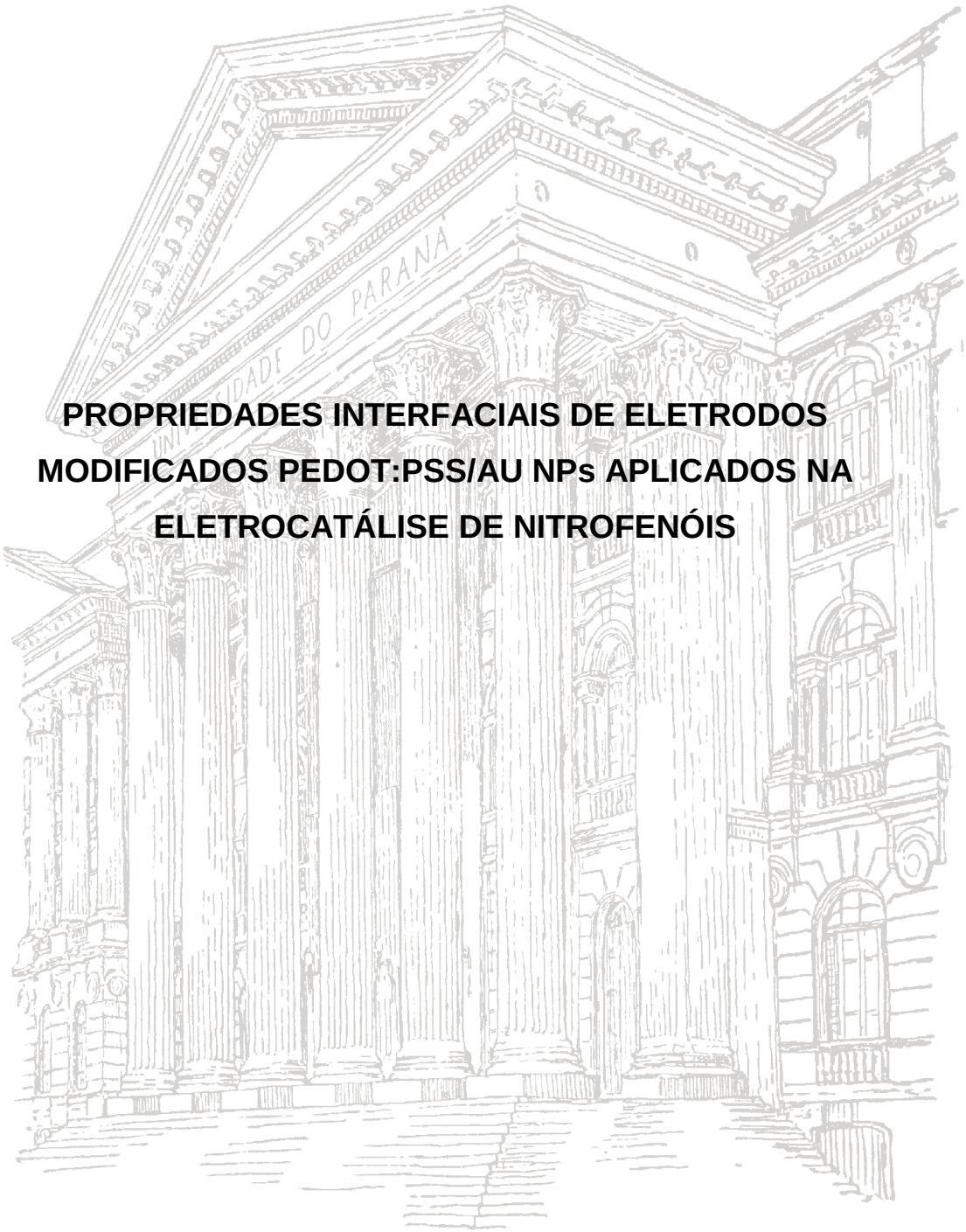
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAQUEL BRAZ VICHESSI



PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE ELETRODOS MODIFICADOS PEDOT:PSS/AU NPs APLICADOS NA ELETROCATÁLISE DE NITROFENÓIS

CURITIBA

2015

RAQUEL BRAZ VICHESSI

PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE ELETRODOS MODIFICADOS PEDOT:PSS/Au NPs APLICADOS NA ELETROCATÁLISE DE NITROFENÓIS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química, no Curso de Pós-Graduação em Química, no Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

CURITIBA
2015

Vichessi, Raquel Braz
Propriedades interfaciais de eletrodos modificados Pedot: Pss/Au NPs aplicados na eletrocatálise de nitrofenóis / Raquel Braz Vichessi . – Curitiba, 2015.
106 f. : il.; tabs.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química
Orientador: Marcio Vidotti
Bibliografia: p. 92-103

1. Eletrodos. 2. Eletrocatálise. 3. Nitrofenóis. I. Vidotti, Marcio. II. Título.

CDD 541.3724

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO

Ata da Centésima Vigésima Segunda Defesa Pública de Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, realizada em 22/04/2015.

Aos vinte e dois dias do mês de abril do ano de dois mil e quinze, às treze horas e trinta minutos, no auditório do SIMEPAR no Centro Politécnico/UFPR, foi realizada a sessão pública de defesa de Tese de Doutorado da aluna **Raquel Braz Vichessi**. Estavam presentes, além da candidata, os membros da Comissão Examinadora: o Sr. Presidente Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata, o Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin, o Prof. Dr. Mauro Bertotti, a Profª Drª Marcela Mohallem Oliveira e o Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr.. Após a apresentação do trabalho da candidata, intitulado **"Propriedades interfaciais de eletrodos modificados PEDOT: PSS/Au NPs aplicados na eletrocatálise de nitrofenóis"**, a candidata foi arguida pela Comissão. Após reunião, a Comissão decidiu por unanimidade pela aprovação da candidata, condicionada às alterações na tese sugeridas pela banca. O resultado foi então comunicado à candidata e aos presentes na sessão pública. A seguir, o Sr. Presidente declarou encerrada a sessão, da qual eu, Marcelino Câmara, Secretário do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR, lavrei a presente ata que, depois de aprovada, será assinada por mim, pelo Presidente e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Presidente - Dep. de Química – UFPR

Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin
Instituto de Química – USP

Prof. Dr. Mauro Bertotti
Instituto de Química – USP

Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr.
Dep. de Química – UFPR

Profª Drª Marcela Mohallem Oliveira
Dep. de Química e Biologia – UTFPR

Marcelino Câmara
Secretário do PPGQ/UFPR

O valor da educação (universitária)
não é a aprendizagem de muitos fatos,
mas o treinamento da mente para pensar.
– Albert Einstein –

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que me ensinaram desde cedo a paixão pelo conhecimento. À Beatriz Vichessi e Marcelo Favalli, por possibilitarem minha estadia em São Paulo durante os experimentos na USP e principalmente, por me presentearem com o Lorenzo. Em especial, ao meu companheiro Alexandre Christino que caminhou ao meu lado nesses quatro anos e permitiu a consolidação de um lar e uma família curitibana, incluindo os irmãos e cunhados.

Ao Prof. Dr. Marcio Vidotti pelos ensinamentos, contribuição nesse trabalho e nas minhas formações profissional e pessoal. À Prof. Dra. Susana Torresi pela disponibilização do laboratório e equipamentos no Instituto de Química da USP São Paulo. Aos integrantes do Laboratório de Materiais Eletroativos (LME-USP) pela amizade e conhecimentos transmitidos.

Aos colegas do GPMin e GCC, em especial aos amigos Igor Rocha, Fran Wolfart, Sirlon e Amanda Maciel. À convivência dentro e fora do laboratório que me proporcionaram, a qual contribuiu para o meu crescimento. Aos meus dois irmãos de coração Rodrigo Plank e Priscilla Mengarda (*plus* Fernando Cabeludo) pelas discussões intermináveis sobre baterias, eletroquímica, teorias da conspiração e aprendizados na vida. À Angélica pela nossa amizade debutante. À Mariana Benatto Pereira da Silva, por me ajudar a equilibrar a mente e o coração.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR pelas imagens concedidas de MEV e MET apresentadas nesse trabalho. Ao Programa de Pós-Graduação em Química, à UFPR e CAPES, pela possibilidade do doutorado e da bolsa concedida.

A todos que me ajudaram e colaboraram com esse trabalho e que, por esquecimento, não foram mencionados aqui.

RESUMO

A modificação de eletrodos de ITO foi realizada a partir da eletropolimerização do PEDOT:PSS utilizando dois distintos regimes eletroquímicos: potenciostático e potenciodinâmico. Em seguida, a partir de um método simples de imersão em sal de ouro e aplicação de potencial, foram obtidas nanopartículas de ouro na superfície polimérica.

A caracterização da morfologia nodular polimérica foi realizada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM), sendo observadas diferentes homogeneidades nas superfícies poliméricas e também a presença de poros nos eletrodos modificados por meio do crescimento potenciodinâmico. Os resultados de espectroscopia RAMAN e e espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) confirmam a presença de nanopartículas e permitiram a correlação das propriedades superficiais dos eletrodos com os valores de transferência eletrônica.

Estudos de redução eletroquímica de três isômeros de nitrofenóis (*orto*-, *meta*- e *para*-nitrofenol) mostram o efeito eletrocatalítico dos eletrodos modificados. Os resultados obtidos apresentam a relação das propriedades interfaciais eletrodo-nitrofenol, sendo caracterizados por medidas de ângulo de contato e espectroscopia RAMAN.

Palavras-chave: eletrodos modificados, PEDOT:PSS/Au NPs, eletrocatálise, nitrofenóis, propriedades interfaciais.

ABSTRACT

The modification of ITO electrodes was performed by electropolymerization of PEDOT:PSS through two distinct electrochemical regimes: potentiostatic and potenciodynamic. After modification using, a simple method of gold salt immersion and potential application, gold nanoparticles were obtained on the polymeric surface.

The characterization of nodular morphology was made using scanning electronic microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Different surface homogeneity and porous presence were observed due to potenciodynamic growth. The results from RAMAN spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) confirm the presence of the nanoparticles and allow the correlation between surface properties and electronic transfer values of the electrodes.

Electrochemical reduction studies of three nitrophenol isomers (*orto*-, *meta*- and *para*-) show the electrocatalytic effect of the modified electrodes. The obtained results demonstrate the relation of electrode-nitrophenol interface properties, being characterized by angle contact measurements and RAMAN spectroscopy.

Keywords: modified electrodes, PEDOT:PSS/Au NPs, electrocatalysis, nitrophenol, interface properties.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA PROPOSTA DESSE TRABALHO. 17
FIGURA 2 – ESTRUTURAS QUÍMICAS (A) MONÔMERO EDOT E (B) POLIÂNION PSS^- 22
FIGURA 3 – ESPECTROS OBTIDOS DURANTE A TRANSIÇÃO DOS ESTADOS NEUTRO (OU REDUZIDO) PARA OXIDADO DO PEDOT. 23
FIGURA 4 – REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA DO EDOT A PEDOT. 21
FIGURA 5 – ESTRUTURAS DE NITROFENOL E DEFICIÊNCIA ELETRÔNICA NAS POSIÇÕES *orto* e *para* (A) CONJUGAÇÃO DE ELÉTRONS π ENTRE O GRUPO NITRO E O ANEL BENZÊNICO E (B) ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA. 25
FIGURA 6 – LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENTRE OS GRUPOS SUBSTITUINTES NOS ISÔMEROS DE NITROFENL: (A) *o*- (INTERAMOLECULAR), (B) *m*- (INTERMOLECULAR) E (C) *p*-NITROFENOL (INTERMOLECULAR). [86] 26
FIGURA 7 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO SISTEMA UTILIZADO PARA A MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO 33
FIGURA 8 – FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DO ITEM RESULTADOS E DISCUSSÃO. 34
FIGURA 9 – ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE PEDOT:PSS EM ELETRODO DE ITO. (A) CRONOAMPEROGRAMAS COM DIFERENTES CARGAS DE OXIDAÇÃO E (B) VOLTAMOGRAMA CÍCLICO (E = 0,00 A 1,25 V, v = 65,0 mV s^{-1}). ELETRÓLITO: SOLUÇÃO EDOT $1,0x10^{-2}$ MOL L^{-1} + NaPSS $1,0x10^{-4}$ MOL L^{-1}. 35
FIGURA 10 – PERFIS VOLTAMÉTRICOS DO ELETRODO MODIFICADO $PEDOT:PSS_{(pot)}$ – 50 mC OBTIDOS EM DIFERENTES ELETRÓLITOS: TAMPÃO BIFTALATO (pH 4,0), HCl/KCl (pH 1,2), KCl (pH 7,0) E H_3BO_3/KCl (pH 9,2). E = 0,60 A -0,85 V, v = 25,0 mV s^{-1}. 38
FIGURA 11 **–** COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO ELETRODO MODIFICADO $PEDOT:PSS_{(pot)}$ – 50 mC EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA: 2,0 A 50,0 mV s^{-1}, EM SOLUÇÃO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. E = 0,50 A -0,85 V. 39
FIGURA 12 – ESQUEMA ESTRUTURAL DO PROCESSO DE REDUÇÃO DO PEDOT:PSS. 40
FIGURA 13 – PERFIS VOLTAMÉTRICOS DOS ELETRODOS MODIFICADOS (A) POTENCIOSTÁTICOS CONTENDO DIFERENTES CARGAS DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO – 50, 25 E 5 mC E (B) POR DIFERENTES MÉTODOS CONTENDO 5 mC, EM SOLUÇÃO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0 41
FIGURA 14 – IMAGENS DE MEV DOS ELETRODOS MODIFICADOS POR CRONOAMPEROMETRIA (A) $PEDOT:PSS_{(pot)}$ – 50 mC e (B) $PEDOT:PSS_{(pot)}$ – 25 mC. 43

FIGURA 15 – IMAGENS DE MEV DOS ELETRODOS (A) ITO, (B) PEDOT:$PSS_{(pot)}$ – 5 mC e (C) PEDOT:$PSS_{(volt)}$ – 5 mC. 44
FIGURA 16 **–** IMAGENS DE *AFM* DOS ELETRODOS (A) ITO, (B) PEDOT:$PSS_{(pot)}$ – 5 mC e (C) PEDOT:$PSS_{(volt)}$ – 5 mC. 44
FIGURA 17 – IMAGENS DE *AFM* E RESPECTIVOS GRÁFICOS DE VARIAÇÃO DO EIXO Z PELO EIXO X DOS ELETRODOS (A),(B) PEDOT:$PSS_{(pot)}$ – 5 mC e (C),(D) PEDOT:$PSS_{(volt)}$ – 5 mC, PARA A ÁREA DE 10 x 10 µm.....45
FIGURA 18 – DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS NOS ELETRODOS MODIFICADOS (A) PEDOT:$PSS_{(pot)}$ E (B) PEDOT:$PSS_{(volt)}$ CONTENDO 5 mC, EM DIFERENTES POTENCIAIS CONTÍNUOS APLICADOS (0,55 A -0,75 V), 10^5 A 10^{-1} Hz. DIAGRAMAS OBTIDOS PARA O POTENCIAL DE REDUÇÃO CONTÍNUO DE -0,75 V EM (C) 10^5 A 10^{-1} Hz E (D) AMPLIAÇÃO DE (C). ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. SINAL POTENCIOSTÁTICO SENOIDAL DE 5,0 mV rms.....48
FIGURA 19 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS INTERFACES PRESENTES NO ELETRODO ITO/PEDOT:PSS DURANTE OS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO. CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO PARA O AJUSTE DOS DADOS. 49
FIGURA 20 – ESQUEMA REPRESENTATIVO REFERENTE À SEGUNDA ETAPA DE MODIFICAÇÃO DO ELETRODO IMERSO EM SOLUÇÃO DE SAL DE OURO E SOB AGITAÇÃO. INTERAÇÃO ENTRE ÍONS $AUCl_4^-$ E PEDOT. 51
FIGURA 21 – PERFIS VOLTAMÉTRICOS DOS ELETRODOS MODIFICADOS PEDOT:PSS/Au APÓS DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE OURO: (A) POTENCIOSTÁTICOS – 25 mC, (B) POTENCIOSTÁTICOS – 5 mC, (C) VOLTAMÉTRICOS – 5 mC, EM SOLUÇÃO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0.....52
FIGURA 22 – IMAGENS DE MEV DOS ELETRODOS MODIFICADOS PEDOT:$PSS_{(pot)}$/Au – 25 mC APÓS DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE SAL DE OURO: (A) 1 MIN, (B) 3 MIN E (C) 15 MIN. 53
FIGURA 23 – IMAGENS DE MEV DOS ELETRODOS MODIFICADOS CONTENDO 5 mC: (A) PEDOT:$PSS_{(pot)}$, (B) PEDOT:$PSS_{(pot)}$/$Au_{(3min)}$, (C) PEDOT:$PSS_{(pot)}$/$Au_{(15min)}$, (D) PEDOT:$PSS_{(volt)}$, (E) PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(3min)}$ E (E) PEDOT:$PSS_{(voltt)}$/$Au_{(15min)}$. 54
FIGURA 24 – DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS NOS ELETRODOS MODIFICADOS PEDOT:PSS/Au EM DIFERENTES POTENCIAIS CONTÍNUOS APLICADOS: (A) -0,55 V (10^5 A 10^{-1} Hz), (B) -0,55 V (10^5 A 10^2 Hz), (C) -0,75 V (10^5 A 10^{-1} Hz), (D) -0,75 V (10^5 A 10^2 Hz). ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. SINAL POTENCIOSTÁTICO SENOIDAL DE 5,0 mV rms. 55
FIGURA 25 – IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS PRAPARADAS A PARTIR DOS ELETRODOS MODIFICADOS – MAGNIFICAÇÃO X20.000 (A) PEDOT:$PSS_{(volt)}$, (B,B')

PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(1min)}$, (C,C') PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15min)}$. MAGNIFICAÇÃO X100.000: (D) PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(1min)}$ E (E) PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15min)}$. 120 kV. 58
FIGURA 26 – DESLOCAMENTO RAMAN EM 514 nm PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS VOLTAMÉTRICOS PEDOT:PSS E PEDOT:PSS/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE OURO. 60
FIGURA 27 **–** TRANSIÇÃO ENTRE ESTRUTURAS BENZENÓIDE E QUINÓIDE PARA O PEDOT. (ADAPTAÇÃO DE [132]).....60
FIGURA 28 – DESLOCAMENTO RAMAN EM 633 nm, PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS VOLTAMÉTRICOS PEDOT:PSS E PEDOT:PSS/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE OURO. 62
FIGURA 29 – DECONVOLUÇÃO (GAUSSIANA) DA BANDA REFERENTE AO ESTIRAMENO SIMÉTRICO C_A=C_B PARA OS ESPECTROS OBTIDOS EM DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS (A) PEDOT:$PSS_{(volt)}$, (B) PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(1\ min)}$ E (C) PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15\ min)}$). 63
FIGURA 30 – RESUMO GRÁFICO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS NA PARTE I. 65
FIGURA 31 – ESTRUTURAS DOS ISÔMEROS DE NITROFENÓIS. 66
FIGURA 32 – VOLTAMETRIAS CÍCLICAS OBTIDAS EM ELETRODO **ITO** DURANTE AS ADIÇÕES DE ALÍQUOTAS DE (A) ***o*-**, (B) ***m*-** E (C) ***p*-NITROFENOL**. E = 1,05 A -0,85 V. CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ANALITO IGUAL A $2,3x10^{-4}$ MOL L^{-1}, EM ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. AMPLIAÇÕES INSERIDAS NO CANTO INFERIOR DIREITO DE CADA GRÁFICO. 67
FIGURA 33 – REAÇÕES DE REDUÇÃO (RED) E OXIDAÇÃO (OXI) IRREVERSÍVEIS PARA OS ISÔMEROS ***o*-**, ***m*-** e ***p*-NITROFENOL**. [142] 68
FIGURA 34 – ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA DOS ISÔMEROS ***o*-**, ***m*-** e ***p*-NITROFENOL**. 69
FIGURA 35 **–** VOLTAMETRIAS CÍCLICAS EM ELETRODO DE **ITO** DURANTE A REDUÇÃO DO ***o*-NITROFENOL**: (A) 1º. AO 5º. CICLO, (B) PAR REDOX (0,20 A -0,20 V), (C) 6º. AO 13º. CICLO. (___) SEM ADIÇÃO, (___) CICLOS INTERMEDIÁRIOS, (___) ÚLTIMO CICLO. ETAPAS CONSECUTIVAS SEM ACRÉSCIMO DE CONCENTRAÇÃO. CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ANALITO: $2,3x10^{-4}$ MOL L^{-1} EM ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. AMPLIAÇÕES INSERIDAS NO CANTO INFERIOR DIREITO DE CADA GRÁFICO. 70
FIGURA 36 – MECANISMO DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO PARA OS ISÔMEROS DE NITROFENOL. 71
FIGURA 37 - VOLTAMETRIAS CÍCLICAS EM ELETRODO DE **ITO** PARA**:** (A) ***m*-**, (B) ***p*-NITROFENOL**. ETAPAS CONSECUTIVAS SEM ACRÉSCIMO DE CONCENTRAÇÃO.

