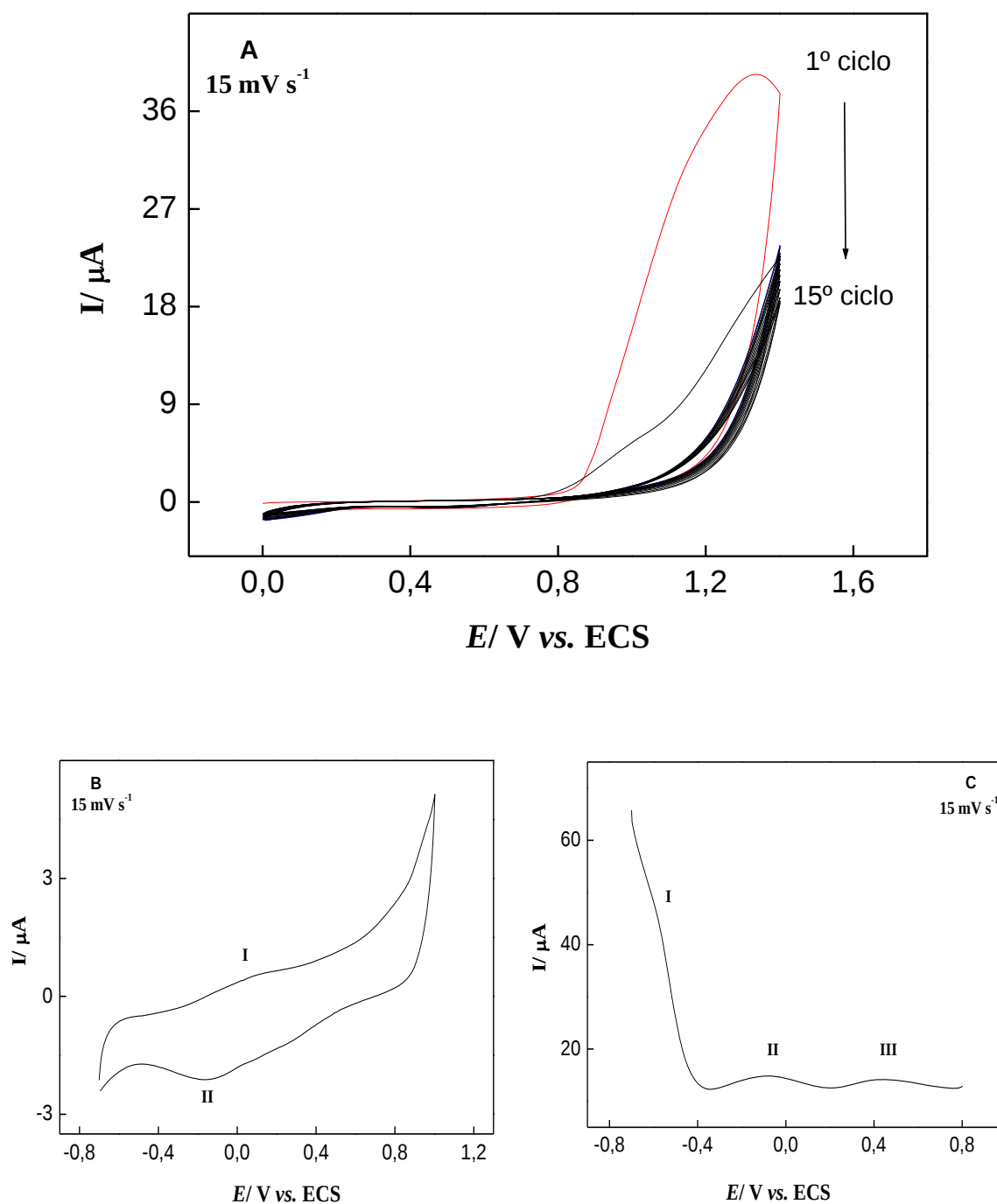


Figura AVII-1 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a $1,4 \text{ V vs. ECS}$. $v = 15 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