(___) SEM ADIÇÃO, (___) CICLOS INTERMEDIÁRIOS, (___) ÚLTIMO CICLO. ETAPAS CONSECUTIVAS SEM ACRÉSCIMO DE CONCENTRAÇÃO. CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ANALITO: $2{,}3x10^{-4}$ MOL L^{-1} EM ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. AMPLIAÇÕES INSERIDAS NO CANTO INFERIOR DIREITO DE CADA GRÁFICO. 72
FIGURA 38 – REAÇÕES DE REDUÇÃO DA ***o-,p*-QUINONIMINA** A ***o-,p*-AMINOFENOL**.[149; 151] 73
FIGURA 39 – ESQUEMA PROPOSTO PARA A REDUÇÃO DO ANALITO EM ELETRODO (A) ITO E (B) PEDOT:PSS. ONDE: RED E OXI SÃO FORMAS REDUZIDA E OXIDADA DO POLÍMERO, C_A É A CONCENTRAÇÃO DO ANALITO EM SOLUÇÃO. A = FORMA OXIDADA, B = FORMA REDUZIDA DO ANALITO. 74
FIGURA 40 – VOLTAMETRIAS REVERSAS EM ELETRODO **PEDOT:PSS$_{(volt)}$** DURANTE A REDUÇÃO DO (A) ***o*-**, (B) ***m*-** E (C) ***p*-NITROFENOL**. ETAPAS CONSECUTIVAS SEM ACRÉSCIMO DE CONCENTRAÇÃO. CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ANALITO: $2{,}3x10^{-4}$MOL L^{-1} EM ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. 75
FIGURA 41 – VOLTAMOGRAMAS LINEARES (A, C, E) E CURVAS ANALÍTICAS (B, D, F) OBTIDOS DURANTE A REDUÇÃO DOS NITROFENÓIS EM DIFERENTES ELETRODOS. CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ANALITO IGUAL A $2{,}3x10^{-4}$ MOL L^{-1}, EM ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. 77
FIGURA 42 – Esquema representativo dos resultados obtidos durante a redução dos nitrofenóis. 80
FIGURA 43 – TENSÃO SUPERFICIAL E ÂNGULO DE CONTATO FORMADO NA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO-VAPOR DE UM LÍQUIDO SOBRE UMA SUPERÍCIE. O ÂNGULO INTERNO θ É FORMADO POR γLV E γSL, NA ILUSTRAÇÃO. 81
FIGURA 44 – IMAGENS FOTOGRÁFICAS OBTIDAS DURANTE AS MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO UTILIZANDO OS LÍQUIDOS ÁGUA (ESQUERDA) E DIIODOMETANO (DIREITA) PARA OS ELETRODOS ITO, PEDOT:PSS$_{(volt)}$ E PEDOT:PSS$_{(volt)}$/Au$_{(15min)}$. 82
FIGURA 45 – RESULTADOS OBTIDOS DURANTE AS MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO REALIZADAS COM SOLUÇÕES DE NITROFENÓIS E IMAGENS FOTOGRÁFICAS OBTIDAS UTILIZANDO A SOLUÇÃO DE *o*-NITROFENOL NOS ELETRODOS ANALISADOS. 84
FIGURA 46 – COMPORTAMENTO DOS NITROFENÓIS: (A) ESQUEMA REPRESENTATIVO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO E (B) IMAGENS DE MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO NOS ELETRODOS ANALISADOS. 85
FIGURA 47 – ESPECTROS RAMAN OBTIDOS EM 514 nm NOS ELETRODOS (A) PEDOT:PSS$_{(volt)}$ E (B) PEDOT:PSS$_{(volt)}$/Au$_{(15min)}$ CONTENDO AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE NITROFENÓIS. 86

FIGURA 48 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA INTERAÇÃO SOLUÇÃO NITROFENOL-PEDOT (ELETRODO). 87
FIGURA 49 – RESUMO GRÁFICO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS NA PARTE II. 89

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – VALORES DE RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA (R_{tc}) OBTIDOS PELO AJUSTE PROPOSTO. 56
TABELA 2 – DESLOCAMENTOS RAMAN OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE PARA O ELETRODO PEDOT:PSS E CALCULADOS PELA LITERATURA, AMBOS EM 514 nm.* 60
TABELA 3 **–** ÍNDICE DE INTENSIDADES ENTRE AS BANDAS DE ESTIRAMENTO SIMÉTRICO ($_{SIM}$) E ASSIMÉTRICO ($_{ASS}$) PARA A LIGAÇÃO C_α-C_β, EM 514 nm. 61
TABELA 4 **–** RELAÇÃO DE INTENSIDADES OBTIDAS, EM 633 NM, ENTRE AS BANDAS ATRIBUÍDAS ÀS ESTRUTURAS QUINÓIDE E BENZENÓIDE, PARA DIFERENTES QUANTIDADES DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE SAL DE OURO.....63
TABELA 5 – POTENCIAIS DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO A AMINO PARA OS ISÔMEROS *o*-, *m*- E *p*-NITROFENOL.....78
TABELA 6 – VALORES DE SENSIBILIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO OBTIDOS A PARTIR DAS CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ISÔMEROS DE NITROFENÓIS EM DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS. 79
TABELA 7 – VALORES DE ENERGIA SUPERFICIAL (SE) E COMPONENTES CALCULADOS A PARTIR DO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO POR WU. [157].....83
TABELA 8 – ÍNDICE DE INTENSIDADES ENTRE AS BANDAS DE ESTIRAMENTO ASSIMÉTRICO E SIMÉTRICO PARA A LIGAÇÃO $C_\alpha = C_\beta$ OBTIDAS NAS DIFERENTES INTERFACES.....87

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM – Microscopia de força atômica

ET – Eletrodo de trabalho

C_{dl} – Capacitância de dupla camada

CE – Contra-eletrodo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPE – Elemento de fase constante

DE – Diâmetro efetivo

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

ER – Eletrodo de referência

E – Potencial

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica

E_{oxi} – Potencial de oxidação

E_{red} – Potencial de redução

E_{cont} – Potencial contínuo

I_{ass} – Intensidade da banda assimétrica

I_{sim} – Intensidade da banda simétrica

ITO – Óxido de estanho dopado com índio

NPs – Nanopartículas

K_{ow} – coeficiente de partição octanol-água

Le – Lacuna energética

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

R_s – Resistência do eletrólito

R_{tc} – Resistência de transporte de carga eletrônica

SE – Energia de superfície

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15

1.1 ELETROCATÁLISE 17

1.1.1 ELETRODOS MODIFICADOS POR POLÍMEROS CONDUTORES. 19

1.2 MATERIAIS HÍBRIDOS 20

1.2.1 PEDOT E NANOPARTÍCULAS DE OURO 21

1.3 NITROFENÓIS 24

2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS 27

3. MATERIAL E MÉTODOS 28

3.1 MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS 28

3.1.1 Eletropolimerização 28

3.1.2 Deposição de ouro 29

3.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E MORFOLÓGICA 29

3.2.1 Voltametrias cíclicas 29

3.2.2 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) 30

3.2.3 Microscopia de Força Atômica (*AFM*) 30

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 30

3.2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*EIS*) 31

3.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN 31

3.4 ELETROCATÁLISE DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE NITROFENÓIS 31

3.4.1 Voltametrias cíclica e linear 32

3.4.2 Ângulo de contato 32

3.4.3 Espectroscopia RAMAN – nitrofenóis 33

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 34

4.1 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PEDOT:PSS 35

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E MORFOLÓGICAS DO PEDOT:PSS 37

4.2.1 Escolha do eletrólito de trabalho 37

4.2.2 Processos redox nos eletrodos modificados 39

4.2.3 Influência da carga e do regime de eletropolimerização 41

4.2.4 MODIFICAÇÃO DO PEDOT:PSS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO 50

4.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN 59

4.5 ELETROCATÁLISE 66

4.5.1 Mecanismos de redução do grupo nitro 69

4.5.2 Processos de redução de nitrofenóis nos eletrodos modificados 74

4.5.3 Caracterizações interfaciais 80

(i) Ângulo de contato 80

(ii) Espectroscopia RAMAN 86

5. CONCLUSÃO 90

6. PERSPECTIVAS 91

7. REFERÊNCIAS 92

ANEXO 1 104

ANEXO 2 105

1. INTRODUÇÃO

Os compostos fenólicos são extensivamente distribuídos em organismos vivos – por exemplo, os flavonóides, taninos, dopamina, tirosina, ácido cafeico, entre outros – e também muito usados como intermediários da indústria na produção de corantes, drogas farmacêuticas, antioxidantes de alimentos, papéis e pesticidas. Entretanto, devido à toxicidade e ao odor desagradável presentes em alguns compostos fenólicos, as agências governamentais estabelecem os limites de concentração na água para o consumo humano.[1- 2]

Dentre os 129 poluentes prioritários estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*US - EPA*),[3] nas diretrizes da Comunidade Européia[4] e adotados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA),[5] quase 10% dessa lista representam os compostos fenólicos. Dentre esses poluentes fenólicos, a classe dos nitrofenóis representa 35% do total e recebe grande destaque devido à sua difícil decomposição biológica, originando a poluição dos ambientes terrestre e aquoso.[6] Os nitrofenóis não existem naturalmente, eles são compostos sintéticos e seu principal meio de produção ocorre a partir de indústrias de pesticidas, herbicidas, petróleo, fungicidas, entre outras.[7] Erroneamente, muitos trabalhos citam os três isômeros de mono-nitrofenol como resíduos industriais pertencentes à lista de poluentes do EPA. Contudo, apenas os isômeros *o*- e *p*-nitrofenol são listados, sendo ainda a maior ocorrência atribuída ao *p*-nitrofenol por ser o intermediário ou produto final de degradação de pesticidas organofosforados. No caso do *m*-nitrofenol, essa substância pode ser utilizada como fungicida para produtos de couro ou como intermediária em sínteses químicas.[6]

Diferentes métodos de separação[8-12] e determinação dos nitrofenóis[13-15] são utilizados para o tratamento de resíduos nitrofenólicos, conforme apresentado por Rodrigues, Silva e Silva.[7] Entre os principais tratamentos, estão degradações químicas (radiação UV, métodos eletroquímicos, reações com agentes redutores, etc) e biológicas.[2] Além da minimização desses resíduos no meio ambiente, a decomposição dessas substâncias permite a obtenção de aminas aromáticas correspondentes que apresentam menor toxicidade em relação aos nitrofenóis.[16]

A catálise do processo de degradação é um assunto de grande interesse nas pesquisas acadêmicas devido à possibilidade da minimização da poluição causada no meio ambiente com o uso de novos materiais e baixo consumo energético. Os nanomateriais vêm sendo amplamente utilizados nessa finalidade, sendo o desenvolvimento de nanopartículas metálicas – NPs (ouro, platina, prata e paládio) e seus compósitos, estudados por diversos autores.[17-31]

Fischer, Dejmkova *et al.*[32] reportam em seu trabalho métodos eletroanalíticos – voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (DPV), voltametria de onda quadrada, detecção amperométrica em sistemas de fluxo diferencial – e suas aplicações para a degradação de pesticidas, entre eles, os nitrofenóis. Os autores atribuem as vantagens de sensibilidade e seletividade relativas a esses métodos quando comparados aos métodos espectrométricos e de separação.

A maioria dos trabalhos presentes em literatura aborda o desenvolvimento de novos materiais e sua aplicação nos processos de decomposição de nitrofenóis. Entretanto, apesar do consolidado conhecimento sobre a influência das propriedades químicas, estruturais e morfológicas do material, poucos autores explicam detalhadamente a interação entre as moléculas de nitrofenóis e os materiais desenvolvidos. Foram encontrados diversos estudos envolvendo as propriedades físico-químicas dos nitriofenóis e do material utilizado para separação e determinação dos analitos,[33-37] porém até o presente momento poucos são os trabalhos reportados que apresentam a correlação entre as propriedades desses compostos e do material catalítico, envolvendo técnicas eletroquímicas.

Com base nesse cenário, o estudo das propriedades interfaciais nitrofenol-material eletrocatalítico degradação é de extrema importância no desenvolvimento de novos materiais para o processo de decomposição e na determinação de compostos como os nitrofenóis.

Esse trabalho apresenta a modificação de eletrodos ITO (eletrodo de óxido de estanho dopado com índio) a partir da formação eletroquímica do polímero condutor poli(3,4-etilenodioxitiofeno) – PEDOT – e nanopartículas de ouro para o estudo dos processos eletrocatalíticos durante a redução de três isômeros: *o*-, *m*- e *p*-nitrofenol, utilizando as técnicas de caracterização interfaciais Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Medida de Ângulo de Contato e Espectroscopia

RAMAN. Os principais tópicos abordados nesse estudo são descritos brevemente a seguir e, um esquema representativo da proposta realizada nesse trabalho é mostrado na FIGURA 1.

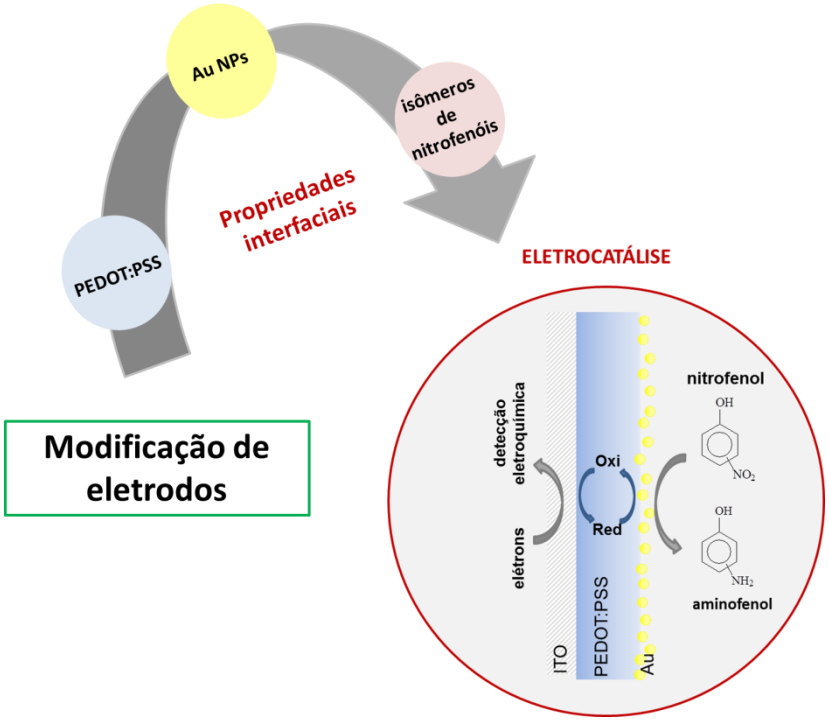


FIGURA 1 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA PROPOSTA DESSE TRABALHO.

As propriedades físico-químicas de cada componente e as relações interfaciais no processo de eletrocatálise de nitrofenóis são detalhadamente discutidas junto aos resultados do trabalho.

1.1 ELETROCATÁLISE

Em um sistema eletroquímico, dois processos podem ocorrer na interface eletrodo-solução. Dentre eles, os processos faradaicos são formados por reações de transferência de cargas (por exemplo, elétrons) governadas pela lei de Faraday. Quando uma reação está sob determinadas condições e é considerada desfavorável do ponto de vista termodinâmico ou cinético, processos como adsorção e/ou dessorção podem ocorrer. Esses processos são denominados não-faradaicos ou pseudocapacitivos.

Desta forma, o processo eletroquímico é caracterizado como uma reação heterogênea, isto é, dependente de uma série de etapas para que ocorra a reação redox, sendo a taxa do processo determinada por uma dessas etapas.[38-

[39] As principais etapas que constituem uma reação redox são: (1) transferência da espécie do *bulk* à camada de difusão, (2) adsorção na superfície do eletrodo e/ou reações químicas e (3) transferência eletrônica. Dentre essas etapas, para que a espécie possa sofrer reação redox na superfície do eletrodo, é necessário:

(i) perder as moléculas de solvatação;
(ii) migrar através da dupla camada elétrica;
(iii) ajustar sua esfera de hidratação ao receber/ fornecer elétrons;
(iv) ocorrer o processo inverso durante a migração de uma espécie para o seio da solução.

Segundo Frumkin, Polianovskaya *et al.*,[40] a eletrocatálise é entedida como a aceleração de um processo eletroquímico pela natureza do eletrodo. Bockris, Reddy *et al.*[39] afirmam que basicamente todos os eletrodos que possuem sítios reacionais envolvendo reagentes e/ou intermediários poderiam ser considerados catalíticos, porém, na prática, somente os eletrodos nos quais as velocidades de reação são relativamente rápidas quando comparadas à mesma reação em outros eletrodos.

Os fundamentos que governam as propriedades eletrocatalíticas são semelhantes aos da catálise: (i) a atividade catalítica é função da estrutura eletrônica dos átomos da superfície do material que compõe o eletrodo e (ii) as propriedades superficiais, químicas e estruturais são essenciais na etapa de adsorção, bem como na definição da velocidade e do caminho da reação.[41]

Com isso, no processo eletrocatalítico, as etapas de adsorção e limitações cinética e difusional podem ser modificadas a partir do controle dos componentes do sistema eletroquímico como:[41;44] solução de trabalho (uso de eletrólito suporte, pH,[42] solvente) e as propriedades de transferência eletrônica e de superfície do eletrodo de trabalho[43].

Segundo Schultze e Habib,[45] quando produtos intermediários são formados nos mecanismos de reações que envolvem muitas etapas (reações químicas, adsorção e dessorção longe da interface), a verificação da eletrocatálise de uma determinada etapa é dificultada e/ou ainda o envenenamento do eletrodo pode ocorrer.

No caso de moléculas orgânicas, as etapas de adsorção na superfície do eletrodo são semelhantes aos processos que envolvem simples espécies iônicas.

Entretanto, devido ao maior tamanho, estrutura e orientação dessas moléculas, alguns fatores influenciam essas etapas. Dentre eles, podemos citar: (i) os compostos aromáticos tendem a interagir fortemente com moléculas da vizinhança e do eletrodo, (ii) os grupos funcionais atuam na orientação das moléculas como um todo e (iii) a rugosidade da superfície do eletrodo pode ser um fator determinante na adsorção de moléculas orientadas.[39]

1.1.1 ELETRODOS MODIFICADOS POR POLÍMEROS CONDUTORES

A modificação de eletrodos consiste em imobilizar espécies quimicamente ativas em suas superfícies com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução.[46]

Muitos trabalhos apresentam a aplicação de eletrodos modificados no estudo de processos de transferência eletrônica e de massa. O trabalho de revisão, realizado por Shaidarova e Budnikov,[47] reporta a utilização de eletrodos modificados baseados em metais nobres, filmes poliméricos e seus compósitos aplicados na eletrocatálise de moléculas orgânicas.

A importância dos polímeros condutores foi ressaltada pela primeira vez quando os cientistas Shirakawa, Heeger e Macdiarmid receberam o Prêmio Nobel de Química no ano 2000, referente às pesquisas na área de polímeros condutores, em especial à polimerização anódica da anilina.[48]

Os polímeros condutores se destacam por manterem suas propriedades mecânicas convencionais e possuírem ainda as características elétrica, óptica, eletrônica e magnética encontradas nos metais. Devido a este fato, este material é comumente chamado de “metal sintético”.[49] A propriedade condutora desses polímeros ocorre devido à diferença energética entre os orbitais de maior energia ocupado *HOMO* (do inglês, *high occupied molecular orbital*) e o *LUMO* (do inglês, *low unoccupied molecular orbital*). Esta diferença de energia é conhecida como *band gap* ou lacuna de energia (Le). Quanto menor a diferença entre estes dois níveis de energia, maior será a possibilidade do polímero formado apresentar boa condutividade (semicondutor). Uma menor Le pode ser obtida através do aumento da conjugação da estrutura polimérica ou dopante.[10]

No caso de eletrodos modificados por polímeros condutores, as etapas de adsorção, transferência eletrônica e outras propriedades como inibição à

corrosão, fotoeletroquímicas entre outras, podem ser mudadas pela versatilidade da composição e estrutura superficial das matrizes poliméricas.[50]

Duas importantes características existentes nos polímeros condutores são a estrutura porosa e alta área superficial que permitem seu uso como material suporte para a imobilização de nanopartículas metálicas dispersas na matriz polimérica.[51]

As propriedades do polímero condutor utilizado nesse trabalho, o PEDOT, e as diferentes técnicas de imobilização de nanopartículas metálicas são apresentadas a seguir.

1.2 MATERIAIS HÍBRIDOS

Segundo a IUPAC, o conceito de material híbrido é um material composto de mistura de componentes inorgânicos, orgânicos ou ambos. Os componentes usualmente se interprenetram em escalas menores que 1 μm.[52] A união de materiais poliméricos e substâncias inorgânicas não somente como aditivos constitui um material híbrido. Neste novo material, as propriedades dos precursores podem complementar-se e novas propriedades podem surgir devido ao sinergismo entre os dois componentes. O controle do tamanho destas estruturas possibilita a formação de nanoestruturas híbridas que possuem propriedades específicas e podem ser utilizadas em diversas aplicações envolvendo processos de transferências de elétrons (eletrônicos, catálises, eletroquímica, fotoquímica) ou interações chave-fechadura (recognição, transferência de genes, operações sensoriais).[53-56]

No caso de nanocompósitos híbridos polímero-inorgânico, geralmente temos a substância inorgânica dispersa na matriz polimérica. Essas nanoestruturas apresentam alta atividade química sendo muito interessantes, especialmente aquelas com propriedades eletrocatalíticas, pois podem ser utilizadas em diversas áreas da ciência e tecnologia. Uma ampla faixa de partículas metálicas pode ser formada dentro de matrizes poliméricas, incluindo Cu, Ag, Au, Pt, Pd e Rd. A matriz polimérica usualmente contribui para o controle de tamanho de partícula como também para a passivação da superfície da nanopartícula, impedindo a aglomeração.[55] Nanopartículas metálicas coloidais protegidas por polímeros exibem excelentes propriedades catalíticas, ópticas e

eletrônicas devido ao confinamento quântico e permitem a opção de agregar propriedades específicas da matriz polimérica.[57]

Os principais métodos de obtenção de nanoestruturas híbridas envolvem a preparação prévia de um dos compostos. Nestes casos, a partícula metálica pode ser obtida no polímero previamente formado ou então a polimerização pode ocorrer a partir de nanopartículas funcionalizadas. Outra possibilidade de síntese envolve a preparação simultânea dos compostos por reações químicas.[58-66] Entretanto, apesar do controle da nanoestrutura, um desafio importante é manter sua estrutura coloidal e propriedades quando ela é disposta na forma de filmes finos.

1.2.1 PEDOT E NANOPARTÍCULAS DE OURO

O primeiro trabalho de polimerização anódica do monômero 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) foi realizado por Jonas e Schrader.[67] Os autores encontraram que o polímero resultante PEDOT era altamente condutor e tinha grande estabilidade química e térmica em relação aos outros politiofenos. A FIGURA 2 apresenta a reação de polimerização oxidativa do monômero a PEDOT.

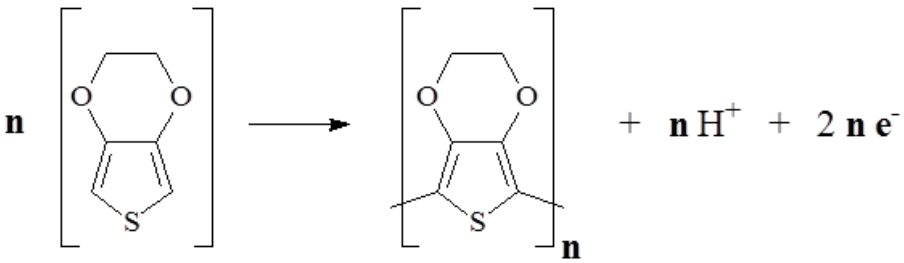


FIGURA 2 – REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA DO EDOT A PEDOT.

O PEDOT possui diversas vantagens quando comparado com outros derivados de politiofenos: baixo potencial de oxidação e baixa Le com boa estabilidade no estado oxidado. Este polímero possui melhor definição regioquímica, pois o bloqueio das posições β do anel heteterocíclico previne a indesejável formação de acoplametos α- β durante a polimerização.[68]

O baixo valor de Le (1,6 – 1,7 eV),[69] deve-se à presença de dois átomos de oxigênio elétrons-doadores adjacentes ao tiofeno e dos elétrons desemparelhados ao longo da cadeia polimérica, resultando em condutividades da ordem de 300 S cm^{-1}.[70-71] A presença de ligações duplas consecutivas na

estrutura polimérica é a responsável pela condutividade intrínseca uma vez que os elétrons π presentes na cadeia polimérica sofrem delocalização.[71] Entretanto devido à baixa solubilidade do material em meio aquoso devem ser empregados surfactantes/estabilizadores poliméricos como o brometo de cetiltrimetilamônio, dodecilsulfato de sódio, polivinilpirrolidona e poliestirenossulfonato sódio (PSS), para a obtenção de uma dispersão aquosa. Dentre estes, o poliânion PSS^- é o mais comumente utilizado, pois pode promover a solubilidade do EDOT como também, estabilizar a dispersão do polímero formado. As estruturas do monômero (EDOT) e do poliânion PSS^- são apresentadas na FIGURA 3, abaixo.

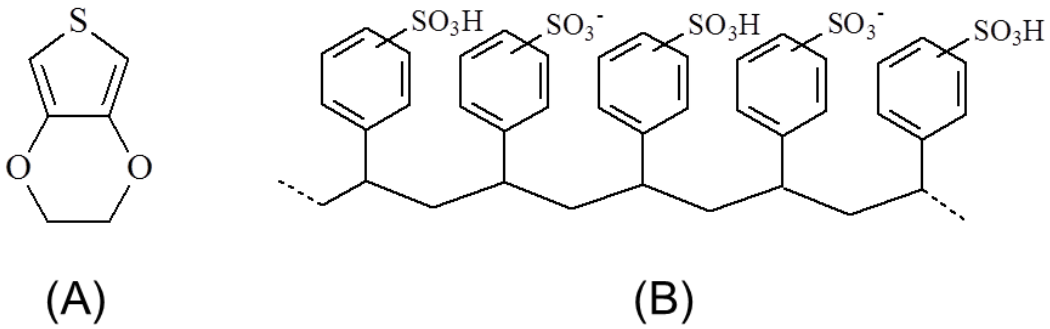


FIGURA 3 – ESTRUTURAS QUÍMICAS (A) MONÔMERO EDOT E (B) POLIÂNION PSS^-.

O baixo valor de Le também é responsável pela possibilidade de transições π- π* que iniciam em limites de baixa energia no espectro visível do PEDOT). Partindo do estado neutro do polímero (reduzido, coloração azul escura) em direção ao processo de oxidação, a absorção óptica diminui tornando o filme transparente. Esta absorção ocorre devido à formação de estruturas com maior grau de oxidação do PEDOT que possuem cargas positivas delocalizadas na cadeia polimérica. Ao reduzir o filme polimérico, os elétrons injetados na cadeia desfazem a estrutura oxidada e o filme retorna ao estado neutro. Durante o processo redox, um ponto isobéstico forma-se no espectro de absorção óptica devido à conversão do estado neutro a oxidado do polímero (FIGURA 4).