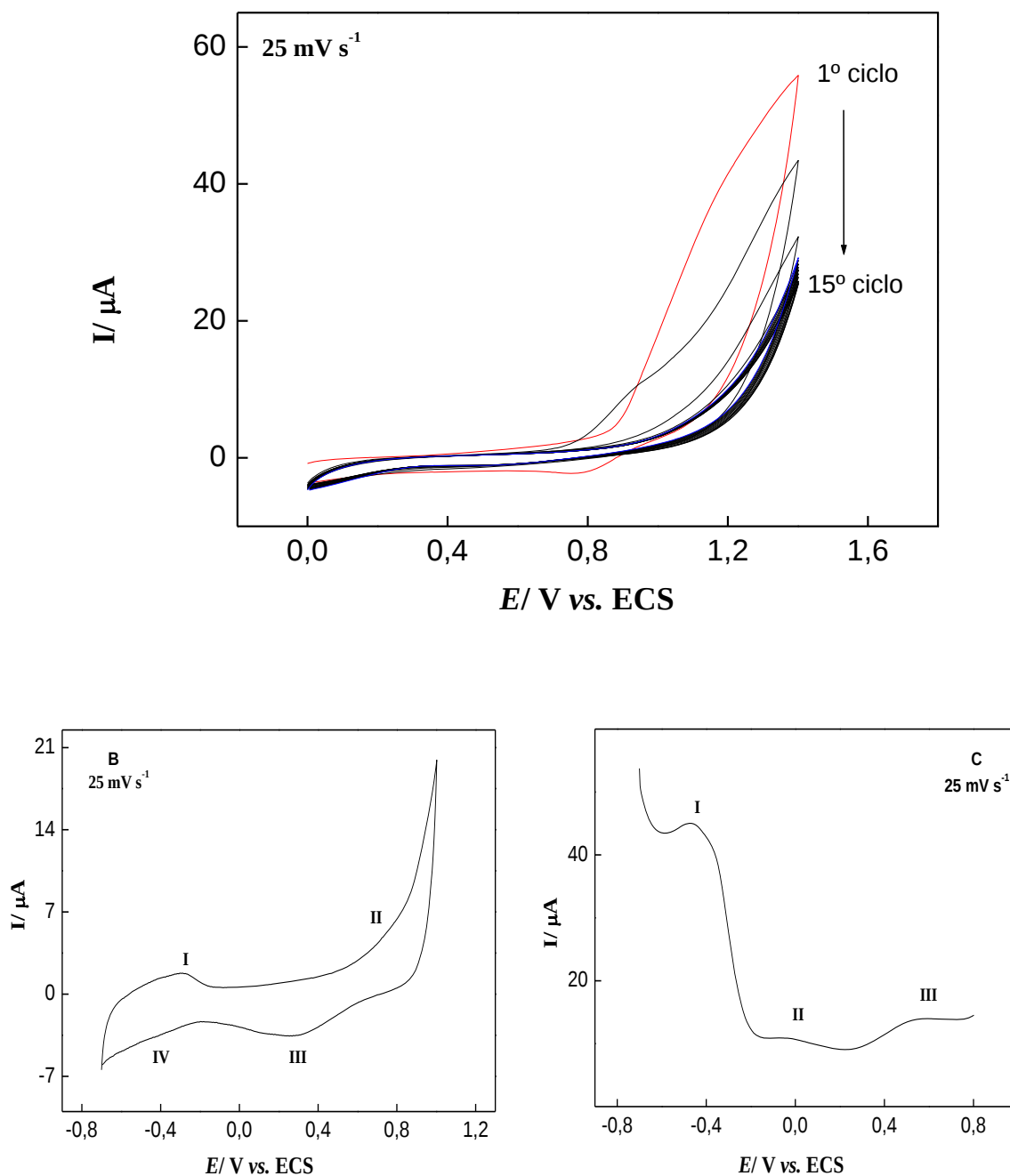


Figura AVII-2 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

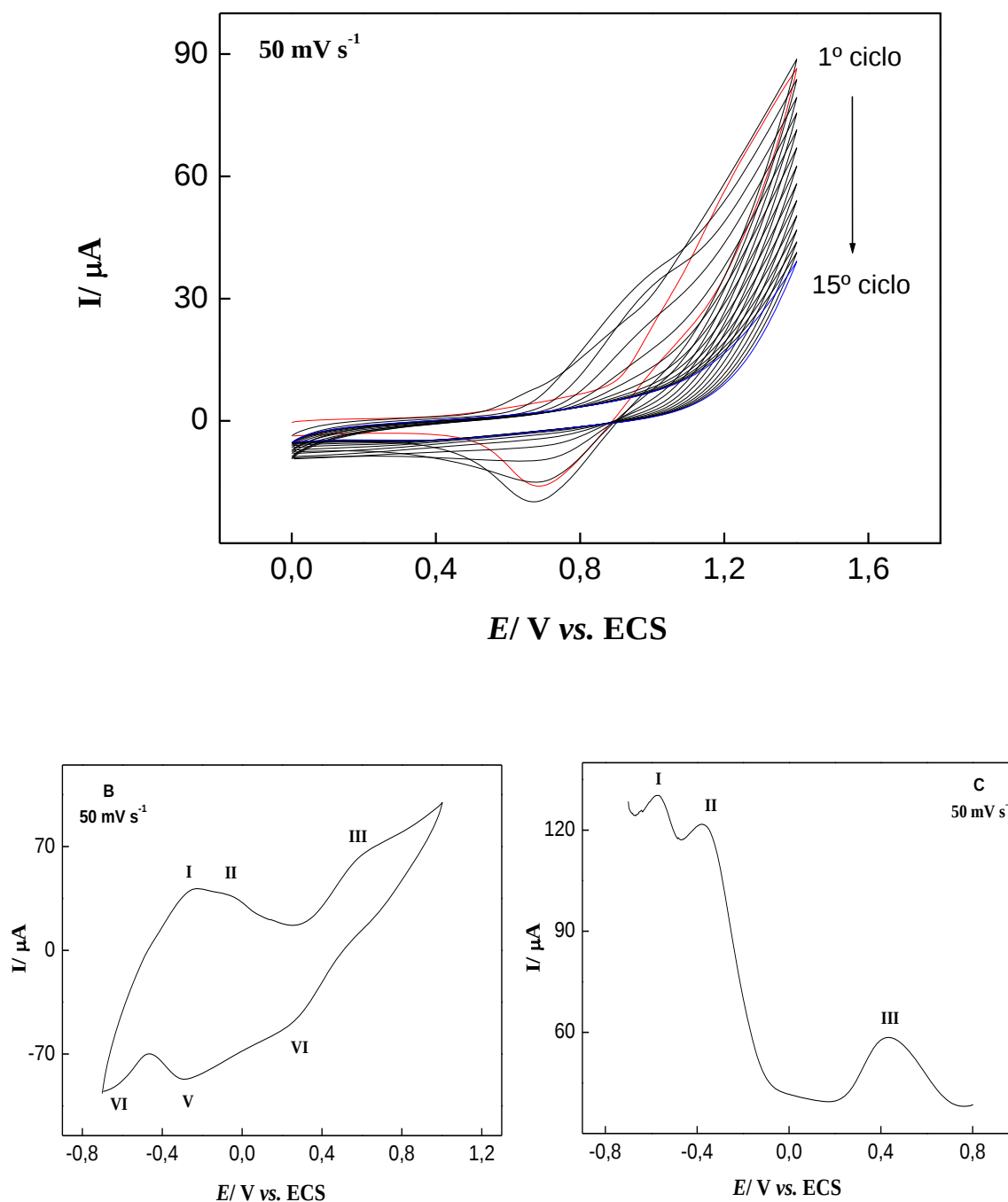


Figura AVII-3 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a $1,4 \text{ V vs. ECS}$. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