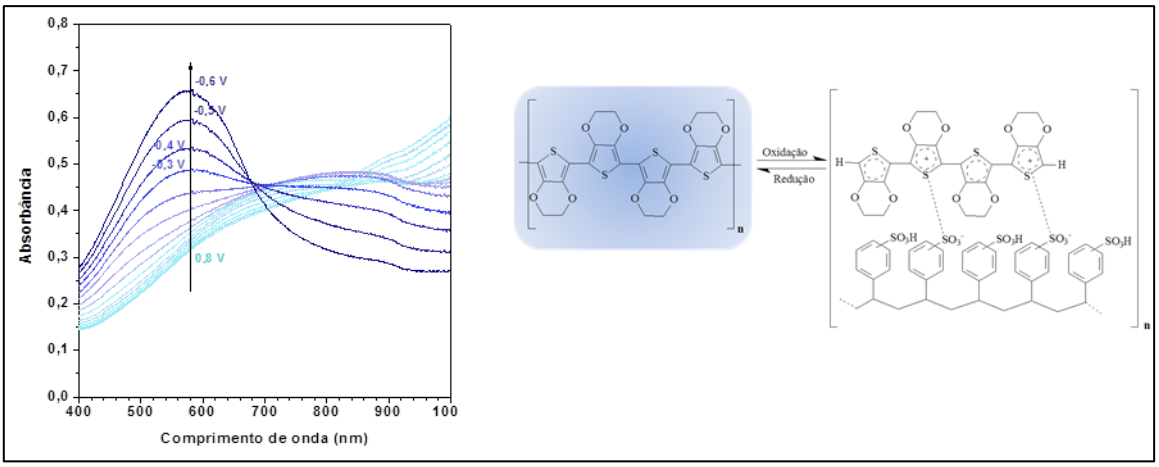


FIGURA 4 – ESPECTROS OBTIDOS DURANTE A TRANSIÇÃO DOS ESTADOS NEUTRO (OU REDUZIDO) PARA OXIDADO DO PEDOT.

Segundo Wakizaka, Fushimi *et al.*,[63] a boa solubilidade do sistema PEDOT:PSS permite a obtenção de filmes finos por meio de técnicas simples e convencionais como o *casting* para a modificação de eletrodos. No caso de filmes formados por *casting*, estes depósitos podem apresentar quebras ao longo do depósito devido ao efeito emulsificante do PSS.[64] Outros métodos podem ser utilizados para a formação de filmes finos de PEDOT:PSS como as deposições por *layer-by-layer* (LbL),[63] eletroforese,[65] eletrospray,[66] *spin*-coating,[72] deposição a vapor,[73] etc.

Um método muito comum de síntese polimérica e possível deposição de filmes finos é a eletrossíntese (ou eletropolimerização) que ocorre por meio da oxidação eletroquímica de monômeros e permite um controle maior na estrutura, qualidade e propriedades do filme.[74] Segundo Kumar, Mathiyarasu e Phani,[75] os filmes poliméricos obtidos por eletropolimerização são aderentes, uniformes e finos. Quando depositados em uma superfície pequena, estes filmes possuem um alto grau de conformidade geométrica e espessura controlável. Esta técnica tem maior importância devido ao requerimento de baixas quantidades de monômero em relação às polimerizações químicas que necessitam de quantidades substanciais, isolamento e caracterização do monômero correspondente. Estudos eletroquímicos também permitem uma análise rápida fornecendo informações importantes sobre as propriedades do material eletropolimerizado.[68] Dentre os principais métodos de eletropolimerização, podem ser citadas a amperometria (ou controle potenciostático), a potenciometria (ou controle galvanostático) e a voltametria cíclica. O método potenciostático permite o planejamento da quantidade de carga oxidada e a definição do potencial

aplicado, impedindo assim que reações paralelas, conhecidas como parasitas ou mesmo a sobreoxidação do polímero ocorram.

Após a obtenção da matriz polimérica, a formação de partículas metálicas na superfície polimérica pode ocorrer por meio de um método chamado *electroless* (do inglês, sem processo eletroquímico). Este processo foi bem detalhado em literatura para os polímeros contendo átomos de nitrogênio, por exemplo, a poli(anilina) e o poli(pirrol). Segundo os autores, a deposição das partículas metálicas ocorre espontaneamente devido à interção entre o átomo de nitrogênio e os íons $AuCl^{4-}$ presentes em soluções ácidas.[76]

No PEDOT, a incorporação de partículas metálicas no polímero oxidado é realizada com soluções contendo seus sais. A interação metal-polímero ocorre devido à forte interação entre os átomos de enxofre e ouro.[77-79] Diferentes trabalhos apresentam a combinação do método *electroless* e etapas eletroquímicas de deposição para obtenção de estruturas poliméricas contendo partículas metálicas.[80-81] Alguns trabalhos obtiveram microesferas de ouro em filmes de PEDOT por estes métodos.[77; 82] Diferentes aplicações são obtidas por estes materiais. As propriedades eletrocrômicas do PEDOT modificado com nanopartículas de ouro foram investigadas e apresentaram melhores resultados nestas propriedades em relação ao polímero sozinho.[72] Terzi, Zanfrognini *et al.* [83] estudaram a síntese eletroquímica do PEDOT, seguida de inserção de nanopartículas pré-sintetizadas. O novo material foi utilizado para a eletrocatálise de glicose, ácido ascórbico e dopamina.

1.3 NITROFENÓIS

Nesse item, algumas propriedades físico-químicas relacionadas aos nitrofenóis são apresentadas para a compreensão dos processos de decomposição eletroquímica dos nitrofenóis, explicados no decorrer do trabalho. Segundo Lund,[84] o processo de redução de nitrobenzenos substituídos depende da interação entre os grupos presentes no anel aromático.

Nos isômeros de mononitrofenóis, as diferentes posições dos grupos substituintes são responsáveis pelas propriedades desses compostos.[85] No caso do grupo OH, ele é chamado de *orto* e *para* dirigente, isto é, o ataque de grupos

eletrofílicos é direcionado a essas posições. Assim, nenhuma substituição ocorre na posição *meta*.

Ao contrário da dirigência da hidroxila, o grupo nitro é conjugado com os elétrons π do benzeno, tornando o anel menos reativo ao ataque eletrofílico. Após a remoção da densidade eletrônica das posições *orto* e *para*, a posição com menor deficiência em elétrons torna-se a *meta*. Consequentemente, o grupo nitro é *meta*-dirigente, como mostrado na a FIGURA 5.[86]

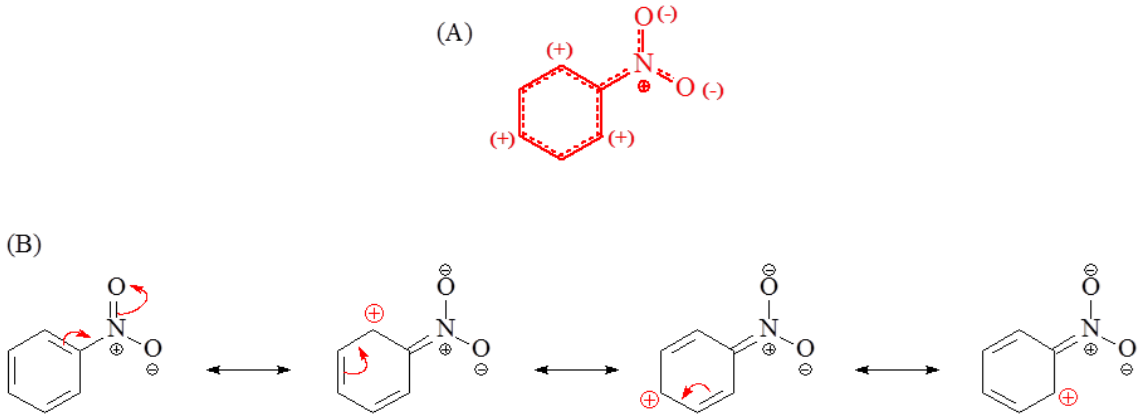


FIGURA 5 – ESTRUTURAS DE NITROFENOL E DEFICIÊNCIA ELETRÔNICA NAS POSIÇÕES *orto* e *para* (A) CONJUGAÇÃO DE ELÉTRONS π ENTRE O GRUPO NITRO E O ANEL BENZÊNICO E (B) ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA.

A presença de grupos doadores de elétrons (hidroxila, OH) e retiradores de elétrons (nitro, NO_2) na mesma molécula pode afetar sua estrutura. A posição do grupo nitro no *o*-nitrofenol possibilita a formação de ligações de hidrogênio intramoleculares, tornando a molécula mais planar e contribuindo para o efeito retirador de elétrons.[85] Nos isômeros *m*- e *p*-nitrofenol, as interações entre os grupos substituintes ocorrem por meio de ligações intermoleculares (FIGURA 6).[86]

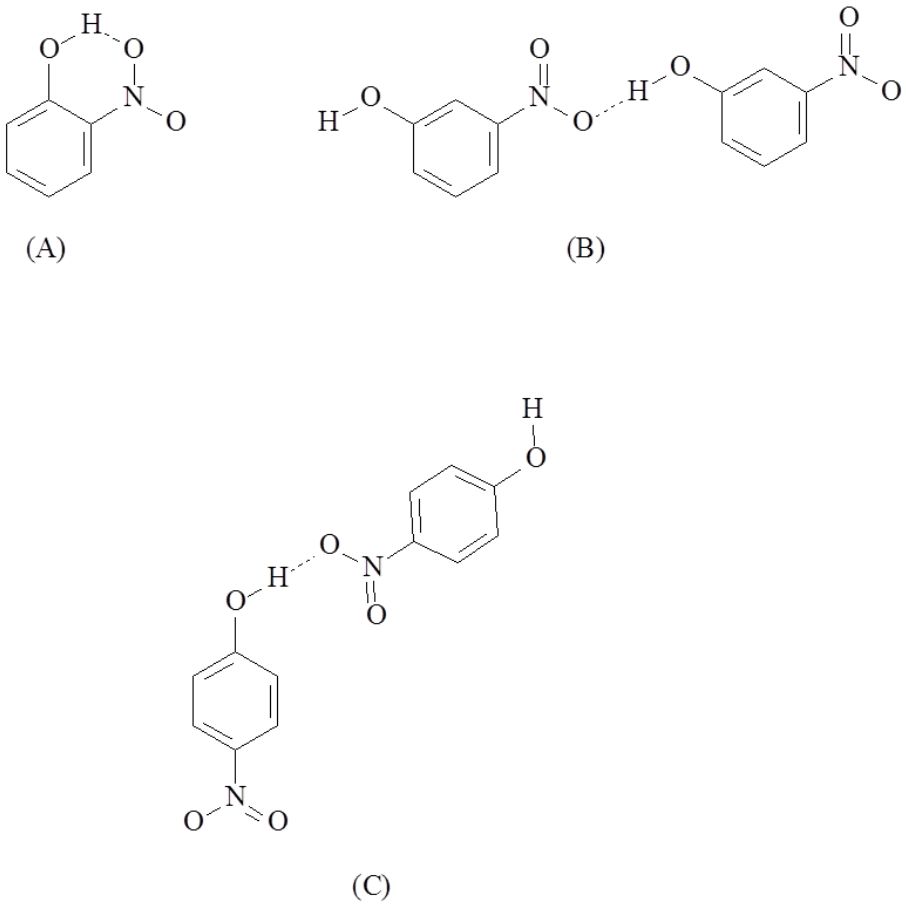


FIGURA 6 – LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENTRE OS GRUPOS SUBSTITUINTES NOS ISÔMEROS DE NITROFENL: (A) *o*- (INTERAMOLECULAR), (B) *m*- (INTERMOLECULAR) E (C) *p*-NITROFENOL (INTERMOLECULAR). [86]

As propriedades físico-químicas desses isômeros, como a acidez (valores de pKa), o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), o diâmetro efetivo (DE) das moléculas e a solubilidade em água, são fortemente influenciadas pelos efeitos citados. Essas propriedades serão discutidas durante o estudo do mecanismo de reduções dos isômeros de nitrofenóis.

2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Esse trabalho teve como objetivo o estudo das propriedades interfaciais de eletrodos modificados PEDOT:PSS/Au NPs e sua aplicação no processo eletrocatalítico dos isômeros de nitrofenóis.

Os objetivos específicos foram:

- Modificar os eletrodos ITO a partir da eletropolimerização do PEDOT:PSS realizada por dois distintos regimes: cronoamperométrico e potenciodinâmico, seguidos da inclusão de nanopartículas de ouro nos eletrodos modificados pela matriz polimérica;

- Avaliar as propriedades de transferência de carga e superficiais dos eletrodos modificados;

- Aplicar os eletrodos modificados na eletrocatálise do processo de redução dos isômeros *o*-, *m*- e *p*-nitrofenol.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS

Todas as soluções descritas nesse trabalho foram preparadas com água Mili-Q (resistividade 18.10^4 Ω cm^{-1}). Os eletrodos de óxido de estanho dopado com índio (ITO) foram provenientes da marca Delta Technologies (resistência 5 - 15,0 Ω cm^{-2}). Anterior às etapas de modificação, os eletrodos foram limpos com etanol (P.A. – Synth) em banho de ultrassom por 15 minutos, seguido de enxágue com água. Em todos os experimentos realizados com os eletrodos, a área geométrica utilizada foi igual a 1,0 cm^2.

3.1.1 Eletropolimerização

Foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB – *modelo PGSTAT 30* para as etapas de modificação dos eletrodos de ITO. O sistema eletroquímico foi composto por três eletrodos: o ITO como eletrodo de trabalho (ET), uma chapa de platina (área geométrica: 1,8 cm^2) como contra-eletrodo (CE) e um eletrodo de referência (ER) formado por Ag/AgCl/Cl^-_{sat}. O eletrólito de trabalho, escolhido com base em literatura,[87] foi uma solução contendo $1,0x10^{-2}$ mol L^{-1} de 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT, 97% – Aldrich) e $1,0x10^{-4}$ mol L^{-1} de poli(estirenosulfonato de sódio) (NaPSS – Aldrich). O EDOT foi previamente purificado por meio de destilação simples e após a montagem da célula eletroquímica, a solução preparada foi desaerada com gás nitrogênio (White Martins – 4.6), a fim de minimizar a formação de dímeros e oligômeros em contato com o ar.

Inicialmente, a eletropolimerização foi realizada utilizando o modo potenciostático, sendo aplicado um primeiro potencial (E_1) igual a 0,65 V por 15 segundos, seguido de um segundo potencial (E_2) igual a 1,25 V, até a obtenção de valores de densidade de carga de oxidação: 50, 25 e 5 mC cm^{-2}. Esse conjunto formado por amperometria (método potenciostático) foi denominado de eletrodo modificado **PEDOT:PSS$_{(pot)}$**.

Para posterior comparação durante as caracterizações morfológicas, optou-se também realizar a eletropolimerização por meio da técnica de

voltametria cíclica (método potenciodinâmico), baseada em trabalhos descritos na literatura.[88-90] Mantendo a mesma configuração do sistema eletroquímico utilizado nas amperometrias, a modificação dos eletrodos foi realizada no intervalo de potencial entre 0,00 a 1,20 V, sob velocidade de varredura igual a 65,0 mV s^{-1}. Esse segundo conjunto de eletrodos modificados foi denominado de **PEDOT:PSS$_{(volt)}$**.

3.1.2 Deposição de ouro

Após a modificação inicial dos eletrodos de ITO por eletropolimerização, os conjuntos formados foram lavados em água por meio de imersão para a retirada de possíveis monômeros adsorvidos no depósito polimérico.

Após a lavagem, cada eletrodo foi imerso em solução 1,0x10^{-5} mol L^{-1} de tetracloroaurato ácido ($HAuCl_4$, 99,99% - Aldrich) em diferentes intervalos de tempo (1, 3 e 15 min), sob agitação magnética. Em seguida, realizou-se novamente a lavagem dos eletrodos em água e, separadamente, cada eletrodo foi submetido à redução eletroquímica. Essa última etapa de modificação foi realizada em solução 1,0x10^{-1} mol L^{-1} de cloreto de potássio (KCl, P.A. – Synth), sob aplicação de potencial catódico igual a -1,00 V durante 5 s. Ao final, os eletrodos foram lavados em água e caracterizados nos itens a seguir. Os conjuntos de eletrodos modificados por eletropolimerização seguida de deposição de ouro foram denominados **PEDOT:PSS/Au$_{(1,\ 3\ ou\ 15min)}$**, conforme a etapa de deposição polimérica efetuada.

3.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E MORFOLÓGICA

3.2.1 Voltametrias cíclicas

Para avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados, primeiramente foram realizados experimentos de voltametria cíclica com soluções contendo diferentes valores de pH. Foram utilizados como eletrólitos de trabalho: solução ácido clorídrico (HCl, P.A. – Synth)/ cloreto de potássio – pH 1,2, solução tampão biftalato (KHC_8HO_4, P.A. – Synth) – pH 4,0, solução de KCl pH 7,0 e solução de ácido bórico (H_3BO_3 – Labsynth)/KCl pH 9,2.

O eletrodo modificado foi submetido ao total de três varreduras cíclicas em cada eletrólito, sendo lavado em água a cada mudança de solução.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas para os eletrodos modificados. Nesses experimentos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU pertencente ao Centro de Microscopia da UFPR e um microscópio eletrônico de varredura Jeol FEG-SEM *modelo JSM-7401F*, equipamento localizado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP). Apesar da baixa condutividade do material polimérico, não foi realizada a metalização das amostras com ouro ou o recobrimento com carbono, pois ambos prejudicariam a visualização das partículas de ouro formadas durante a modificação do eletrodo.

3.2.3 Microscopia de Força Atômica (*AFM*)

Para avaliação da morfologia e rugosidade obtidas pelos métodos de eletropolimerização, as análises de *AFM* apresentadas nesse trabalho foram realizadas no IQUSP em um microscópio de força atômica Pico *SPM-LE Imaging Molecular*, modo de contato intermitente.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a realização da caracterização dos eletrodos modificados por MET, os eletrodos modificados foram separadamente imersos em um volume total de 1,0 mL de etanol, durante um período de 3 horas. Após esse intervalo, os eletrodos ainda imersos foram cuidadosamente raspados para a retirada dos depósitos e, em seguida, foram recolhidas alíquotas da solução final para a preparação das amostras.

Grades de cobre foram utilizadas, previamente revestidas com carbono, para depositar um volume aproximado de 10 µL da solução final. Após o depósito, o conjunto foi submetido à secagem sob pressão reduzida em dessecador. Não foi realizada a liofilização das amostras. Nessas análises, foi

utilizado um microscópio eletrônico de transmissão *JEOL JEM 1200EX-II* pertencente ao Centro de Microscopia da UFPR, operando a 120 kV.

3.2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*EIS*)

Nesses experimentos, utilizou-se um potenciostato/galvanostato IVIUM CompactStat. Cada eletrodo foi submetido a três voltametrias cíclicas anterior às medidas de *EIS*. Utilizando o mesmo sistema eletroquímico citado no **item 3.2.2**, o eletrodo modificado foi colocado a uma distância fixa de 3,0 cm do CE e a 1,0 cm do ER. As medidas de *EIS* foram realizadas utilizando um sinal de potencial alterno igual a 5,0 mV rms na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-1} Hz. O modo potenciodinâmico – no intervalo de 0,55 a -0,75 V (a cada 0,10 V) – permitiu que para cada valor de potencial contínuo fossem adquiridos os valores de impedância. Anteriormente a cada medida, foi aplicado o potencial de sinal contínuo por 30 segundos como pré-tratamento.

Com o uso do software IviumSoft foram obtidos os valores de impedância real e imaginária e módulo de impedância em cada frequência. O tratamento dos dados obtidos foi efetuado com o auxílio dos softwares ZView e Origin 8.0.

3.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os eletrodos modificados foram caracterizados por espectroscopia RAMAN utilizando duas linhas de excitação: laser de Ar (514 nm) e He-Ne (632,8 nm). O equipamento usado nesses experimentos foi um espectrofotômetro *Renishaw* acoplado a um microscópio de resolução espacial de 1 μm (lente de 50x), pertencente ao Departamento de Química da UFPR.

3.4 ELETROCATÁLISE DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE NITROFENÓIS

Após as caracterizações, foi realizado o estudo de processos eletrocatalíticos de redução do grupo nitro presente nos isômeros de nitrofenóis: *orto*-, *meta*- e *para*-nitrofenol para os eletrodos modificados. A detecção dos compostos foi realizada separadamente, em meio de solução tampão biftalato pH

4,0, por meio de duas técnicas potenciodinâmicas: voltametria cíclica e voltametria linear.

3.4.1 Voltametrias cíclica e linear

O sistema eletroquímico usado nas duas medidas foi mantido e constituído por três eletrodos (ET-CE-ER), conforme descrito no **item 3.2.2**. O volume total do eletrólito de trabalho foi igual a 15,0 mL.

Foram utilizadas soluções de nitrofenóis (com concentração igual a $2,5x10^{-3}$ mol L^{-1}). Após a montagem do sistema, cada eletrodo de trabalho foi submetido a três ciclos voltamétricos para estabilização e, em seguida, foram efetuadas as adições de alíquotas de cada nitrofenol, separadamente, a cada ciclo até atingir a concentração máxima em sistema igual a $2,3x10^{-4}$ mol L^{-1} (total de 14 ciclos).

Após as detecções em triplicata, novos eletrodos foram utilizados para efetuar voltametrias reversas com a concentração total igual a $2,3x10^{-4}$ mol L^{-1}.

Ao final dessa etapa, realizou-se a detecção de cada nitrofenol, separadamente, por meio de voltametria linear mantendo as concentrações utilizadas nas voltametrias cíclicas e os experimentos, em triplicata.

3.4.2 Ângulo de contato

Inicialmente, os líquidos utilizados foram diiodometano (CH_2I_2, P.A. – Synth) e água. As medidas foram feitas em um sistema artesanal, sendo composto por: suporte de nivelamento, micropipeta de 10 µL, câmera fotográfica CANON *PowerShot A610* (resolução 5.0 mega pixels, abertura diafragma: 5,6), fonte luminosa, anteparo e lamínula de vidro (FIGURA 7).

Utilizou-se gotas sésseis com volume de 3 µL do líquido, em um ambiente com condições controladas de temperatura (20,4 + 0,8 °C) e umidade relativa (32,5 + 2,7 %).

Para cada eletrodo, três gotas de cada líquido foram formadas, sendo obtidos dois ângulos por gota (esquerdo e direito), totalizando um total de seis valores de ângulo para cada líquido.

Após a caracterização da superfície dos eletrodos, novos eletrodos foram utilizados para a medição do ângulo de contato de gotas sésseis formadas pelas

soluções de nitrofenóis preparadas no **item 3.4.1**. A medição com esses líquidos foi efetuada da mesma maneira descrita anteriormente para água e diiodometano.

FIGURA 7 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO SISTEMA UTILIZADO PARA A MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO.

3.4.3 Espectroscopia RAMAN – nitrofenóis

Os eletrodos modificados foram analisados novamente por espectroscopia RAMAN nas mesmas condições de linhas de excitação apresentadas no **item 3.3**. Porém, nessa caracterização, anterior às análises, gotas dos isômeros de nitrofenóis foram dispostas separadas em cada eletrodo e, em seguida, os eletrodos foram secos sob pressão reduzida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor entendimento e discussão nesse item, os resultados foram divididos em duas partes. Primeiramente, os eletrodos modificados foram caracterizados por diferentes técnicas e, em seguida, utilizados para o estudo de processos eletrocatalíticos durante a redução de isômeros de nitrofenóis. O fluxograma (FIGURA 8) abaixo apresenta a divisão realizada e seus tópicos de discussão.

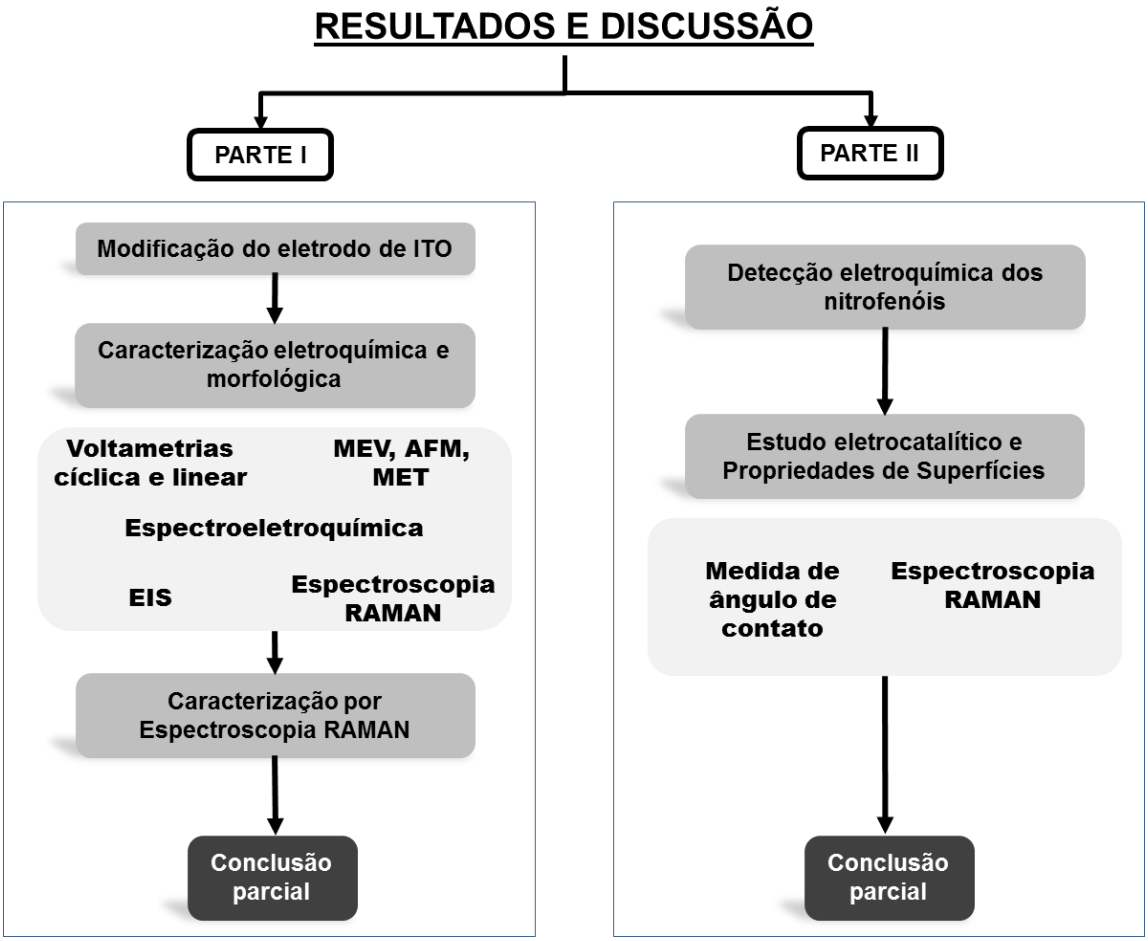


FIGURA 8 – FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DO ITEM RESULTADOS E DISCUSSÃO.

PARTE I

4.1 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PEDOT:PSS

A escolha dos regimes de eletropolimerização (potenciostático e potenciodinâmico) do EDOT para a modificação dos eletrodos de ITO foi realizada com base em trabalhos que apresentaram estudos de crescimento de depósitos de PEDOT em meio aquoso, presentes na literatura.[87; 90-92]

Os amperogramas e o voltamograma cíclico obtidos durante o processo de eletropolimerização são mostrados na FIGURA 9. A modificação por amperometria foi efetuada mantendo os potenciais aplicados constantes, porém com diferentes limites de carga de eletropolimerização.

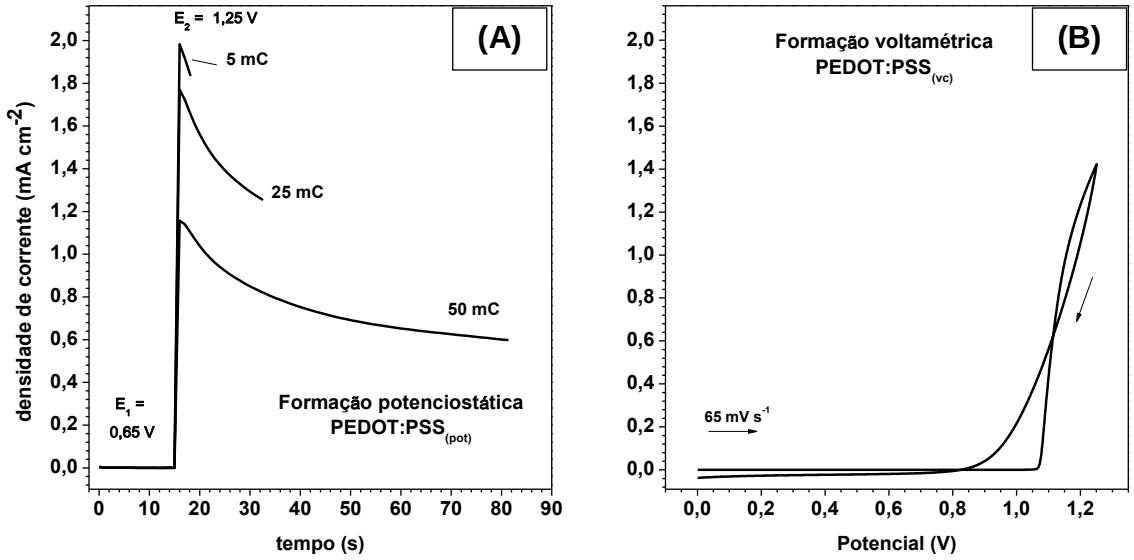


FIGURA 9 – ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE PEDOT:PSS EM ELETRODO DE ITO. (A) AMPEROGRAMAS COM DIFERENTES CARGAS DE OXIDAÇÃO E (B) VOLTAMOGRAMA CÍCLICO (E = 0,00 A 1,25 V, v = 65,0 mV s^{-1}). ELETRÓLITO: SOLUÇÃO EDOT 1,0x10^{-2} MOL L^{-1} + NaPSS 1,0x10^{-4} MOL L^{-1}.

Conforme apresenta Randriamahazaka,[93] o comportamento obtido das curvas amperométricas (FIGURA 9 (A)) pode ser explicado por meio do processo de eletropolimerização do EDOT, descrito pela teoria da eletrocristalização.[94] Segundo essa teoria, durante a aplicação do potencial de oxidação ocorre o aparecimento de um máximo de corrente capacitiva referente ao carregamento da dupla camada, o qual é seguido por um decaimento exponencial que ocorre devido à difusão dos monômeros a partir da solução. Esse decaimento de corrente é chamado de tempo de indução e dá início ao processo de formação de

oligômeros que, ao atingirem determinada concentração, formam regiões de alta densidade oligomérica. Após o tempo de indução, novamente ocorre um aumento nos valores de corrente referente ao processo de nucleação que, em seguida, atinge um patamar durante o crescimento do depósito.

Contudo, o comportamento apresentado nas curvas cronoamperométricas apresentadas na FIGURA 9 (A) difere do descrito pela teoria em algumas regiões. A aplicação de um primeiro potencial igual a 0,65 V foi realizada com o propósito de minimizar o aumento de corrente capacitiva e possíveis distorções durante o processo de carregamento da dupla camada, conforme citado em literatura.[87] Em relação à ausência do tempo de indução nos dados experimentais, Yamato, Ohwa *et al.*[92] atribuíram à utilização de potenciais de eletropolimerização do PEDOT acima de 0,95 V, a qual provoca a diminuição do tempo de indução e, consequentemente, iniciam o processo de nucleação, seguido do crescimento do depósito. O comportamento das curvas obtido foi semelhante ao apresentado por Tamburri, Orlanducci *et al.*[87]

Diferentemente do método anterior, a formação potenciodinâmica (FIGURA 9(B)) não permite o controle de carga durante o experimento. O intervalo de potencial utilizado foi baseado em trabalhos apresentados em literatura[95] para evitar possíveis processos de sobreoxidação do polímero que ocorrem em altos valores de potencial. Esse segundo regime foi realizado visando possíveis comparações do comportamento eletroquímico e morfológico em relação ao filme potenciostático de 5 mC. Inicialmente, foram testadas diferentes velocidades de varredura e com base nos valores de cargas obtidos a partir dos voltamogramas, foi escolhida a velocidade igual a 65,0 mV s^{-1} para obtenção do depósito voltamétrico de 5 mC .

Com base no voltamograma apresentado na FIGURA 9 (B), observou-se um aumento de corrente anódica após o potencial de 0,90 V referente ao início da oxidação do monômero. Ao retornar no sentido catódico, ocorre um cruzamento entre as curvas descrito como *loop*[96] de nucleação característico para o regime potenciodinâmico de eletropolimerização. Segundo Heinze, Rasche *et* al,[96] quando a formação voltamétrica é realizada por mais de um ciclo, o cruzamento ocorre somente no primeiro ciclo. O autor explica que é necessária uma energia de ativação promovida por um sobrepotencial para iniciar o processo de nucleação. Conforme apresentado por Patra, Barai *et al.*,[90] a

eletropolimerização voltamétrica de PEDOT induz ao crescimento descontínuo do depósito e sua formação ocorre de camada em camada, a cada ciclo.

Os comportamentos eletroquímico e morfológico obtidos para os eletrodos modificados foram avaliados em seguida para possível correlação com os diferentes métodos de eletropolimerização.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E MORFOLÓGICAS DO PEDOT:PSS

4.2.1 Escolha do eletrólito de trabalho

Para a caracterização eletroquímica, inicialmente foi realizada a escolha do eletrólito de trabalho do sistema eletroquímico. Em experimentos iniciais efetuados com eletrodos de ITO não modificados, foi observado que a utilização de soluções ácidas (pH < 3,0) em voltametrias cíclicas propiciava a redução do óxido de estanho presente no eletrodo de ITO. O processo observado ocorria a partir de -0,80 V durante a varredura catódica e, em seguida, um pico de oxidação (0,35 V) era formado após inversão do sentido da varredura.

Para a avaliação do comportamento voltamétrico dos eletrodos modificados, foi utilizado um eletrodo PEDOT:$PSS_{(pot)}$ – 50 mC em diferentes meios: ácido (pH 1,2 e 4,0), neutro (pH 7,0) e básico (pH 9,2), como mostra a FIGURA 10.

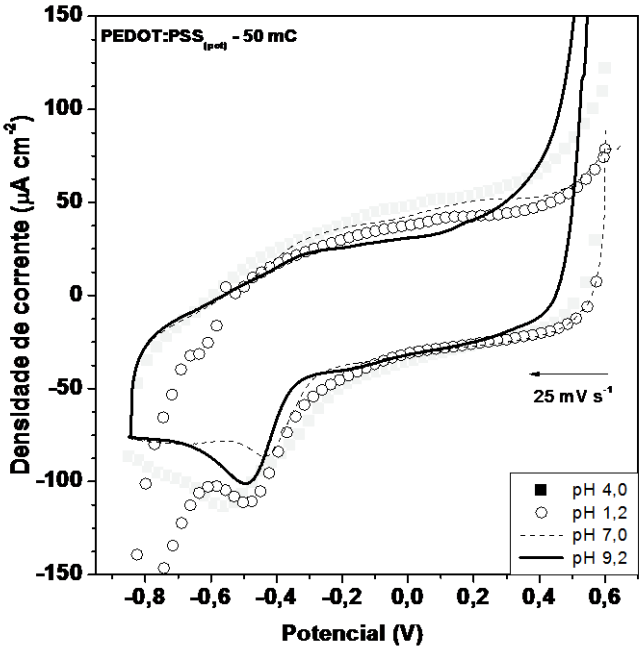


FIGURA 10 – PERFIS VOLTAMÉTRICOS DO ELETRODO MODIFICADO PEDOT:$PSS_{(pot)}$ – 50 mC OBTIDOS EM DIFERENTES ELETRÓLITOS: TAMPÃO BIFTALATO (pH 4,0), HCl/KCl (pH 1,2), KCl (pH 7,0) E H_3BO_3/KCl (pH 9,2). E = 0,60 A -0,85 V, v = 25,0 mV s^{-1}.

A partir da FIGURA 10, analisando o comportamento voltamétrico obtido para o pH 9,2, ocorre um aumento na corrente anódica a partir de 0,40 V. Segundo Tehrani, Kanciurzewska *et al.*,[97] o uso de soluções alcalinas facilita o alcance do potencial de sobreoxidação do PEDOT:PSS, induzindo à quebra nas conjugações da cadeia polimérica e também a formação de grupos carbonila, carboxila e sulfito no polímero. Os autores relacionaram a sobreoxidação catalisada por hidroxilas presentes no meio com o aumento da resistividade do polímero. Outros estudos[90; 92; 98] abordam a estabilidade do PEDOT:PSS em diferentes meios, sendo os melhores resultados de condutividade obtidos em meio ácido. Segundo Aleshin, Williamns *et al.*,[99] eletrólitos com baixos valores de pH contribuem para a oxidação do polímero, aumentando assim a condutividade do mesmo. Os menores valores de densidade de corrente observados na redução do polímero ocorreram com a utilização do eletrólito de KCl (pH 7,0).

Observou-se que em pH 1,2 ainda ocorre um processo catódico após -0,60 V, que pode ser atribuído à evolução do hidrogênio ou redução do óxido de estanho do eletrodo de ITO. Utilizando a solução tampão biftalato (pH 4,0), foram obtidos valores de densidade de corrente de redução próximos aos observados para o pH 1,2, porém sem a presença da região atribuída ao hidrogênio observada no menor valor de pH. Comparando os resultados obtidos para os

valores de pH 1,2 e 4,0, optou-se pela utilização da solução tampão biftalato pH 4,0 como eletrólito de trabalho para evitar o processo de redução do eletrodo de ITO quando comparado ao eletrodo modificado. Outro motivo importante na escolha dessa solução foi que a mesma será utilizada no estudo de processos de redução de nitrofenóis.

4.2.2 Processos redox nos eletrodos modificados

Após a escolha do eletrólito de trabalho para as caracterizações eletroquímicas dos eletrodos modificados, foram realizadas voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura (2,0 a 50,0 mV s^{-1}) para o estudo dos processos redox do sistema (FIGURA 11). O eletrodo PEDOT:$PSS_{(pot)}$ – 50 mC foi utilizado novamente, nesse item, para representar o conjunto de eletrodos modificados.

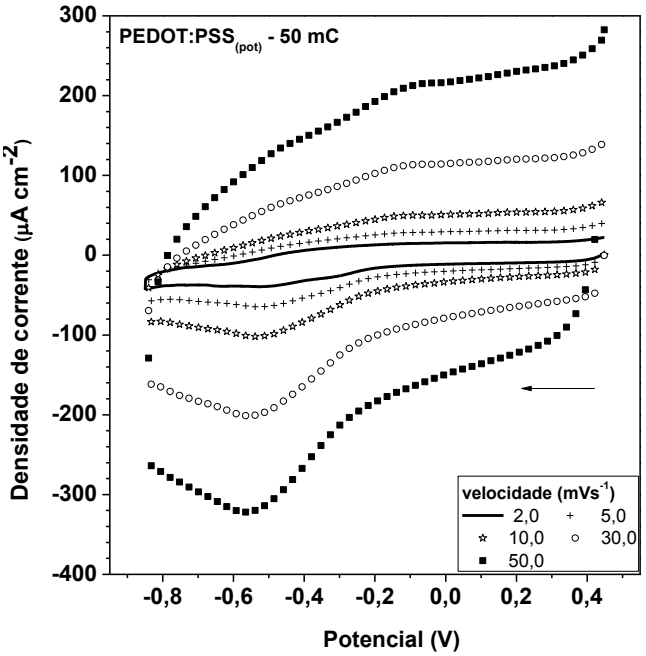


FIGURA 11 – COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO ELETRODO MODIFICADO PEDOT:$PSS_{(pot)}$ – 50 mC EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA: 2,0 A 50,0 mV s^{-1}, EM SOLUÇÃO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. E = 0,50 A -0,85 V.

Com base no perfil voltamétrico apresentado na FIGURA 11, sob velocidade de varredura igual a 50 mV s^{-1}, foi observada a presença de um processo catódico em aproximadamente -0,56 V seguido de uma onda anódica em -0,06 V, após a inversão do sentido da varredura. A magnitude da corrente dos processos observados diminuiu com a velocidade de varredura.

Outro fator importante observado foi a separação entre os potenciais de pico ($\Delta E = |E_{oxi} - E_{red}| = 0{,}50$ V), que indica um comportamento explicado por diferentes processos que ocorrem no sistema e são descritos a seguir. Durante o processo de redução do PEDOT:PSS, o PEDOT atinge o estado neutro e ocorre um excesso de cargas negativas referentes ao PSS^- não contrabalanceadas. Assim, os cátions presentes no eletrólito (K^+, H^+) são inseridos na matriz polimérica para contrabalancear esse excesso. A reação referente ao processo de inserção de cátions pode ser representada pelo esquema abaixo (FIGURA 12).

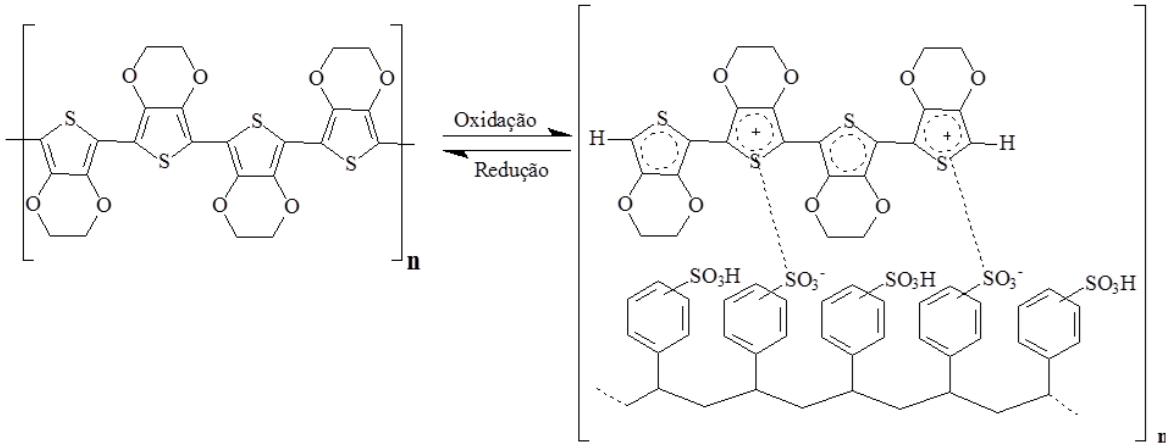


FIGURA 12 – ESQUEMA ESTRUTURAL DO PROCESSO DE REDUÇÃO DO PEDOT:PSS.

No caso do PEDOT:PSS, o poliânion PSS^- é imóvel e apenas cátions podem ser trocados para o balanço de cargas. O processo de oxidação é atingido com a expulsão de cátions e prótons.[100] Dessa forma, o PEDOT:PSS é citado algumas vezes em literatura como "trocador de cátions",[101] porém o comportamento do voltamograma para esse sistema não pode ser explicado apenas por processos de troca iônica e eletrônica. Segundo Chen, Xing *et al.*,[102] durante o processo redox, além da transferência de espécies carregadas (elétrons e íons), ocorre uma variação do volume do sistema (*swelling*) causada principalmente pela transição estrutural entre os estados reduzido e oxidado. Para polímeros eletroativos, o processo redox pode ser descrito como resultado de processos de relaxação (variação de volume), reações eletroquímicas e difusão no estado sólido.[103]

Continuando a análise da FIGURA 11, a diferença entre o formato das ondas anódica e catódica representa uma segunda característica importante do sistema. Esse comportamento é atribuído ao fenômeno chamado histerese ou "efeito de memória" e ocorre na maioria dos polímeros condutores.[104-106] No caso

do PEDOT, os valores maiores de corrente catódica ocorrem devido à maior energia necessária para o crescimento de uma camada isolante (estado reduzido ou neutro) que age como uma barreira à transferência eletrônica nas próximas camadas (sentido da reação ITO → polímero). No processo oposto, durante a oxidação o transporte eletrônico é facilitado, uma vez que as camadas isolantes são transformadas em condutoras. Segundo Hass, Garcia-Cañadas *et al.*,[107] diversos fatores são propostos para a explicação da histerese em sistemas poliméricos: o efeito de rearranjos das cadeias poliméricas,[108] a contribuição da interação entre as espécies envolvidas no processo redox,[109] e a influência da baixa condutividade do filme no início do processo anódico.[110]

4.2.3 Influência da carga e do regime de eletropolimerização

Os eletrodos modificados foram analisados por voltametria cíclica (FIGURA 13) para avaliação da possível influência da quantidade de carga depositada e dos métodos de eletropolimerização.

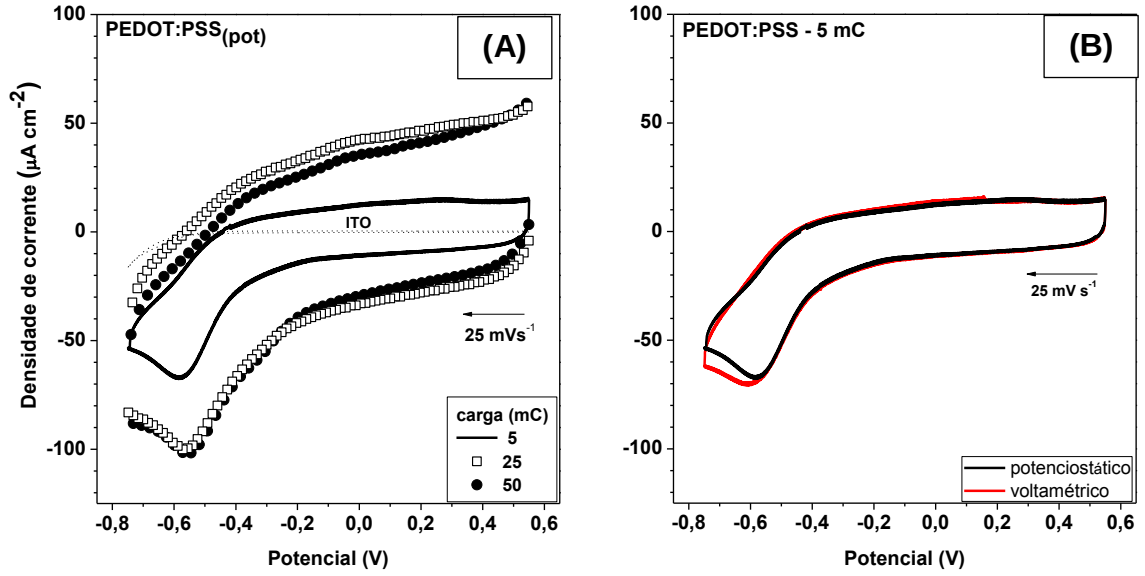


FIGURA 13 – PERFIS VOLTAMÉTRICOS DOS ELETRODOS MODIFICADOS (A) POTENCIOSTÁTICOS CONTENDO DIFERENTES CARGAS DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO – 50, 25 E 5 mC E (B) POR DIFERENTES MÉTODOS CONTENDO 5 mC, EM SOLUÇÃO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0.

Os voltamogramas cíclicos apresentados na FIGURA 13 (A) mostram o aumento da área com o aumento da quantidade de carga eletrodepositada de $PEDOT:PSS_{(pot)}$. A posição da onda catódica não variou com o aumento de carga e devido à rapidez do processo anódico, similar a um capacitor pseudocapacitivo,

a oxidação do polímero não foi observada para o eletrodo contendo 5 mC. Para esse último eletrodo, a região abrangendo o intervalo -0,20 a 0,55 V foi formada por correntes não-faradaicas (reações de intercalação e distribuição de pólarons) caracterizando o comportamento pseudocapacitivo do sistema,[111] o qual permite a aplicação das propriedades do PEDOT:PSS em dispositivos de memória, supercapacitores, entre outros.[106; 112]

A semelhança entre os voltamogramas obtidos para os eletrodos contendo 25 e 50 mC pode ser relacionada ao crescimento do filme. Segundo resultados experimentais obtidos por Pickup e Ren[113] para depósitos de PPy:PSS, a formação dos aglomerados ocorre a partir dos poros, fechando-os e diminuindo sua condutividade. Assim, supõe-se que o aumento da carga eletropolimerizada atingiu um limite no qual a condutividade dos poros diminui e consequentemente, os valores de corrente não aumentam proporcionalmente com a quantidade de material.