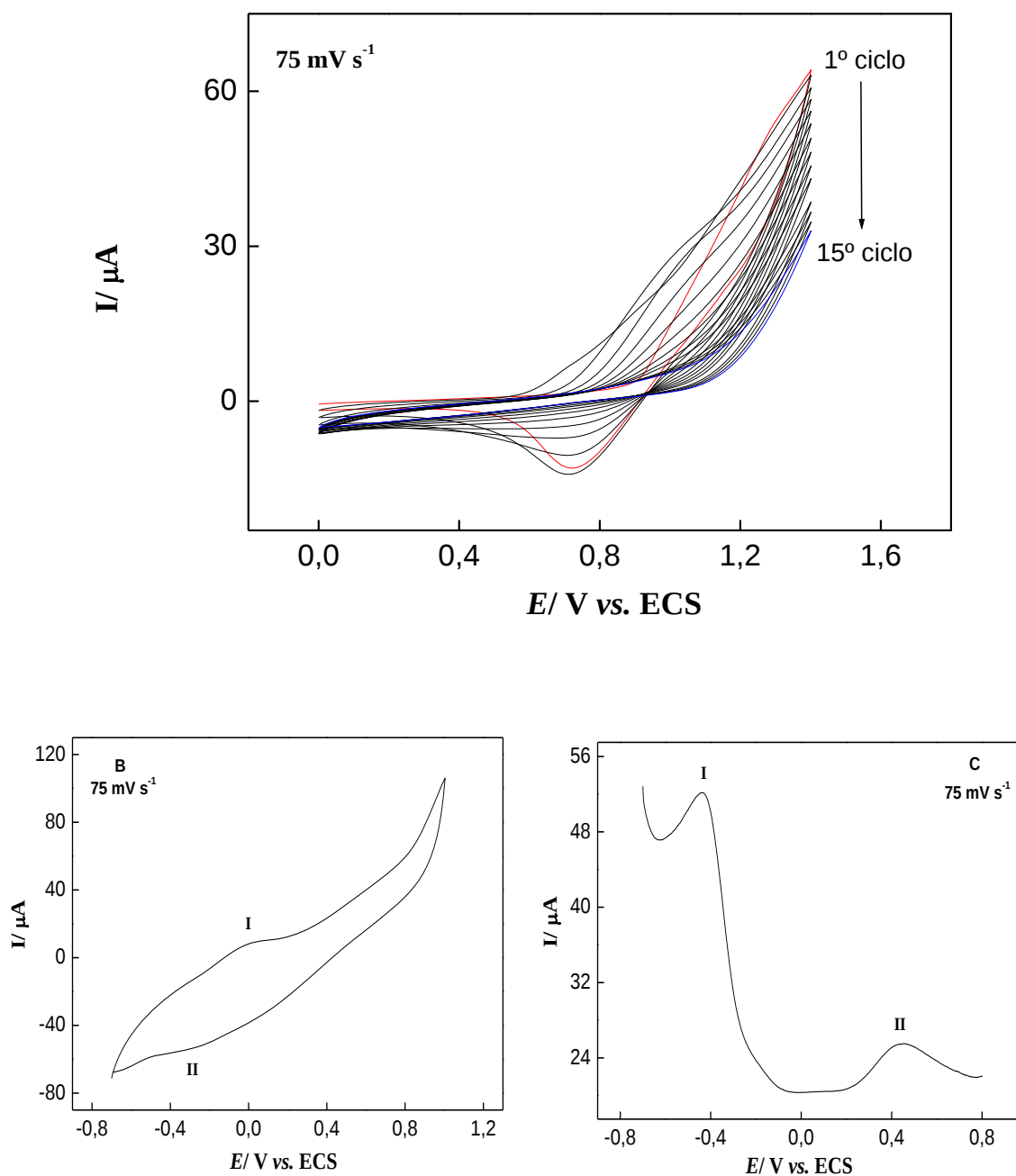


Figura AVII-4 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a 1,4 V vs. ECS. $\nu = 75 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