Comparando os perfis voltamétricos dos eletrodos modificados por cronoamperometria e voltametria cíclica, contendo 5 mC (FIGURA 13 (B)), observou-se um pequeno deslocamento negativo (menor que 3 mV) na onda catódica do polímero para o depósito voltamétrico, quando comparado com o potenciostático. Entretanto, esse valor não foi considerado significativo. O comportamento pseudocapacitivo observado anteriormente no eletrodo potenciostático manteve-se para o eletrodo voltamétrico.

Segundo Xu, Liu *et al.*,[114] as propriedades e aplicações do PEDOT dependem principalmente da estrutura e morfologia do depósito. Assim, a superfície dos eletrodos modificados foi caracterizada por MEV e *AFM* para analisar possíveis correlações entre as diferenças encontradas nos voltamogramas e suas morfologias.

A imagens de MEV obtidas para os eletrodos PEDOT:$PSS_{(pot)}$ – 50 e 25 mC são mostradas na FIGURA 14. A escolha de não metalizar as amostras nessa técnica foi realizada para posterior comparação com as imagens após a modificação com solução de ouro. Devido a esse fato, a visualização da estrutura polimérica foi dificultada, sugerindo apenas a presença de aglomerados na superfície do polímero.

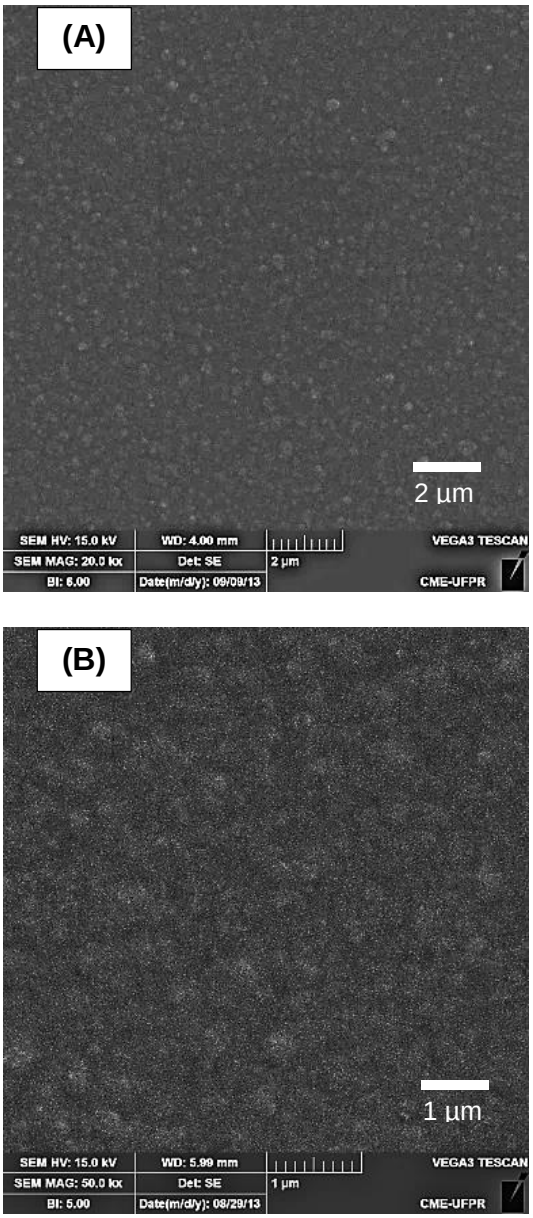


FIGURA 14 – IMAGENS DE MEV DOS ELETRODOS MODIFICADOS POR CRONOAMPEROMETRIA (A) PEDOT:$PSS_{(pot)}$ – 50 mC e (B) PEDOT:$PSS_{(pot)}$ – 25 mC.

Em seguida, os eletrodos modificados por filmes finos contendo 5 mC (PEDOT:$PSS_{(pot)}$ e PEDOT:$PSS_{(volt)}$) foram analisados por um microscópio eletrônico de alta resolução e as imagens obtidas são mostradas na FIGURA 15. As imagens de MEV obtidas para esses eletrodos foram comparadas com os resultados de *AFM* (FIGURA 16).

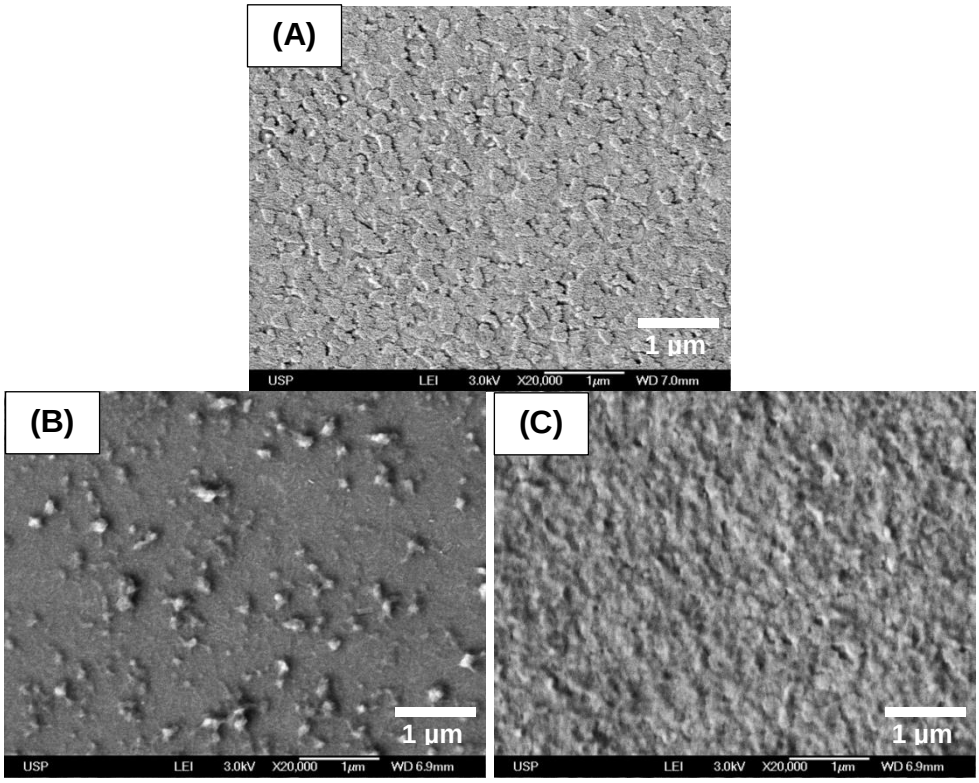


FIGURA 15 – IMAGENS DE MEV DOS ELETRODOS (A) ITO, (B) PEDOT:PSS$_{(pot)}$ – 5 mC e (C) PEDOT:PSS$_{(volt)}$ – 5 mC.

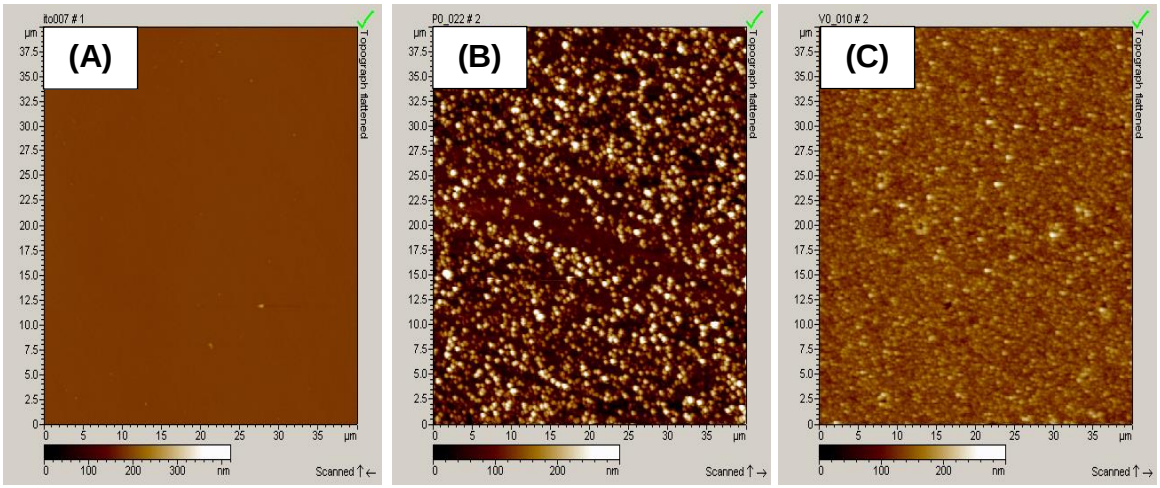


FIGURA 16 **–** IMAGENS DE *AFM* DOS ELETRODOS (A) ITO, (B) PEDOT:PSS$_{(pot)}$ – 5 mC e (C) PEDOT:PSS$_{(volt)}$ – 5 mC.

A partir dos resultados obtidos nas imagens de MEV e *AFM* (FIGURA 15 e FIGURA 16), duas diferentes morfologias foram observadas na superfície dos depósitos formados. O eletrodo PEDOT:PSS$_{(pot)}$ possui estruturas nodulares dispersas no depósito, porém o mesmo não foi observado no eletrodo voltamétrico. Com base nos resultados de *AFM*, a superfície do eletrodo PEDOT:PSS$_{(volt)}$ apresentou maior homogeneidade quando comparada ao eletrodo potenciostático e alguns poros distribuídos foram visualizados na FIGURA 16 (C). A presença de nódulos isolados distribuídos randomicamente,

como visto na FIGURA 16 (B), também foi verificada por *AFM* em depósitos de PPy realizados por Hernandez-Labrado, Contreras-Donayre *et al.*[115]

Os valores de rugosidade das superfícies obtidos pelos diferentes métodos de eletropolimerização foram calculados com o auxílio do *software Pico Scan* para a área de 10 x 10 µm. Os resultados obtidos são mostrados na FIGURA 17.

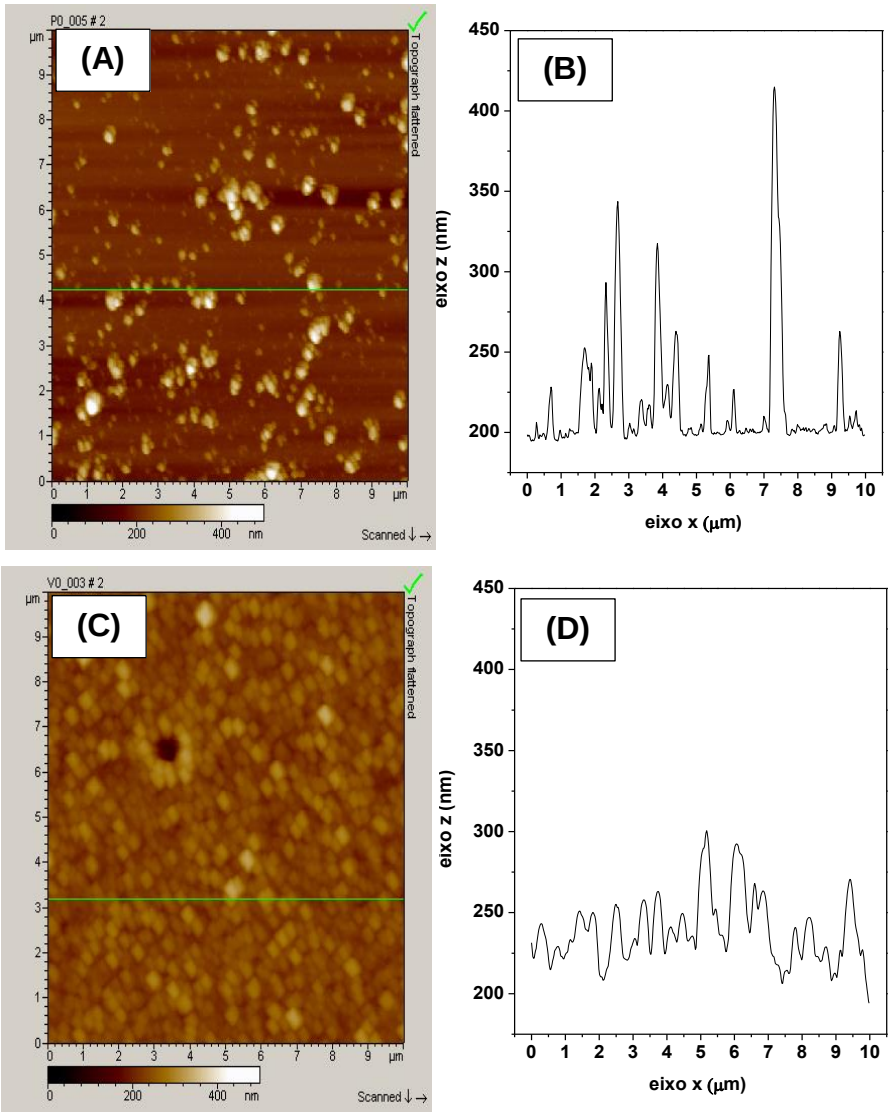


FIGURA 17 – IMAGENS DE *AFM* E RESPECTIVOS GRÁFICOS DE VARIAÇÃO DO EIXO Z PELO EIXO X DOS ELETRODOS (A),(B) PEDOT:PSS$_{(pot)}$ – 5 mC e (C),(D) PEDOT:PSS$_{(volt)}$ – 5 mC, PARA A ÁREA DE 10 x 10 µm.

Analisando os dados apresentados na FIGURA 17, os depósitos obtidos por controle potenciostático possuíram maior rugosidade (379,76 µm) em relação aos produzidos por voltametria cíclica (189,81 µm). Observou-se a presença de um poro na imagem referente ao eletrodo voltamétrico.

Segundo Silk, Hong *et al.*,[116] a morfologia da superfície do polímero condutor reflete a morfologia de longo alcance – devido à existência de nódulos,

glóbulos, etc. – e também de curto alcance, correspondente à rugosidade superficial de uma única partícula.

No trabalho realizado por Abrantes, Correia *et al.*,[117] filmes de PEDOT foram formados por controle potenciostático e voltametria cíclica (diversos ciclos), sendo analisados por elipsometria. A diferença encontrada na morfologia foi atribuída aos sucessivos rearranjos que ocorrem durante os ciclos da técnica potenciodinâmica. Os autores relacionaram a estrutura mais compacta dos filmes voltamétricos com a melhor organização obtida por meio dos rearranjos.

Ainda no caso do eletrodo voltamétrico, o crescimento em camadas pode ter mantido a topologia do substrato ITO, conforme explicado anteriormente[90; 118] e ocasionado menores valores de rugosidade. A influência da morfologia nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos modificados por filmes poliméricos foi investigada também pela técnica de EIS, apresentada a seguir.

A técnica na qual a impedância de um eletrodo é relacionada com a frequência é chamada de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), sendo esta considerada uma ferramenta muito importante na investigação de reações eletroquímicas, medidas de propriedades elétricas e no estudo das propriedades de transporte dos materiais.[38; 119-120] Nesta técnica, a relação entre as propriedades do sistema eletroquímico e a resposta ao sinal aplicado é muito complexa no domínio de tempo e sua solução requer além de equações diferenciais, o uso de números imaginários para sua representação gráfica, conforme a equação apresentada a seguir (EQUAÇÃO 1).

$$Z = \frac{E\,(t)}{I\,(t)} = |Z|\exp(i\varphi) = Z' + iZ'' \qquad \textbf{(EQUAÇÃO 1)}$$

onde φ é a diferença do ângulo de fase entre os sinais senoidais e Z' e Z'' são as componentes real e imaginária do módulo impedância.[121]

O módulo de impedância é uma grandeza vetorial, representado por suas componentes real (Z') e imaginária (Z"). Existem diferentes modos de representação do comportamento da impedância eletroquímica de um sistema, porém uma maneira conveniente e informativa de representá-lo é com o "plano complexo" chamado também de diagrama de Nyquist (Z' *versus* Z''). Nessa representação, os processos de transferência de carga podem ser observados em diferentes regiões, sendo processos rápidos de transferência eletrônica observados em altas e médias frequências.[122] Segundo Inzelt e Lang,[121] a

resposta ideal no diagrama para filmes poliméricos seria composta separadamente por um circuito de Randles em altas frequências, uma secção de Warburg em frequências médias e um comportamento puramente capacitivo em baixas frequências. No caso de filmes poliméricos que apresentam rugosidade, a secção de Warburg não aparece. Segundo os autores, desvios de idealidade podem ocorrer em função de diferentes fatores: interação entre sítios redox, processos de relaxação iônica, relaxamento do filme, artefatos experimentais e espessura não uniforme do filme, entre outros.[121]

A representação dos dados de EIS em diagramas de Nyquist pode ser comparada ao comportamento na impedância elétrica de componentes como capacitores, resistores e indutores.[123] Com isso, para realizar o estudo dos processos de transferência de carga que dominam em diferentes frequências são utilizados modelos de circuitos equivalentes para a possível separação e atribuição desses processos. É importante ressaltar que diferentes modelos podem ser ajustados aos dados de EIS, porém somente os modelos com significados físicos podem ser utilizados para o estudo.[123-124]

Nesse trabalho, o objetivo da análise de EIS nos eletrodos modificados foi correlacionar as diferentes morfologias avaliadas pelas técnicas anteriores com os processos de transferência eletrônica do sistema. Esses processos ocorrem em altas frequências[107] e a análise dos resultados foi limitada a essa região.

As análises foram realizadas em diferentes valores de potenciais contínuos aplicados, no sentido catódico (0,55 a -0,75 V) e anterior a cada análise, um pré-tratamento de 30 segundos com a aplicação do potencial contínuo foi realizado (E_{cont}). Os diagramas de Nyquist obtidos apresentam o comportamento dos eletrodos PEDOT:PSS – 5 mC formados pelos distintos métodos de eletropolimerização (FIGURA 18).

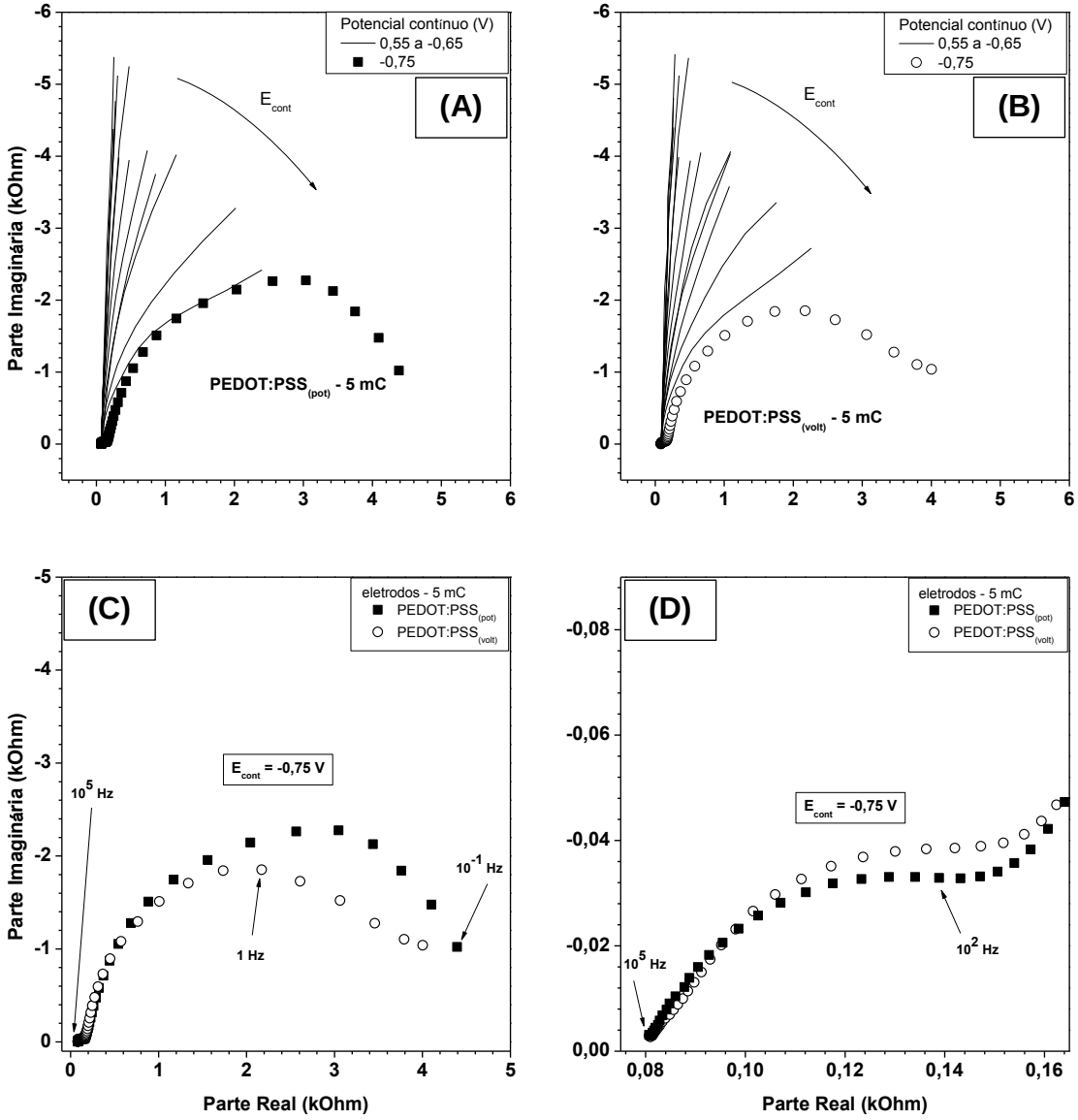


FIGURA 18 – DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS NOS ELETRODOS MODIFICADOS (A) PEDOT:PSS$_{(pot)}$ E (B) PEDOT:PSS$_{(volt)}$ CONTENDO 5 mC, EM DIFERENTES POTENCIAIS CONTÍNUOS APLICADOS (0,55 A -0,75 V), 10^5 A 10^{-1} Hz. DIAGRAMAS OBTIDOS PARA O POTENCIAL DE REDUÇÃO CONTÍNUO DE -0,75 V EM (C) 10^5 A 10^{-1} Hz E (D) AMPLIAÇÃO DE (C). ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. SINAL POTENCIOSTÁTICO SENOIDAL DE 5,0 mV rms.

A partir dos resultados mostrados na FIGURA 18 (A) e (B), foi observado que ambos eletrodos apresentam comportamento semelhante no diagrama total (10^5 a 10^{-1} Hz). No estado oxidado (0,55 a -0,45) os diagramas obtidos possuem um comportamento pseudocapacitivo caracterizado pela linha de aproximadamente 90° em relação ao eixo real, no qual sua inclinação diminui no sentido da varredura catódica. Em potenciais muito negativos (estado neutro/isolante), essa região é dominada pelos processos interfaciais[107] e um observado apenas um arco.

Os dados obtidos para os eletrodos no potencial contínuo de -0,75 V foram apresentados na FIGURA 18 (C) e (D). Nesse potencial, o diagrama obtido para o eletrodo potenciostático apresenta um “achatamento” no arco representando um comportamento de dispersão em altas frequências associado à distribuição de elementos ou fenômenos,[125] nos quais as constantes de tempo RC são substituídas por elementos de fase constante (CPE). A dispersão observadada na FIGURA 18 (D) pode ser atribuída à rugosidade da superfície do eletrodo e uma pseudocapacitância de adsorção relacionada com processos de carga e descarga dentro da primeira camada do filme na interface com o metal. [121]

Com base nos estudos de EIS em filmes de PEDOT,[107;111;115;126-127] um modelo de circuito equivalente foi proposto para o ajuste dos dados obtidos apresentados na FIGURA 18 (D). O modelo proposto e o esquema representativo das interfaces ITO/POLÍMERO e POLÍMERO/ELETRÓLITO são apresentados na FIGURA 19.

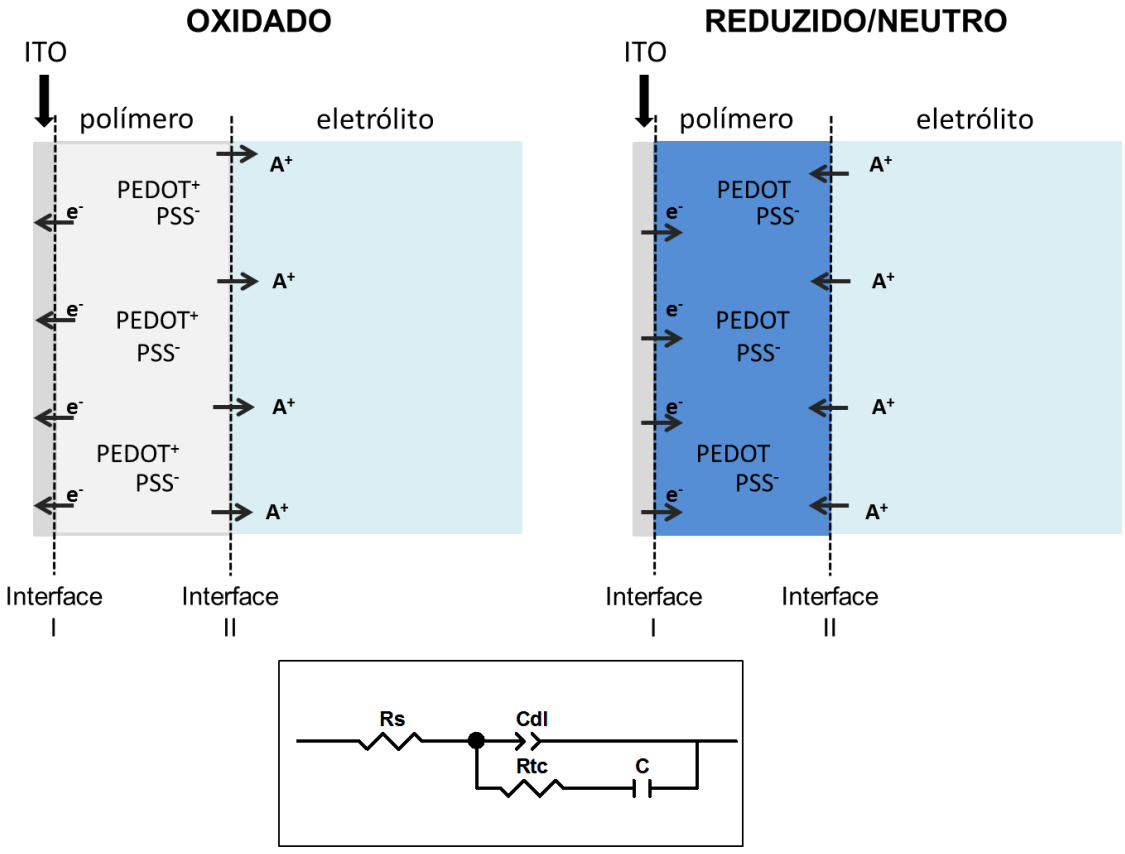


FIGURA 19 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS INTERFACES PRESENTES NO ELETRODO ITO/PEDOT:PSS DURANTE OS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO. CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO PARA O AJUSTE DOS DADOS.

Considerando o valor de R_S igual à resistência do eletrólito, os processos de transferência de carga eletrônica e transporte de massa ocorrem nas

interfaces I e II, respectivamente. O semi-círculo observado em altas frequências foi atribuído a um circuito RC paralelo, considerando a capacitância da dupla camada um elemento de fase constante. O valor de R_{tc} foi atribuído à resistência de transporte de carga eletrônica. Nesse modelo, a resistência de poro não foi analisada separadamente dos outros valores de resistência, pois seria necessário o conhecimento preciso de informações sobre o modelo de poro para afirmar o ajuste proposto.[128]

Os valores de R_{tc} obtidos, a partir do circuito equivalente proposto, para os eletrodos potenciostático e voltamétrico foram 105 e 129 Ω, respectivamente. O maior transporte de carga eletrônica observado no PEDOT:$PSS_{(pot)}$ pode ser atribuído à maior superfície ativa do eletrodo relacionada aos valores de rugosidade discutidos anteriormente.

Comparando os resultados apresentados para os eletrodos formados por controle potenciostático e voltametria cíclica, os resultados de caracterização superficial obtidos corroboram com as propriedades eletroquímicas avaliadas. Supõe-se que as distintas morfologias e valores de rugosidade obtidos influenciaram no processo de adsorção de oxigênio presente em solução no filme fino,[129] na região de transporte de massa dos voltamogramas. Segundo Bobacka, Lewenstam *et al.*,[111] o teor de oxigênio presente na solução atua significantemente apenas em regiões de baixa frequência em filmes de PEDOT, o que corrobora com o distinto comportamento do eletrodo PEDOT:$PSS_{(volt)}$ entre médias e baixas frequências (1 – 10^{-1} Hz) quando comparado ao eletrodo potenciostático (FIGURA 18 (C)). Esse possível processo continuou sendo investigado após a modificação dos eletrodos em solução de sal de ouro e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.2.4 MODIFICAÇÃO DO PEDOT:PSS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO

Realizada a caracterização dos eletrodos PEDOT:PSS, novos eletrodos foram modificados para a obtenção do conjunto PEDOT:PSS/Au. Essa segunda modificação foi efetuada após imersão em solução de sal de ouro e posterior redução eletroquímica em solução de KCl.

Segundo trabalhos existentes em literatura,[77-79] a incorporação de partículas a partir da solução do sal de ouro ocorre devido à forte interação entre

os átomos de enxofre e ouro. A FIGURA 20 apresenta um esquema representativo da aproximação de íons $AuCl_4^-$ ao átomo de enxofre (S) presente no PEDOT.

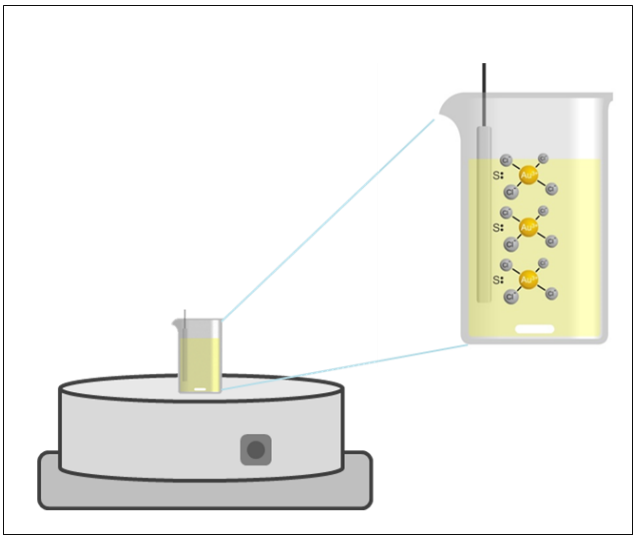


FIGURA 20 – ESQUEMA REPRESENTATIVO REFERENTE À SEGUNDA ETAPA DE MODIFICAÇÃO DO ELETRODO IMERSO EM SOLUÇÃO DE SAL DE OURO E SOB AGITAÇÃO. INTERAÇÃO ENTRE ÍONS $AUCl_4^-$ E PEDOT.

Devido à presença de alguns monômeros não oxidados, remanescentes na matriz polimérica, pode ocorrer ainda a redução do ouro (EQUAÇÃO 2), em menor escala. Contudo, os eletrodos preparados sem a aplicação do potencial de redução (-1,00 V) por 5 s não apresentaram a presença de partículas de ouro em imagens de microscopia.

$$\mathrm{EDOT{:}\,PSS} + \mathrm{AuCl_4^-} \rightarrow \mathrm{PEDOT{:}\,PSS/Au^0} + 4\,Cl^- \qquad \text{(EQUAÇÃO 2)}$$

A imersão em solução de sal de ouro foi realizada apenas nos eletrodos modificados com carga eletropolimerizada igual a 25 e 5 mC, pois conforme discutido anteriormente, o eletrodo contendo 50 mC não apresentou diferenças significativas no voltamograma cíclico quando comparado ao de 25 mC. Os eletrodos PEDOT:PSS/Au foram caracterizados por voltametria cíclica e os resultados obtidos são apresentados na FIGURA 21.

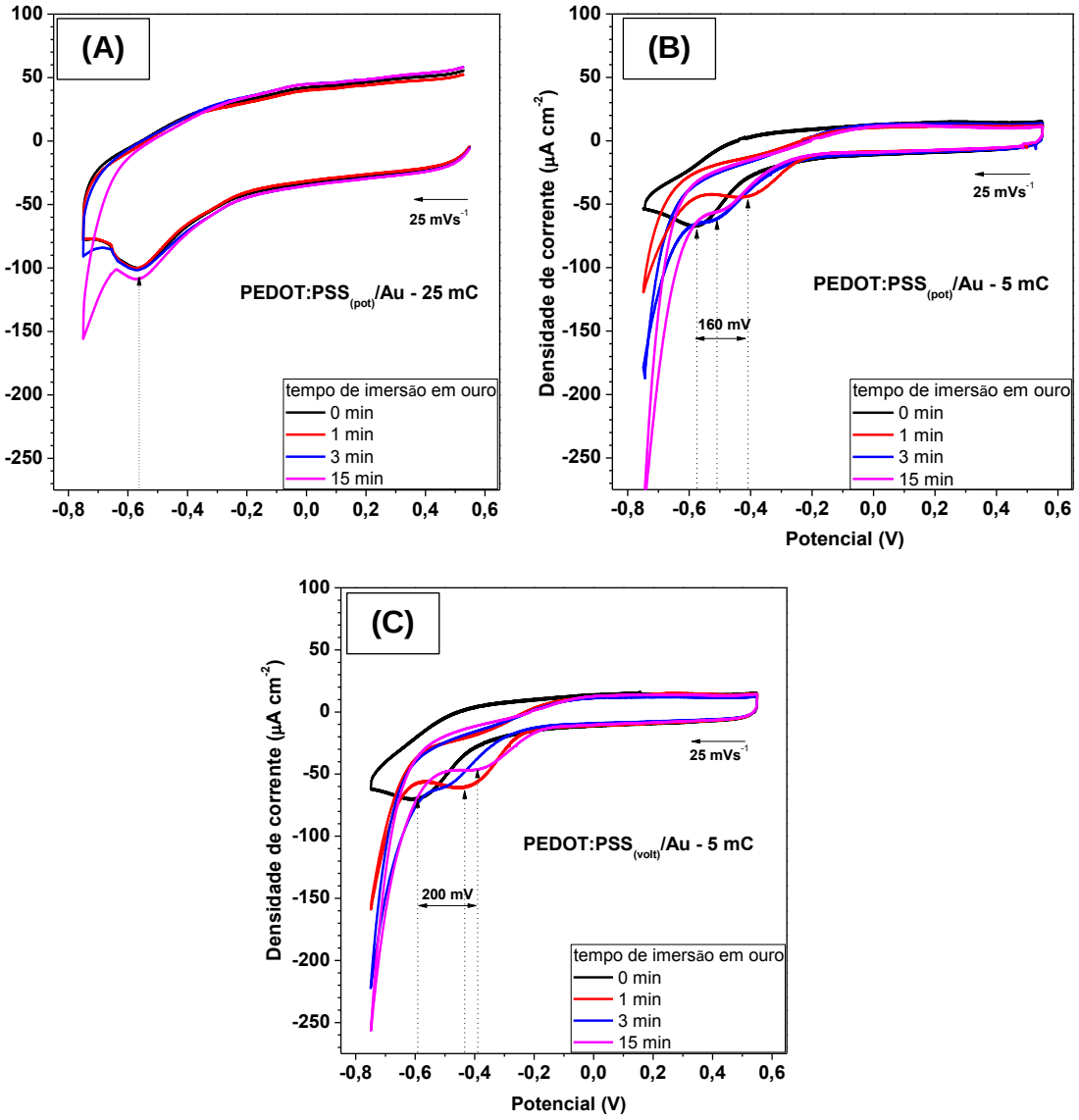


FIGURA 21 – PERFIS VOLTAMÉTRICOS DOS ELETRODOS MODIFICADOS PEDOT:PSS/Au APÓS DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE OURO: (A) POTENCIOSTÁTICOS – 25 mC, (B) POTENCIOSTÁTICOS – 5 mC, (C) VOLTAMÉTRICOS – 5 mC, EM SOLUÇÃO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0.

Após a modificação dos eletrodos com solução de sal de ouro, nenhuma mudança foi observada na região pseudocapacitiva dos voltamogramas. Entretanto, no intervalo de potencial de -0,20 a 0,75 V, essa segunda etapa de modificação apresentou algumas mudanças na região de correntes catódicas. No caso dos eletrodos PEDOT:$PSS_{(pot)}$/Au – 25 mC, apenas as modificações realizadas com tempo de imersão igual a 3 e 15 min propriciaram o aumento na magnitude de corrente catódica e um segundo processo de redução após o potencial igual a -0,60 V.

Comparando os eletrodos de filmes formados com 5 mC de carga eletropolimerizada, a etapa de modificação com solução de ouro demonstrou

grande influência em duas regiões de correntes catódicas. Primeiramente, foi observado que a redução do polímero ocorreu mais facilmente, isto é, em um potencial do eletrodo de trabalho menos negativo, quando comparado aos eletrodos PEDOT:PSS. Em segundo, o aumento de densidade de corrente após a redução do polímero pode ser atribuído à possível redução do oxigênio presente no eletrólito, uma vez que este meio não foi desaerado.

O deslocamento do potencial de redução do polímero foi significativo após a modificação com ouro e atingiu valores de 160 a 200 mV para os eletrodos potenciostático e voltamétrico, respectivamente. É importante ressaltar que apesar da diminuição da área do voltamograma no sentido da varredura anódica, esse é um comportamento característico de processos eletrocatalíticos.[130]

Em relação à redução do oxigênio, o processo catódico ocorre em potenciais na região não condutora do polímero.[50] Segundo Cottis, Evans *et* al.,[129] a utilização de filmes finos de PEDOT promovem o processo sugerido. Kukthta, Pochtenny *et al.*[131] apresentaram em seu trabalho, o aumento da sensibilidade ao oxigênio adsorvido em filmes de PEDOT:PSS após a introdução de nanopartículas metálicas.

Os eletrodos PEDOT:PSS/Au foram também caracterizados por imagens de MEV para verificar a presença de ouro metálico após a segunda etapa de modificação (FIGURA 22 e FIGURA 23).

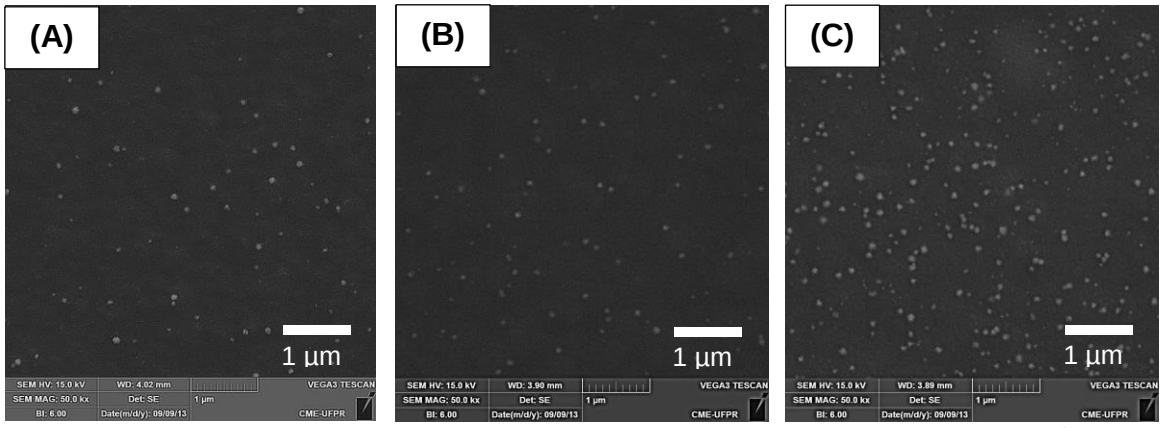


FIGURA 22 – IMAGENS DE MEV DOS ELETRODOS MODIFICADOS PEDOT:PSS$_{(pot)}$/Au – 25 mC APÓS DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE SAL DE OURO: (A) 1 MIN, (B) 3 MIN E (C) 15 MIN.

As imagens de MEV obtidas para os eletrodos PEDOT:PSS$_{(pot)}$/Au – 25 mC mostram a presença de partículas de ouro nos diferentes tempos de imersão (1, 3 e 15 min). A região visualizada no eletrodo PEDOT:PSS$_{(pot)}$/Au$_{(15min)}$ aparenta possuir maior quantidade de partículas, porém essa afirmação não pode ser realizada de maneira quantitativa.

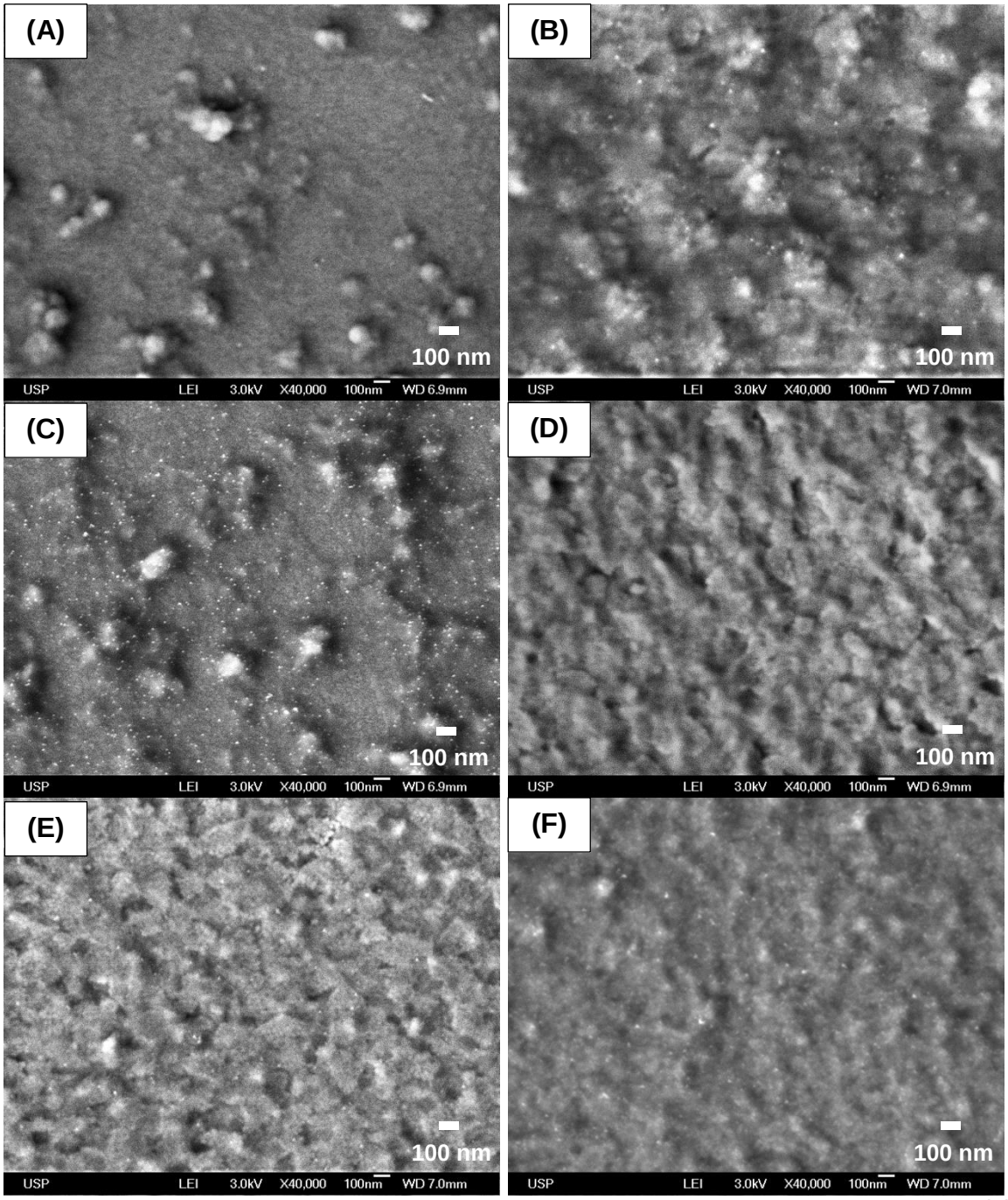


FIGURA 23 – IMAGENS DE MEV DOS ELETRODOS MODIFICADOS CONTENDO 5 mC: (A) PEDOT:$PSS_{(pot)}$, (B) PEDOT:$PSS_{(pot)}$/$Au_{(3min)}$, (C) PEDOT:$PSS_{(pot)}$/$Au_{(15min)}$, (D) PEDOT:$PSS_{(volt)}$, (E) PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(3min)}$ E (E) PEDOT:$PSS_{(voltt)}$/$Au_{(15min)}$.

As imagens dos eletrodos modificados PEDOT:PSS/$Au_{(1min)}$ – 5 mC não são mostradas na FIGURA 23 pois não foi possível obter foco para essas amostras. Porém, foi possível verificar novamente a presença de partículas metálicas em escala nanométrica nos eletrodos modificados (potenciostáticos e voltamétricos) após o tempo de imersão igual a 3 e 15 min. Assim, a partir dos perfis voltamétricos e das imagens de MEV obtidas para os eletrodos modificados nessa segunda etapa, optou-se por excluir os eletrodos contendo 25 mC das

análises posteriores, uma vez que não houve mudanças significativas no comportamento eletroquímico quando comparados aos eletrodos de filmes contendo 5 mC de carga eletropolimerizada. Os eletrodos modificados após 3 min de imersão em solução de ouro também foram excluídos das análises seguintes pois apresentaram menores deslocamentos de potenciais de redução do polímero em relação aos intervalos de 1 e 15 min (FIGURA 21).

A influência da presença de nanopartículas nos processos catódicos dos eletrodos modificados foi também estudada por EIS. Os diagramas de Nyquist obtidos para os eletrodos PEDOT:PSS/Au – 5 mC são mostrados na FIGURA 24.

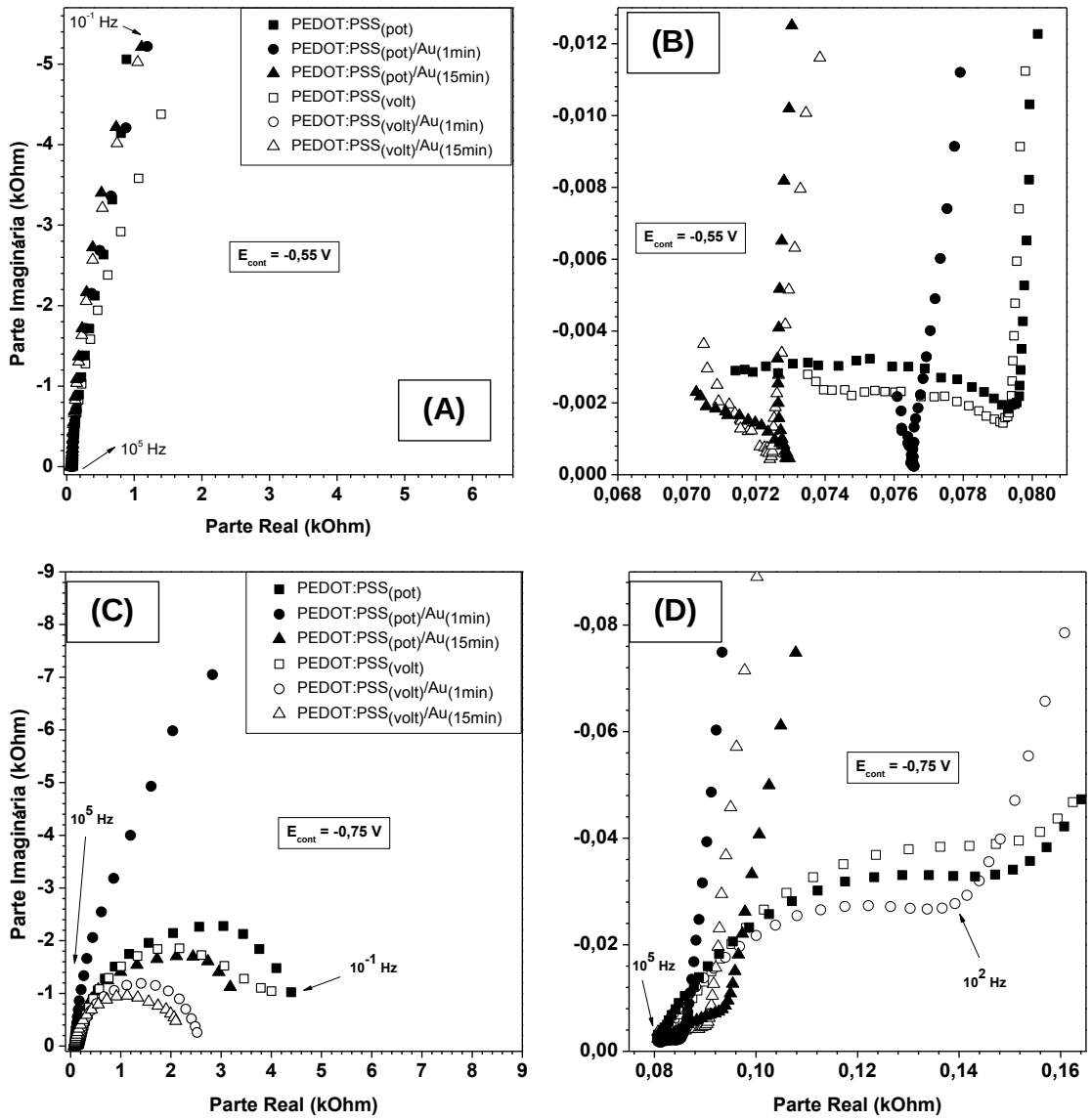


FIGURA 24 – DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS NOS ELETRODOS MODIFICADOS PEDOT:PSS/Au EM DIFERENTES POTENCIAIS CONTÍNUOS APLICADOS: (A) -0,55 V (10^5 A 10^{-1} Hz), (B) -0,55 V (10^5 A 10^2 Hz), (C) -0,75 V (10^5 A 10^{-1} Hz), (D) -0,75 V (10^5 A 10^2 Hz). ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. SINAL POTENCIOSTÁTICO SENOIDAL DE 5,0 mV rms.