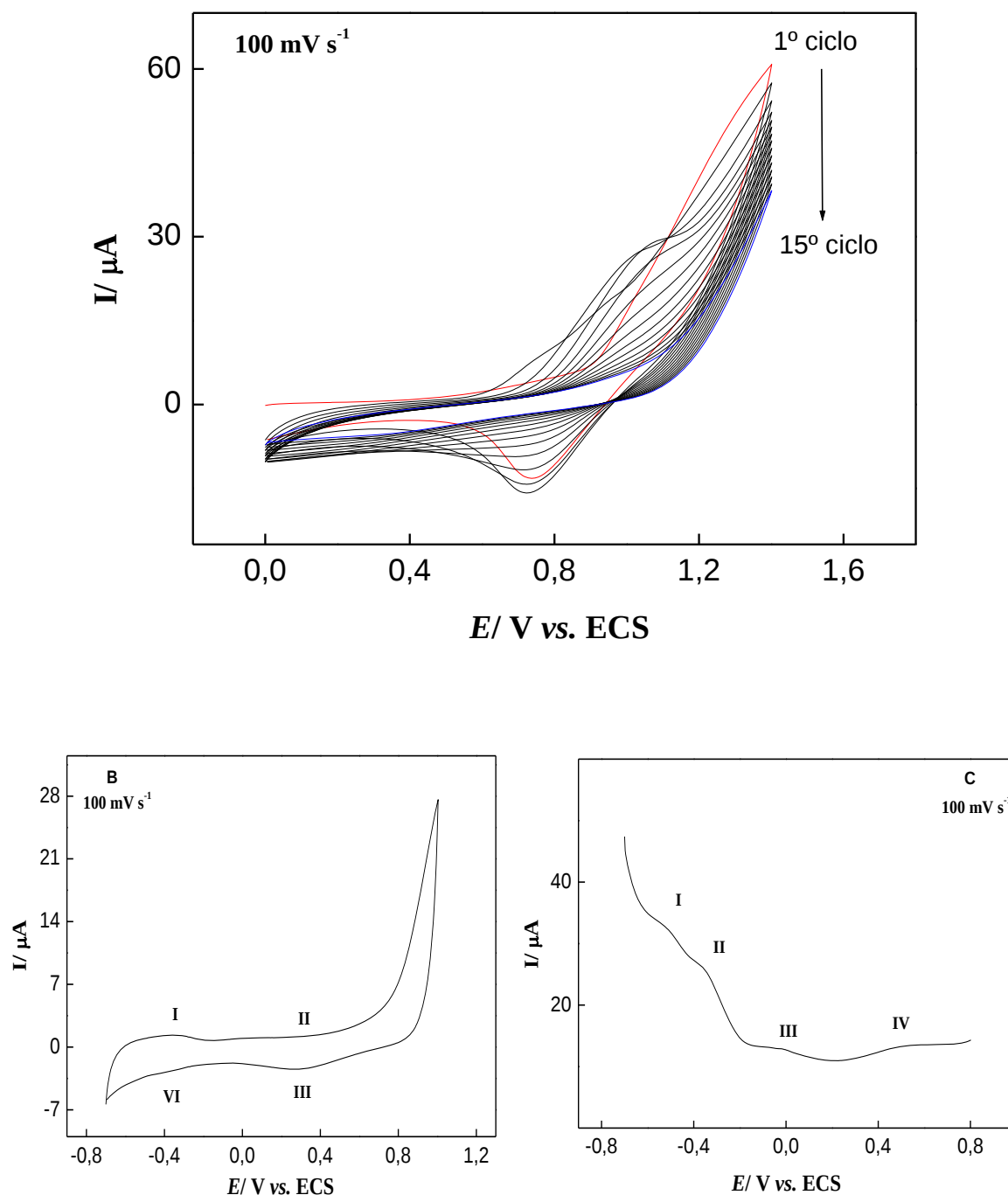


Figura AVII-5 – A) Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a $1,4 \text{ V vs. ECS}$. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) Voltamograma cíclico e C) voltamograma linear de pulso diferencial (pulso = 50 mV) obtido em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,2) para o eletrodo modificado em THF/ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

Anexo VIII

Eletropolimerização do $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ em ITO

Parâmetros da Etapa de Eletropolimerização:

- Eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO)
- 15 ciclos de potenciais
- Solvente: THF
- Eletrólito Suporte: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA
- 1 mmol L^{-1} do monômero
- 1 hora de N_2
- Intervalo de potencial: 0 a $1,4 \text{ V}$ vs. ECS
- 50 mV s^{-1}