A análise foi realizada em apenas dois valores de potenciais contínuos de redução. Essa escolha ocorreu devido à redução do PEDOT:PSS sem a presença de nanopartículas de ouro ocorrer em -0,55 V e em potenciais menos negativos após a segunda etapa de modificação. O processo catódico referente ao oxigênio ocorreu em potenciais a partir de -0,60 V, porém o último potencial (-0,75 V) da varredura cíclica apresentou valores maiores de corrente (FIGURA 21).

O comportamento pseudocapacitivo em baixas frequências foi observado para o potencial contínuo igual a -0,55. Em regiões de baixas frequências, manteve-se o comportamento pseudocapacitivo no caso do eletrodo $PEDOT:PSS_{(pot)}/Au_{(1min)}$ para E_{cont} igual a -0,75 V (FIGURA 24 (C)). Os valores obtidos a partir dos ajustes realizados para os dados de EIS obtidos no dos diferentes eletrodos modificados são apresentados na TABELA 1, a seguir.

TABELA 1 – VALORES DE RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA (R_{tc}) OBTIDOS PELO AJUSTE PROPOSTO.

Eletrodo modificado	R_{tc} (Ω) *-0,55V*	R_{tc} (Ω) *-0,75 V*
$PEDOT:PSS_{(pot)}$	14	105
$PEDOT:PSS_{(pot)}/Au_{(1min)}$	9	41
$PEDOT:PSS_{(pot)}/Au_{(15min)}$	6	39
$PEDOT:PSS_{(volt)}$	15	129
$PEDOT:PSS_{(volt)}/Au_{(1min)}$	9	87
$PEDOT:PSS_{(volt)}/Au_{(15min)}$	5	21

Comparando os dados da TABELA 1, os valores de R_{tc} diminuem com o aumento do tempo de imersão em solução de ouro. No conjunto de eletrodos potenciostáticos PEDOT:PSS/Au, os eletrodos modificados não apresentaram diferenças quanto ao tempo de imersão (1 e 15 min), para os dois potenciais avaliados. Todavia, o menor valor de R_{tc} obtido em -0,75 V ocorreu no eletrodo $PEDOT:PSS_{(volt)}/Au_{(15min)}$ quando comparado aos demais. Os valores apresentados foram obtidos a partir de medidas realizadas em duplicatas.

Apesar do eletrodo potenciostático apresentar maior rugosidade conforme os resultados de *AFM*, a presença de nanopartículas de ouro apresentou maior influência nos resultados eletroquímicos dos eletrodos voltamétricos representados pelo maior deslocamento de potencial na redução do polímero (voltametria cíclica) e menor valor de R_{tc}.

Os resultados apresentados confirmaram a influência positiva das nanopartículas de ouro na eletrocatálise dos dois processos de redução avaliados.

A partir dos resultados discutidos, concluiu-se que o eletrodo modificado por voltametria cíclica após a inserção de nanopartículas de ouro apresentou melho efeito eletrocatalítico e menores valores de resistência à transferência de carga (maior condutividade) em comparação ao conjunto total de eletrodos modificados. Portanto, apenas o conjunto de eletrodos voltamétricos continuou sendo analisado nas caracterizações posteriores.

A partir de imagens de MET, foi possível estimar o tamanho das nanopartículas presentes nos eletrodos PEDOT:$PSS_{(volt)/}$Au. Porém, não foi possível realizar nenhuma análise quantitativa uma vez que a preparação da amostra não possibilitou a dissolução completa do polímero em etanol.

A FIGURA 25 apresenta as imagens de MET obtidas em campo claro e escuro para as nanopartículas de ouro. Os resultados obtidos por MET em campo claro e escuro comprovam que as partículas observadas possuem características cristalinas e foram atribuídas às nanopartículas de ouro. O tamanho médio das nanopartículas foi estimado (aproximadamente 3 nm) com o auxílio do *software ImageJ* a partir da contagem de 137 partículas, não sendo observado nenhuma variação deste em relação ao tempo de imersão para as amostras analisadas por MET. Entretanto, não foi possível saber se maiores nanopartículas permaneceram no polímero durante a preparação da amostra.

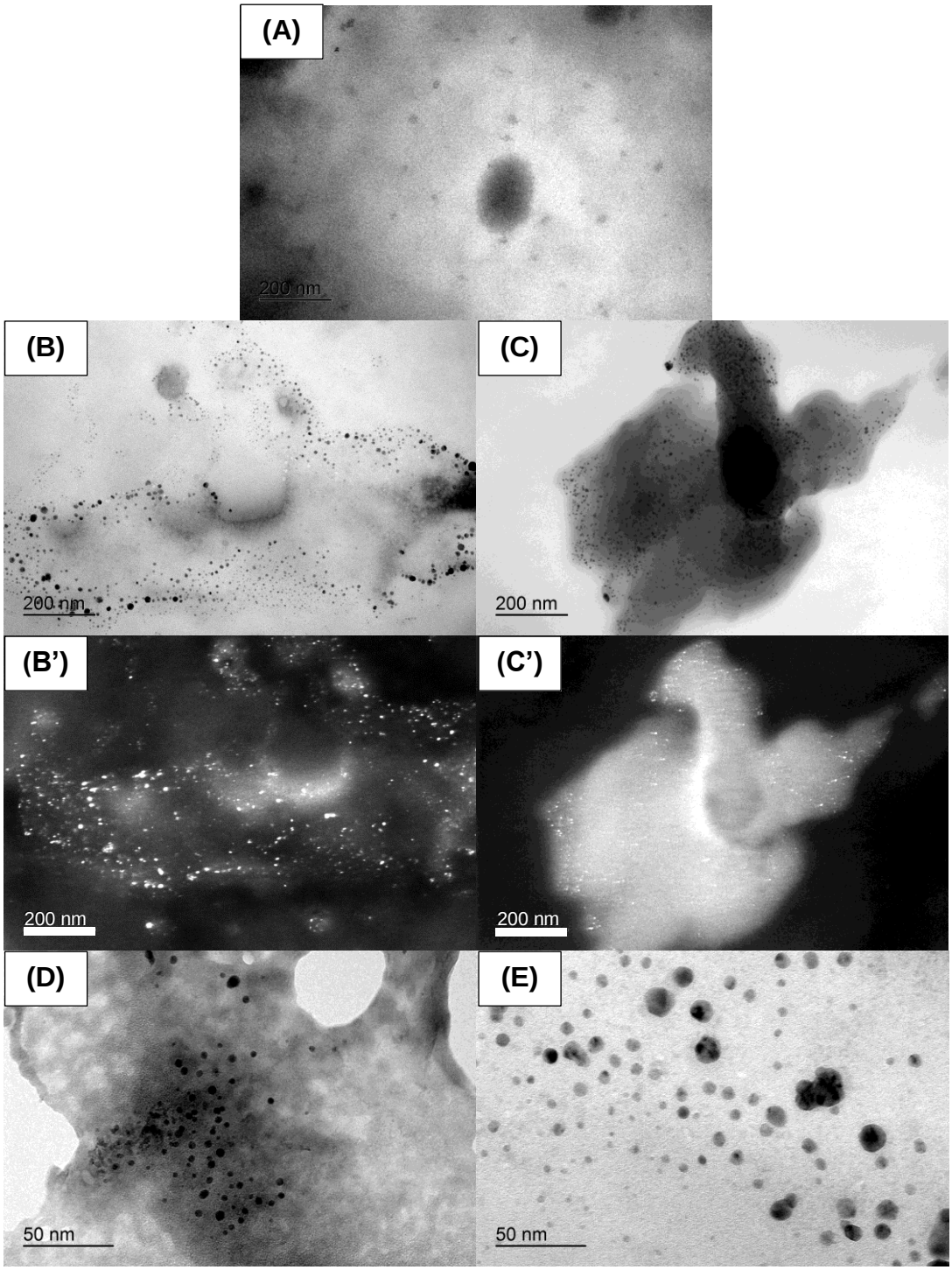


FIGURA 25 – IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS PRAPARADAS A PARTIR DOS ELETRODOS MODIFICADOS – MAGNIFICAÇÃO X20.000 (A) PEDOT:$PSS_{(volt)}$, (B,B') PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(1min)}$, (C,C') PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15min)}$. MAGNIFICAÇÃO X100.000: (D) PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(1min)}$ E (E) PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15min)}$. 120 kV.

Após a caracterização dos eletrodos modificados PEDOT:PSS/Au e avaliação da presença de nanopartículas de ouro em processos de redução ocorridos nesses sistemas, a influência das NPs foi também verificada por meio de espectroscopia RAMAN, apresentada a seguir.

4.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A utilização da espectrocopia RAMAN em polímeros condutores permite o estudo de estruturas poliméricas em diferentes graus de oxidação. Os eletrodos modificados foram analisados por meio dessa técnica em duas diferentes linhas de excitação: 514 e 632,8 nm. Segundo Garreau, Duvail *et al.*,[132] as condições de eletrodeposição (potenciostática ou voltamétrica) não afetam os espectros RAMAN.

Com base no comportamento espectroeletroquímico apresentados na FIGURA 2, a escolha da excitação utilizada na espectroscopia RAMAN permite a ressonância entre segmentos neutros (reduzidos) ou oxidados com a linha incidente. Assim, a linha de excitação em 514 nm (verde) promove a ressonância com o polímero neutro, enquanto os sinais relativos aos segmentos poliméricos oxidados são intensificados pela linha em 633 nm. É importante ressaltar que o PEDOT não pode ser inteiramente reduzido, isto é, os segmentos reduzidos coexistem com os oxidados dentro da cadeia polimérica.[132]

Os espectros RAMAN obtidos em 514 nm para os eletrodos modificados com diferentes tempos de imersão em solução de ouro são apresentados na FIGURA 26. Os valores de deslocamento RAMAN (cm^{-1}) obtidos foram semelhantes aos apresentados em literatura.[87; 133]

As bandas observadas na região de 400 a 1110 são atribuídas às deformações no anel oxiacetileno e no anel tiofênico. A FIGURA 27 representa a transição entre as estruturas benzenóide e quinóide do PEDOT, indicando suas principais ligações. Os valores obtidos a partir dos espectros e os descritos na literatura são apresentados na TABELA 2.

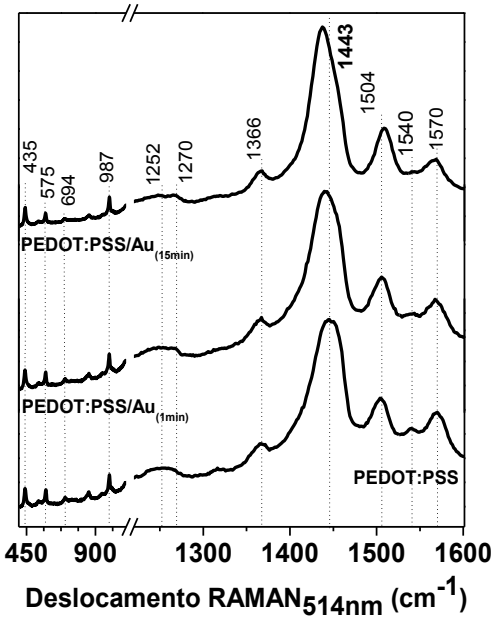


FIGURA 26 – DESLOCAMENTO RAMAN EM 514 nm PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS VOLTAMÉTRICOS PEDOT:PSS E PEDOT:PSS/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE OURO.

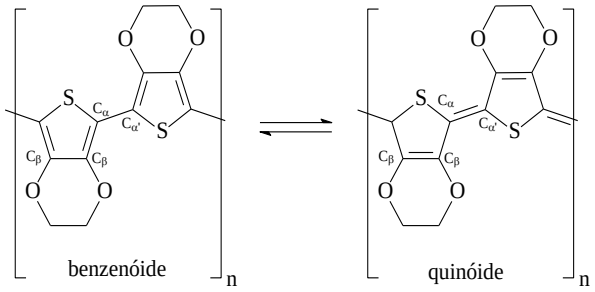


FIGURA 27 **–** TRANSIÇÃO ENTRE ESTRUTURAS BENZENÓIDE E QUINÓIDE PARA O PEDOT. (ADAPTAÇÃO DE Garreau, Duvail, e Louarn[132])

TABELA 2 – DESLOCAMENTOS RAMAN OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE PARA O ELETRODO PEDOT:PSS E CALCULADOS PELA LITERATURA, AMBOS EM 514 nm.*

vibração (cm^{-1})	$PEDOT:PSS_{(volt)}$	PEDOT*
v $C_\alpha = C_\beta$ simétrico	1443	1444
v $C_\alpha = C_\beta$ assimétrico	1504	1509
v $C_\beta - C_{\beta'}$	1366	1366
v $C_\alpha - C_{\alpha'}$ (entre anéis)	1252, 1270	1228, 1267
C – O – C	435, 575	440, 577
δ anel oxiacetileno	987	988
δ C – S – C	694	691

*valores calculados para o PEDOT neutro por Garreau, Louarn *et al.*[133]

Segundo os cálculos de forças vibracionais realizados por Garreau, Louarn *et al.*,[133] durante o processo de oxidação são esperadas mudanças nas forças relativas às ligações C – S, $C_\alpha - C_{\alpha'}$ (entre anéis), $C_\beta - C_\beta$ e $C_\alpha = C_\beta$. Na região 400 a 1366 cm^{-1} da FIGURA 26, não foram observados deslocamentos

significativos nas posições das bandas. Analisando a banda mais intensa em 1443 cm^{-1} (estiramento simétrico), foi observado o deslocamento na posição do mesmo ao aumentar o tempo de imersão em solução de ouro. Este deslocamento hipsocrômico foi relatado em literatura[132] referente ao aumento no estado de oxidação do polímero que corrobora com o aumento de nanopartículas durante maiores tempos de imersão em sal ouro. A possível influência do processo de oxidação nos estiramentos assimétricos da ligação C_α=C_β foi estudada calculando a relação entre as intensidades (I), para um mesmo espectro, dos máximos em simétricos e assimétricos. Os índices I_{sim}/ I_{ass} (C_α=C_β) obtidos são mostrados na TABELA 3.

TABELA 3 **–** ÍNDICE DE INTENSIDADES ENTRE AS BANDAS DE ESTIRAMENTO SIMÉTRICO ($_{SIM}$) E ASSIMÉTRICO ($_{ASS}$) PARA A LIGAÇÃO C_α-C_β, EM 514 nm.

Deslocamento (cm^{-1})	I_{sim}/ I_{ass} (C_α=C_β)		
	Sem Au	Au 1 min	Au 15 min
1504	1,59	1,61	1,85
1540	2,08	2,22	2,94
1570	1,78	1,92	2,56

Observou-se que os eletrodos modificados com maior tempo de imersão em solução de sal de ouro apresentaram maiores índices quando comparados aos demais. Segundo Akimoto *et al.*,[134] a relação I_{sim}/ I_{ass} (C_α=C_β) corresponde à distribuição no comprimento de segmentos oxidados. Os resultados apresentados pelo autor demonstram um decréscimo no índice e são atribuídos ao aumento do comprimento de ligação do segmento. Considerando que o comprimento da ligação simples C_α–C_β (estrutura quinóide) é maior quando comparado à ligação dupla C_α=C_β (estrutura benzenóide), os resultados observados demonstraram um comportamento contrário ao esperado.

Garreau, Louarn *et al.*[133] afirmam que a utilização da correlação entre os estados neutro e oxidado com as estruturas benzenóide e quinóide (FIGURA 27) não é apropriada durante o processo de oxidação. Segundo o autor, a deformação da cadeia polimérica durante o primeiro processo oxidativo deve corresponder ao rearranjo da estrutura benzenóide em quinóide e, um rearranjo inverso deve aparecer devido às estruturas mais oxidadas. Assim o alto grau de oxidação estabiliza a estrutura benzenóide. Os autores ainda sugerem que a estrutura do polímero neutro é intermediária às duas estruturas. Com base nos apontamentos da literatura, acredita-se que o aumento nos índices observados

na TABELA 3 referem-se às estruturas benzenóides mais oxidadas. A partir dos dados obtidos, foi verificado que o aumento no tempo de imersão em solução de ouro proporcionou a obtenção de estruturas com maior grau de oxidação.

Após estudo dos espectros obtidos com a linha de excitação de 514 nm, foram realizadas as mesmas análises utilizando o laser de 633 nm para comparação. É sabido que esta excitação promove a ressonância com os segmentos oxidados do PEDOT, conforme explicado anteriormente. A FIGURA 28 apresenta os resultados obtidos para os diferentes eletrodos modificados.

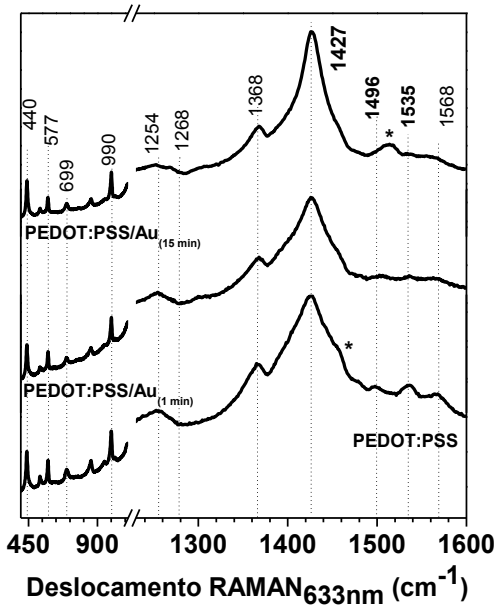


FIGURA 28 – DESLOCAMENTO RAMAN EM 633 nm, PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS VOLTAMÉTRICOS PEDOT:PSS E PEDOT:PSS/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE OURO.

Novamente, não foram observadas mudanças em relação às posições das bandas na região de 400 a 1000 cm^{-1}. Notou-se um alargamento da banda em 1254 cm^{-1}, referente ao estiramento $C_{\alpha}–C_{\alpha'}$ (entre anéis) que sobrepõe a banda em 1268 cm^{-1}. Este deslocamento batocrômico é relacionado com a oxidação do polímero. A banda principal (1427 cm^{-1}) e os posteriores deslocamentos maiores são atribuídos aos estiramentos da ligação $C_{\alpha}=C_{\beta}$ simétricos e assimétricos, respectivamente. Em relação aos estiramentos assimétricos, foi observada uma variação na posição da banda em 1496 para 1513 cm^{-1} quando comparados os eletrodo $PEDOT:PSS_{(volt)}/Au_{(15\ min)}$ e $PEDOT:PSS_{(volt)}$. Este deslocamento foi atribuído por Stavytska-Barba e Kelley[135] à presença de nanopartículas metálicas depositadas em PEDOT:PSS.

Foi possível observar que a banda principal possui um ombro, em aproximadamente 1455 cm^{-1}, o qual parece diminuir com o aumento do tempo de imersão em solução de ouro. Diversos autores citam a existência de duas bandas sobrepostas nesta região. [133; 135-139]

Para melhor entendimento, foram realizadas deconvoluções para a banda mais intensa nos espectros de diferentes eletrodos modificados (FIGURA 29).

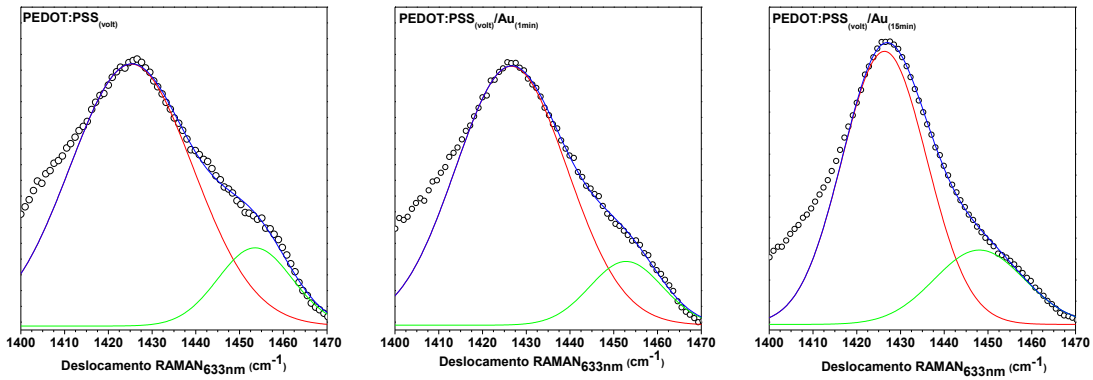


FIGURA 29 – DECONVOLUÇÃO (GAUSSIANA) DA BANDA REFERENTE AO ESTIRAMENO SIMÉTRICO C_A=C_B PARA OS ESPECTROS OBTIDOS EM DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS (A) PEDOT:$PSS_{(volt)}$, (B) PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(1\ min)}$ E (C) PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15\ min)}$.

As deconvoluções realizadas apresentam duas bandas em aproximadamente 1426 e 1452 cm^{-1} sendo atribuídas por diferentes autores às estruturas benzenóide e quinóide, respectivamente.[136; 138] Observou-se que para o eletrodo PEDOT:PSS/$Au_{(15\ min)}$, um pequeno deslocamento na posição da segunda banda de 1452 para 1448 cm^{-1}. As relações entre as intensidades das bandas obtidas nas deconvoluções referentes às estruturas quinóide e benzenóide são apresentadas nas TABELA 4.

TABELA 4 – RELAÇÃO DE INTENSIDADES OBTIDAS, EM 633 NM, ENTRE AS BANDAS ATRIBUÍDAS ÀS ESTRUTURAS QUINÓIDE E BENZENÓIDE, PARA DIFERENTES QUANTIDADES DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE SAL DE OURO.

Tempo de imersão (min)	$I_{quinóide}$/ $I_{benzenóide}$
sem ouro	0,71
1	0,24
15	0,27

Os valores apresentados na TABELA 4 mostram o aumento da intensidade referente às estruturas benzenóides em relação às quinóides. Essa observação confirma a obtenção de segmentos com maior grau de oxidação no polímero após a inserção de nanopartículas de ouro.

A análise por espectroscopia RAMAN utilizando as linhas de excitação de 514 e 633 nm confirmou a influência das nanopartículas de ouro na obtenção de estruturas com maior grau de oxidação do PEDOT:PSS.