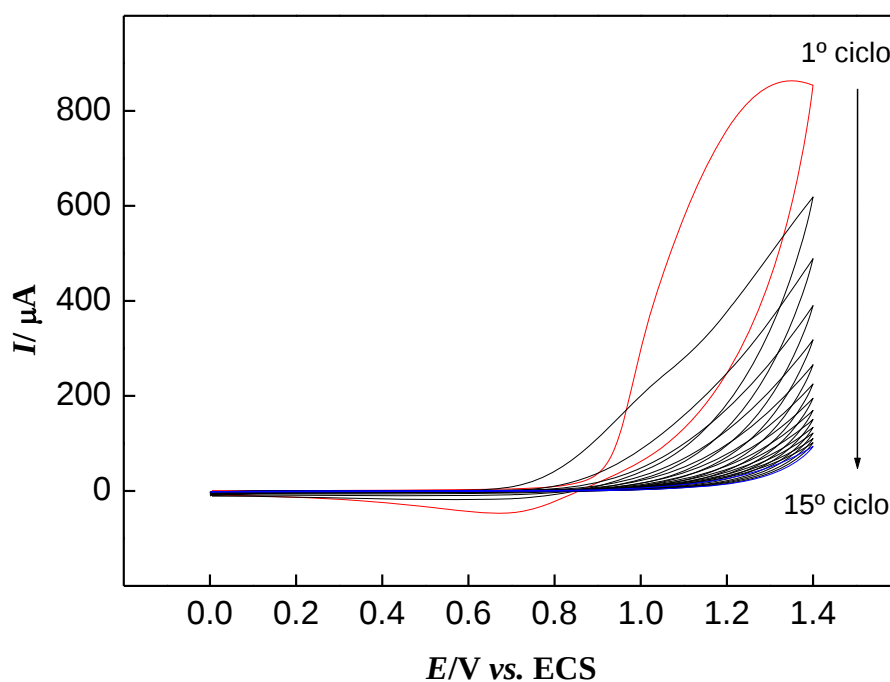


Figura AVIII-1 – Voltamogramas cíclicos para a etapa de eletropolimerização em ITO de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ monômero $\text{Ni}_2(\text{Bisalphen})$ dissolvidos em THF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Aplicando 15 ciclos em um intervalo de potencial de 0 V a $1,4 \text{ V}$ vs. ECS. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Anexo IX

Propriedades do BBE

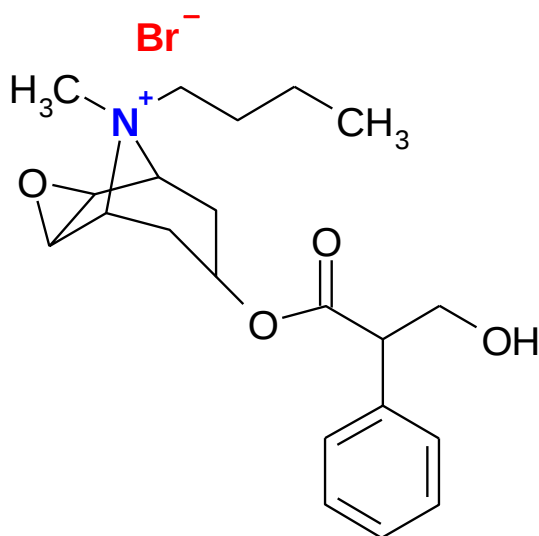


Figura AIX-1 – Representação estrutural do brometo de n-butil-escopolamina (BBE).

Sinônimos: hioscina, butilbrometo, butilbrometo de escopolamina, brometo butilescopolamina e brometo de butilhioscina.

Nome IUPAC: (-)-(S)-3-hidroxi-2-fenil-ácido propiônico-(1S, 2R, 4R, 7S, 9S)-9-metil-3-oxa-9-azotriciclo-[3,3,10]non-7-il-éster brometo.

Fórmula Empírica: C₂₁H₃₀NO₄.Br

Massa Molecular: 440,37 g mol⁻¹

Solubilidade: 88 mg mL⁻¹ em DMSO; 88 mg mL⁻¹ em H₂O; 23 mg mL⁻¹ em Etanol.

Titulação Potenciométrica do BBE

Eletrodo indicador: Ag⁰

Eletrodo de Referência: ECS

Agente Titulante: Nitrato de Prata (AgNO₃)

K_{ps}AgBr = 5,2 x 10⁻¹³

Reação de precipitação: Ag⁺ + Br⁻ → AgBr_(s)

Determinação: segunda derivada.

Glossário

Adição Nucleofílica: mecanismo de reação que envolve o ataque de um nucleófilo à um carbono com carga parcial positiva (deficiente de elétrons), onde em geral uma ligação π é rompida e uma nova ligação σ é formada. Compostos que apresentam grupos carbonilas em sua estrutura, são suscetíveis à adição nucleofílica devido às características estruturais da carbonila.

Azina: compostos orgânicos que apresentam heterociclo, onde átomos de carbono são substituídos por átomos de nitrogênio (azoto).

Azo: compostos orgânicos que apresentam a ligação --N=N-- ligados à outros dois grupos.

Base de Schiff: também classificada como uma azometina, base de *Schiff* é um grupo funcional que contém uma ligação dupla entre o átomo de carbono e nitrogênio, onde o nitrogênio apresenta ligações com grupos arila ou alquila, mas nunca hidrogênio. Essas ligações caracterizam as bases de *Schiff* como iminas estáveis. A obtenção das bases de *Schiff*, em geral, ocorre através do ataque nucleofílico de uma amina primária ao carbono de aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos (compostos com grupo funcional carbonila). Os compostos a base de *Schiff* foram nomeadas em homenagem à Hugo *Schiff*.

Condutores Polarônicos: são considerados materiais condutores que apresentam defeitos polarônicos, ou seja, a condução ocorre por meio de polarons. Os polarons são formados quando a carga gerada dentro da cadeia molecular altera a estrutura geométrica nuclear, ocorrendo a atenuação (ou reversão) das amplitudes de alternância próximas as ligações. Assim, o estado excitado possui um nível de energia entre as superiores e inferiores bandas de condução.

Dímeros: são moléculas compostas por duas unidades similares ou monômeros unidos. O exemplo mais comum é a sacarose, a qual é um dímero contendo uma unidade de glucose e a outra de frutose.

Efeito de Comproporcionamento: ocorre quando duas espécies com número de oxidação distinto forma um produto cujo elemento apresenta um estado de oxidação intermediário as

iniciais. Para cada espécie o processo redox ocorre em um potencial, devido a comunicação eletrônica de um centro ligante. Assim, o segundo potencial tende sempre a ser maior que o primeiro.

Efeito Fotoeletrônico: no efeito fotoeletrônico, os elétrons são emitidos a partir de uma molécula, decorrente da absorção de uma energia eletromagnética de comprimento de onda curto e alta frequência (região espectral do ultravioleta e visível). Os elétrons emitidos podem ser considerados de fotoelétrons.

Eletrocatalise: consiste na aceleração de uma reação entre um eletrodo e um analito, através da ação de um eletrocatalisador. Dessa forma, o eletrocatalisador é uma substância ou molécula que não é consumida na reação global, ou seja, em um mesmo sobrepotencial, uma reação eletroquímica apresenta diferentes cinéticas de reação, dependendo do material do eletrodo e do meio em que a reação ocorre.

Eletrocromismo: fenômeno de alteração da coloração de alguns materiais induzido por processos eletroquímicos reversíveis.

Eletroluminescência: considerado um fenômeno óptico e elétrico, a eletroluminescência é observada em materiais que emitem luz quando aplicado uma corrente elétrica ou um campo elétrico.

Eletropolimerização: formação de filmes poliméricos em superfícies de materiais condutores, através da aplicação de ciclos de potenciais. A formação do filme polimérico por eletropolimerização dependem não somente dos parâmetros eletroquímicos, como velocidade de varredura e número de ciclos de potenciais, mas também pelo tipo de material condutor utilizado como substrato e a molécula utilizada como monômero.

Espectrofotometria UV-Vís: técnica de espectroscopia de absorção na região espectral ultravioleta-visível. Nessa região espectral, as moléculas sofrem transições eletrônicas. Assim, quando um feixe é aplicado sobre a amostra, uma quantidade da energia é absorvida para que a transição eletrônica ocorra, e o restante da energia é transmitido. O sinal obtido, em absorbância, é a diferença entre a quantidade aplicada e transmitida.

Espectroscopia de Massa: técnica analítica que mede a relação massa-carga (m/z) de partículas carregadas. Técnica utilizada para a determinação elementar e estrutural de uma molécula. As medidas são realizadas em compostos ionizantes, gerando moléculas carregadas ou fragmentos de moléculas.

Espectroscopia Raman: a espectroscopia Raman é uma técnica que se baseia no espalhamento inelástico, ou dispersão de Raman, de uma luz monocromática (de um laser no visível, infravermelho próximo ou próximo à faixa espectral do ultravioleta) aplicada sobre o material analisado. A luz do laser interage com as vibrações moleculares ou fônons, deslocando os fótons para cima ou para baixo. Assim, o sinal é gerado pela mudança de energia dos modos de vibração do sistema.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR): técnica utilizada para a caracterização estrutural das moléculas. A espectroscopia no infravermelho se baseia nas frequências de vibração específicas que as ligações químicas apresentam (níveis vibracionais). As frequências específicas de cada ligação dependem da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional. Assim, os espectros vibracionais obtidos permitem a identificação das ligações ou grupo de ligações presente na substância analisada.

Fenazina: qualquer classe de composto orgânico que apresenta dois anéis benzenos unidos por outro anel benzeno onde dois átomos de carbono foram substituídos por átomos de nitrogênio (azoto). A fenazina de formulação mais simples ($C_{12}H_8N_2$) é um sólido cristalino amarelo muito utilizado na produção de corantes.

Imina: ligações $-NH-$ onde o átomo de nitrogênio é parte de uma estrutura cíclica, ou o grupo $=NH$, no qual o átomo de nitrogênio realiza ligação dupla com um átomo de carbono. Neste caso pode ser denominado de grupo imino.

Langmuir-Blodgett: filmes de *Langmuir-Blodgett* podem ser formados por uma ou mais camadas simples de um material orgânico, depositado a partir da imersão ou emersão de um substrato sobre a superfície de um líquido. Assim, películas com espessuras precisas podem ser formadas de forma homogênea na superfície do substrato.

Layer-by-Layer: técnica para a formação de filmes finos, *Layer-by-Layer* consiste na formação de filmes finos através da deposição de camadas alternadas entre materiais que apresentam cargas opostas, onde etapa de lavagem é necessária entre as deposições. Uma representação simples seria considerar um material como + e outro como -, seguindo da etapa de lavagem W, onde a formação do filme ocorreria por W+W-W+W-W+. Assim, um filme de cinco camadas +-+-+ seria formado.

Ligantes tetradentados N_2O_2 : representação geral para os átomos ligantes presentes em complexos a Base de *Schiff*. Ligante tetradentado contendo dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio como complexantes/ligantes de cátions metálicos.

Materiais Híbridos: materiais compostos pela combinação de dois materiais ou mais materiais. Os materiais podem apresentar propriedades químicas e físicas diferentes quando analisados individualmente, sendo essas somadas ou melhoradas quando composto no material híbrido. Em geral, materiais híbridos têm sido muito estudados devido as propriedades multifuncionais.

Metalopolímeros: São materiais que apresentam a combinação das propriedades específicas dos metais com as vantagens dos polímeros orgânicos.

Micro-90[®]: detergente quelante, que contém ingredientes iônicos e não iônicos, os quais se combinam para produzir uma variedade de ações de limpeza. O Micro-90[®] pode ser aplicado para a remoção de óleo, graxa, cera, produtos biológicos, óxidos insolúveis, partículas finas e solo. Excelente para a limpeza de metal, vidro, cerâmica e plástico. Composição química não fornecida pelo fabricante.

Microscopia de Força Atômica: medidas de superfície em 3D em escalas nanométricas, fornecidas através da diferença de energia entre a superfície da agulha e da amostra analisada. Em geral, uma distância entre 0,2 a 10 nm é necessária entre a agulha e a amostra. A agulha é sustentada por uma haste flexível, onde a ponta da agulha toca suavemente a superfície da amostra. A diferença de energia é captada e transformada em imagens topográficas (μm) e/ou de amplitudes (mV).

Oligômeros: polímeros formando por um número finito de um monômero.

Polímeros Condutores Extrínsecos: polímeros condutores, onde a condutividade ocorre devido a incorporação de materiais que apresentam cargas condutoras. Em geral, ocorre através da incorporação de cátions metálicos à estrutura polimérica.

Polímeros Condutores Intrínsecos: polímeros condutores, onde a condutividade ocorre através das ligações π conjugadas.

Polímeros Condutores: materiais poliméricos que apresentam condutividade, onde unidades do polímero permitem que um fluxo de elétrons ocorra. Os polímeros condutores são, em geral, denominados de materiais sintéticos, pois apresentam propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores.

Polímeros π -conjugados: polímeros que apresentam na estrutura principal ligações duplas, que se alternam com ligações simples entre átomos de carbono.

Quinonaimina: composto aromático contendo ligação $=O$ e $=N$ em carbonos diferentes de anéis insaturados.

Sensores Químicos: dispositivos que respondem a um estímulo químico, permitindo a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado.

Solução “piranha”: solução ácida utilizada para a limpeza de superfícies metálicas e vidrarias. A solução “piranha” é composta por ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio 30% (H_2O_2) na proporção de 3:1 em volume.

Spin-Casting: formação de filmes finos e uniformes sobre substrato planos. O filme é formado através da deposição da solução do monômero sobre o substrato e em seguida aplicado uma força centrífuga elevada e fixa, onde o material se espalha por todo o substrato formando uma fina camada homogênea do material. Para essa técnica, em geral, se utiliza solventes voláteis, o qual é evaporado durante a rotação do sistema.

Vermelho neutro: também denominado de vermelho de toluileno ou vermelho básico 5, é um corante de contraste muito utilizado em histologia.