CONCLUSÃO PARCIAL - PARTE I

Os experimentos realizados demostraram que a presença de Au NPs nos eletrodos modificados proporcionou a eletrocatálise dos processos de redução tanto do PEDOT:PSS como do oxigênio presente em solução, além da diminuição dos valores de transferência de carga. Com base nas análises de espectroscopia RAMAN, os resultados apresentados foram complementares às caracterizações anteriores, pois permitiram verificar a influência das nanopartículas em segmentos oxidados do polímero.

As propriedades avaliadas nos eletrodos modificados sugerem potenciais aplicações em células combustível devido ao processo catódico do oxigênio, sistemas eletrocatalíticos e no desenvolvimento de dispositivos capacitivos.

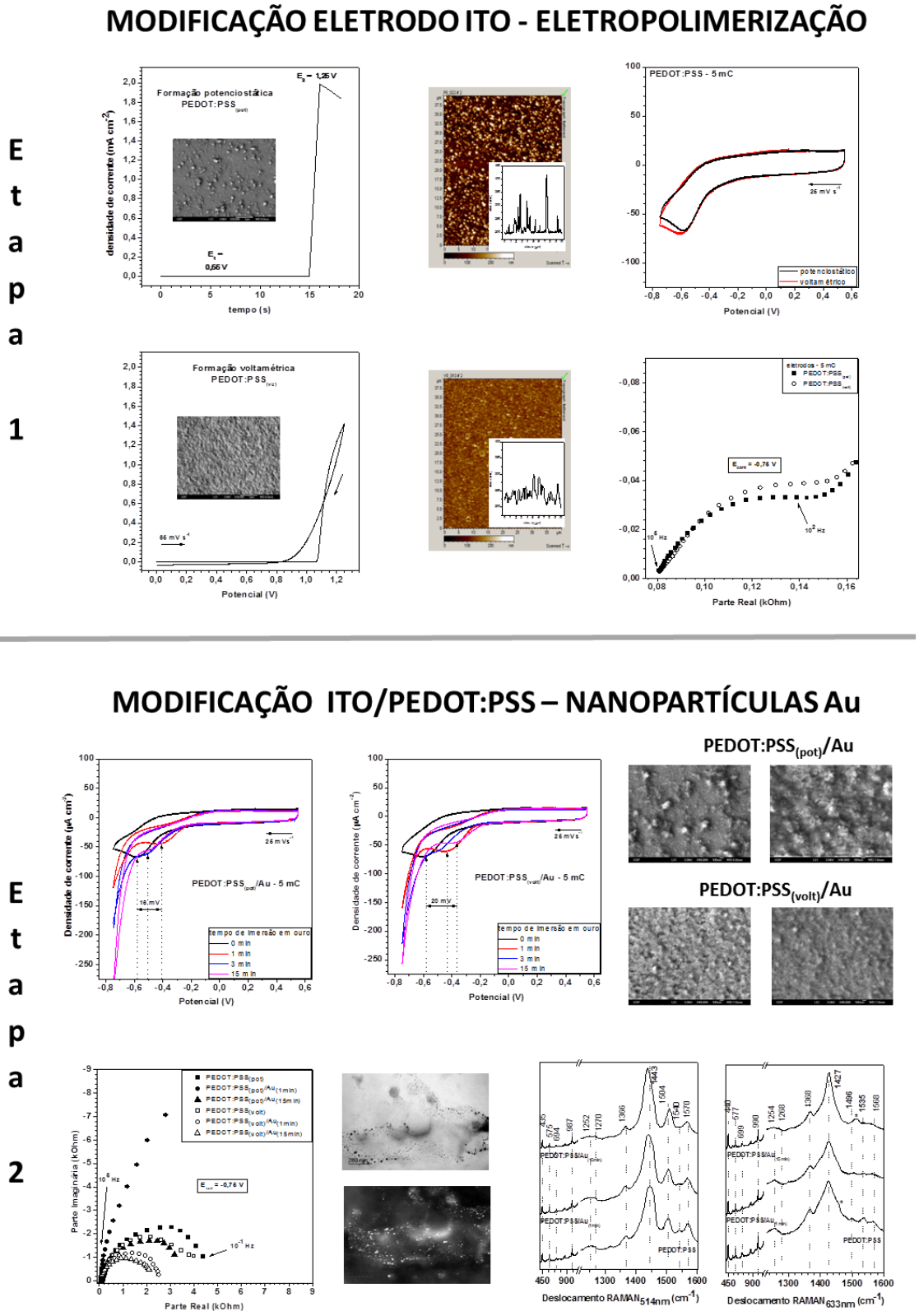
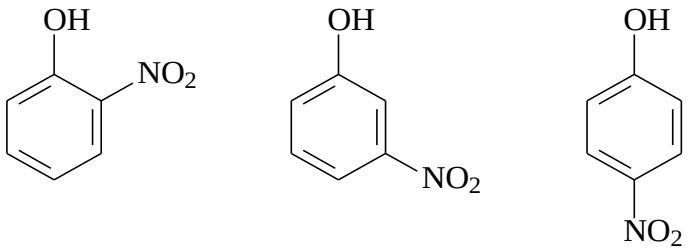


FIGURA 30 – RESUMO GRÁFICO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS NA PARTE I.

PARTE II

4.5 ELETROCATÁLISE

Nesta segunda parte dos resultados, o processo de redução de três isômeros: *o*-, *m*- e *p*-nitrofenol (FIGURA 31) foi estudado para avaliar os efeitos eletrocatalíticos dos eletrodos modificados, a partir das propriedades obtidas anteriormente (PARTE I). As interações eletrodo-nitrofenol foram analisadas por caracterizações eletroquímica, superficial e espectroscópica, mostradas a seguir.



***o*-nitrofenol** ***m*-nitrofenol** ***p*-nitrofenol**

FIGURA 31 – ESTRUTURAS DOS ISÔMEROS DE NITROFENÓIS.

Segundo Grimshaw,[140] a redução de nitrocompostos é composta por uma série de reações que envolvem adições de elétrons e etapas químicas. Uma importante reação nesse processo é a formação do intermediário nitroso composto, a qual dependerá do meio no qual o processo ocorre. O uso de solventes próticos ou apróticos determina o número de elétrons envolvidos na primeira etapa do processo. Ainda segundo o autor, no caso de soluções aquosas ácidas tamponadas, a protonação de nitrocompostos inicia uma série de reações até a formação desse intermediário, ocorrendo rapidamente na faixa de pH 4 a 11. Entretanto, a corrente limite do processo de redução que ocorre no potencial mais negativo é governada pela velocidade de protonação, a qual diminui gradualmente com valores de pH acima de 4,0. [141]

Inicialmente, os mecanismos envolvidos nas reações eletroquímicas dos nitrofenóis foram invetigados em eletrodo ITO por meio de voltametrias cíclicas. Separadamente, foram realizadas as adições de alíquotas de cada solução contendo um dos nitrofenóis no eletrodo para cada ciclo voltamétrico e os resultados obtidos para os três isômeros são apresentados na FIGURA 32.

Nesse item, todos os resultados apresentados foram obtidos por experimentos em triplicatas.

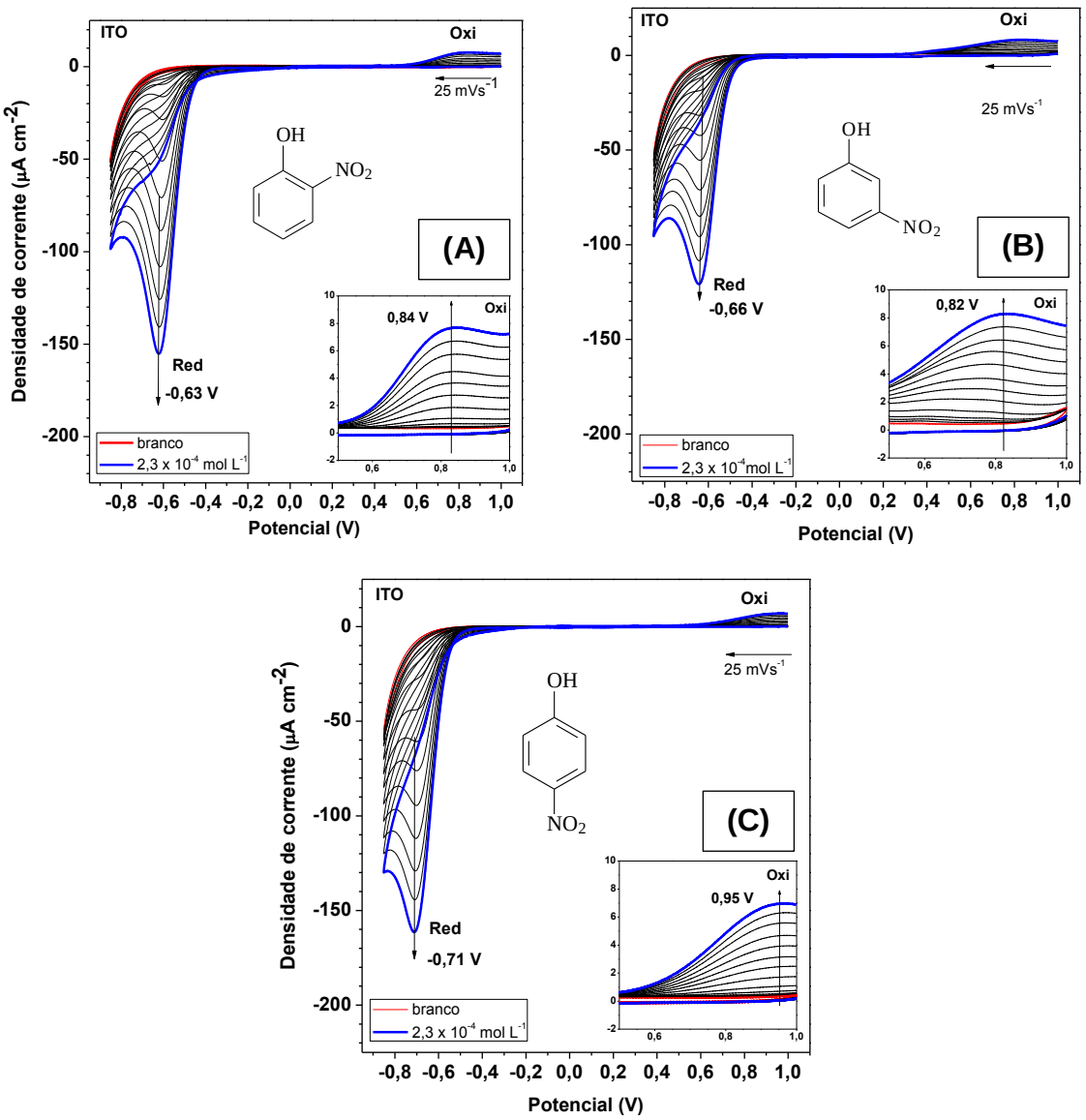


FIGURA 32 – VOLTAMETRIAS CÍCLICAS OBTIDAS EM ELETRODO **ITO** DURANTE AS ADIÇÕES DE ALÍQUOTAS DE (A) ***o-***, (B) ***m-*** E (C) ***p*-NITROFENOL**. E = 1,05 A -0,85 V. CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ANALITO IGUAL A 2,3x10^{-4} MOL L^{-1}, EM ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. AMPLIAÇÕES INSERIDAS NO CANTO INFERIOR DIREITO DE CADA GRÁFICO.

Os resultados obtidos nos voltamogramas da FIGURA 32 mostram a redução do grupo nitro, seguida da oxidação do grupo fenol para os três isômeros, sendo os dois processos irreversíveis,[142] tal qual esquematizado pelas reações presentes na FIGURA 33. Inicialmente, analisando os valores de potencial de oxidação obtidos para os três analitos, esse processo ocorre em um potencial menos positivo no caso do *m*-nitrofenol (0,82 V) em relação aos isômeros *orto* (0,84 V) e *para* (0,95 V). Essa diferença observada nos isômeros de nitrofenóis durante a oxidação ocorre devido à posição do grupo nitro substituinte.[143]

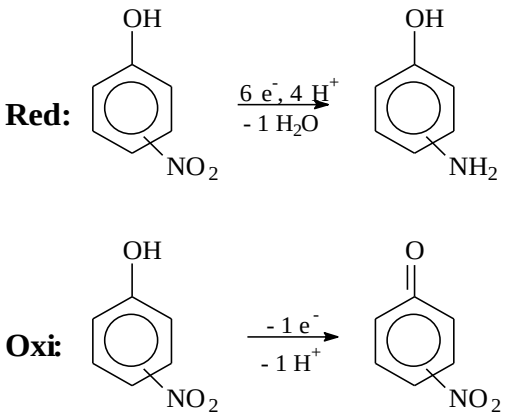


FIGURA 33 – REAÇÕES DE REDUÇÃO (RED) E OXIDAÇÃO (OXI) IRREVERSÍVEIS PARA OS ISÔMEROS ***o-***, ***m***- e ***p*-NITROFENOL**.[142]

Grupos retiradores de elétrons, como o nitro, tornam o fenol substituído mais ácido comparado ao fenol, dificultando assim a oxidação da hidroxila.[144] É importante ressaltar que o pH do eletrólito utilizado está abaixo dos valores de pKa dos três isômeros (*o*-: 7,14, *m*-: 8,39 e *p*-nitrofenol: 7,23) e, consequentemente, as espécies estão protonadas nesse caso. Os maiores valores de pKa encontrados no *o*- e *p*-nitrofenol devem-se à estabilização da base conjugada por meio dos efeitos eletrofílico e conjugativo. Esses efeitos não ocorrem na posição meta, permitindo que a oxidação da hidroxila ocorra mais facilmente.[145]

Segundo Zhang, Lang *et al.*,[145] os valores de pKa e potencial de oxidação podem ser relacionados à constante de Hammett (σ), que representa a eletronegatividade do grupo substituinte no fenol (*o*-: 1,24, *m*-: 0,78 e *p*-nitrofenol: 0,71). Comparando os valores da constante σ, o grupo nitro na posição *orto* apresenta maior caráter retirador de elétrons do que os demais. Entretanto, além dos valores de pKa e σ, outros fatores estão envolvidos no processo de oxidação dos nitrofenóis, como interação soluto-solvente,[143] ligações de hidrogênio intramoleculares,[144] diâmetro efetivo da molécula,[36] entre outros.

No caso do *o*-nitrofenol, além da estabilização proporcionada pelos efeitos eletrofílico e conjugativo, a presença de ligações intramoleculares entre os grupos OH e NO_2 possibilita a retirada de elétrons π do anel benzênico, dificultando a oxidação da hidroxila e corroborando com o maior valor de σ.[144]

O processo anódico no *p*-nitrofenol ocorre em potenciais mais positivos em relação aos outros dois isômeros devido ao efeito retirador do grupo nitro nessa posição que atrai a nuvem eletrônica do anel aromático e diminui o comprimento

de ligação C – O.[146] O menor tamanho da molécula favorece as estruturas de ressonância do tipo “quinóide”, aumentando sua estabilidade e consequentemente, dificultando o processo oxidativo do grupo fenol.[146] Essas estruturas não ocorrem para os isômeros *o*- e *m*-nitrofenol, conforme são apresentado na FIGURA 34.

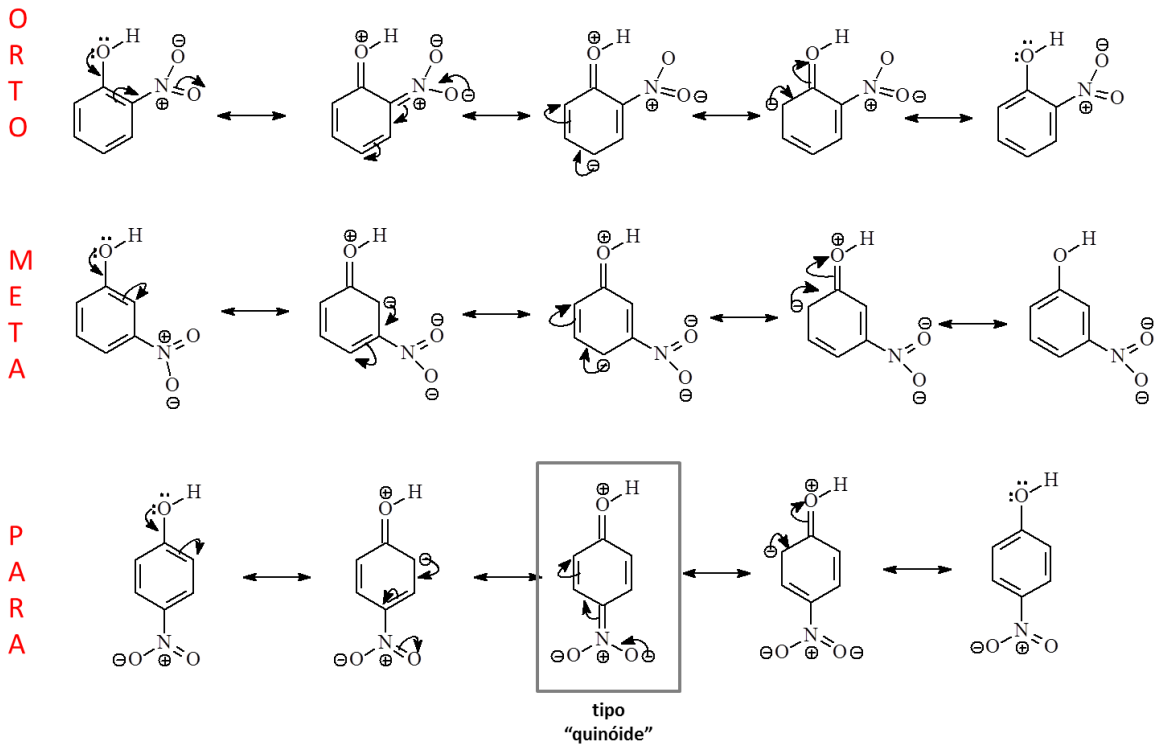


FIGURA 34 – ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA DOS ISÔMEROS ***o***-, ***m***- e ***p***-**NITROFENOL**.

A ordem crescente nos valores de potencial de oxidação observada para os isômeros em ITO (*m*- < *o*- < *p*-) foi mantida também nos valores de densidade de corrente. Os maiores valores obtidos no *p*-nitrofenol podem ser explicados novamente pelo menor tamanho da molécula,[146] o qual permite a aproximação de maior quantidade de espécies na superfície do eletrodo.

Conforme citado anteriormente, o processo de interesse nesse trabalho é a redução do grupo nitro a amino presentes nos isômeros em estudo. Para melhor discussão desse processo, os mecanismos envolvidos foram investigados por meio de voltametrias cíclicas e são apresentados a seguir.

4.5.1 Mecanismos de redução do grupo nitro

Inicialmente, foram realizadas voltametrias cíclicas consecutivas em diferentes intervalos de potencial para o isômero *o*-nitrofenol, em eletrodo ITO e os resultados são apresentados na FIGURA 35.

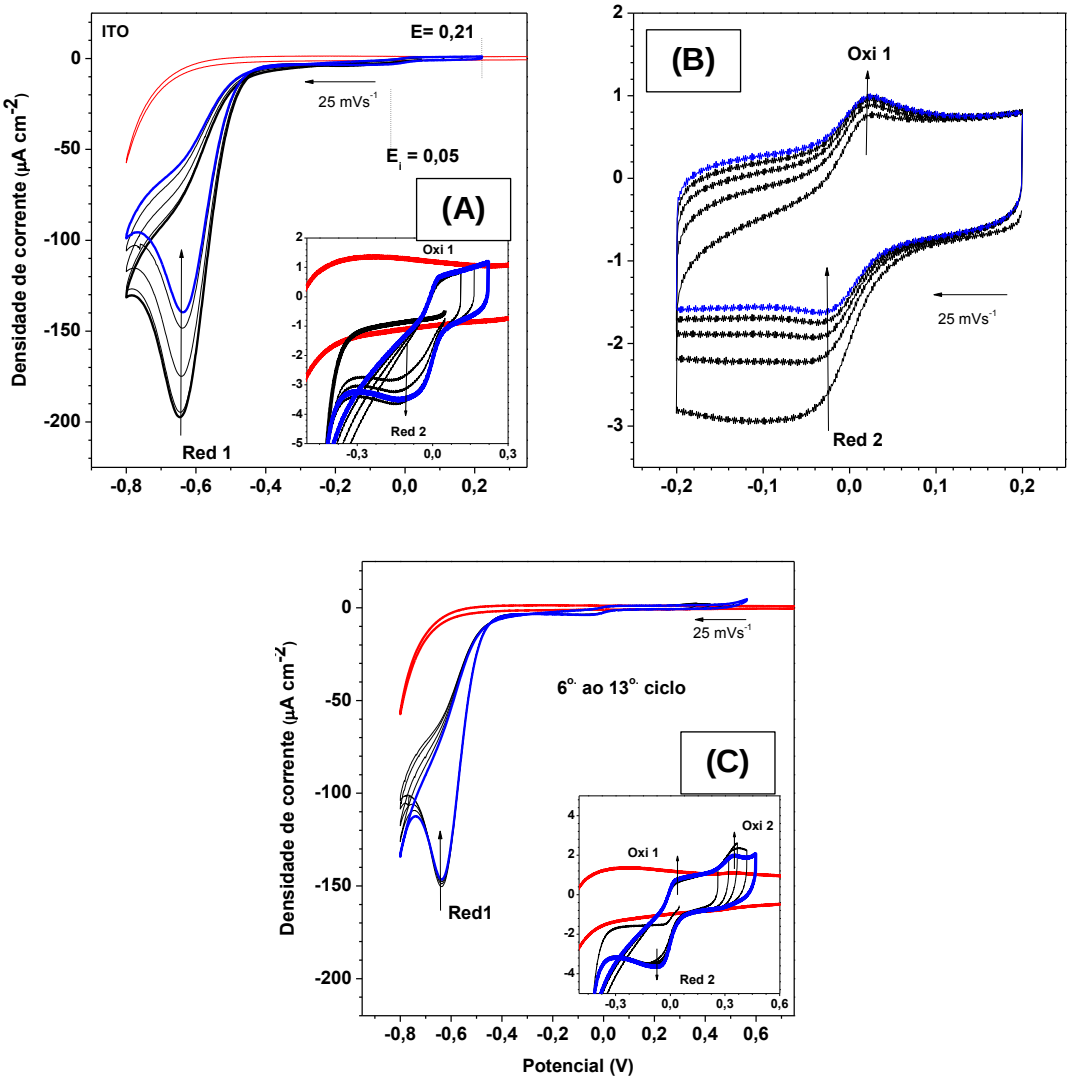


FIGURA 35 **–** VOLTAMETRIAS CÍCLICAS EM ELETRODO DE **ITO** DURANTE A REDUÇÃO DO ***o*-NITROFENOL**: (A) 1º. AO 5º. CICLO, (B) PAR REDOX (0,20 A -0,20 V), (C) 6º. AO 13º. CICLO. (___) SEM ADIÇÃO, (___) CICLOS INTERMEDIÁRIOS, (___) ÚLTIMO CICLO. ETAPAS CONSECUTIVAS SEM ACRÉSCIMO DE CONCENTRAÇÃO. CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ANALITO: $2{,}3 \times 10^{-4}$ MOL L^{-1} EM ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. AMPLIAÇÕES INSERIDAS NO CANTO INFERIOR DIREITO DE CADA GRÁFICO.

A partir dos voltamogramas obtidos na FIGURA 35 (A), observou-se que a formação do pico irreversível (Red_1) ocorre já na primeira varredura catódica (ciclo 1). Em seguida, a densidade de corrente do pico Red_1 diminuiu com a formação de dois novos picos (Oxi_1 e Red_2), que caracterizam um par redox, conforme mostrado na FIGURA 35 (B). Um último processo visualizado na FIGURA 35 (C) para o *o*-nitrofenol, foi a oxidação (Oxi_2) após a formação do par

redox. O segundo pico de corrente anódico será discutido juntamente com os outros isômeros.

Diversos autores[141-142;147-149] apresentam o mecanismo proposto para elucidação do processo redutivo, aplicado aos três isômeros. A FIGURA 36 apresenta esse mecanismo para a redução do grupo nitro, em meio ácido.

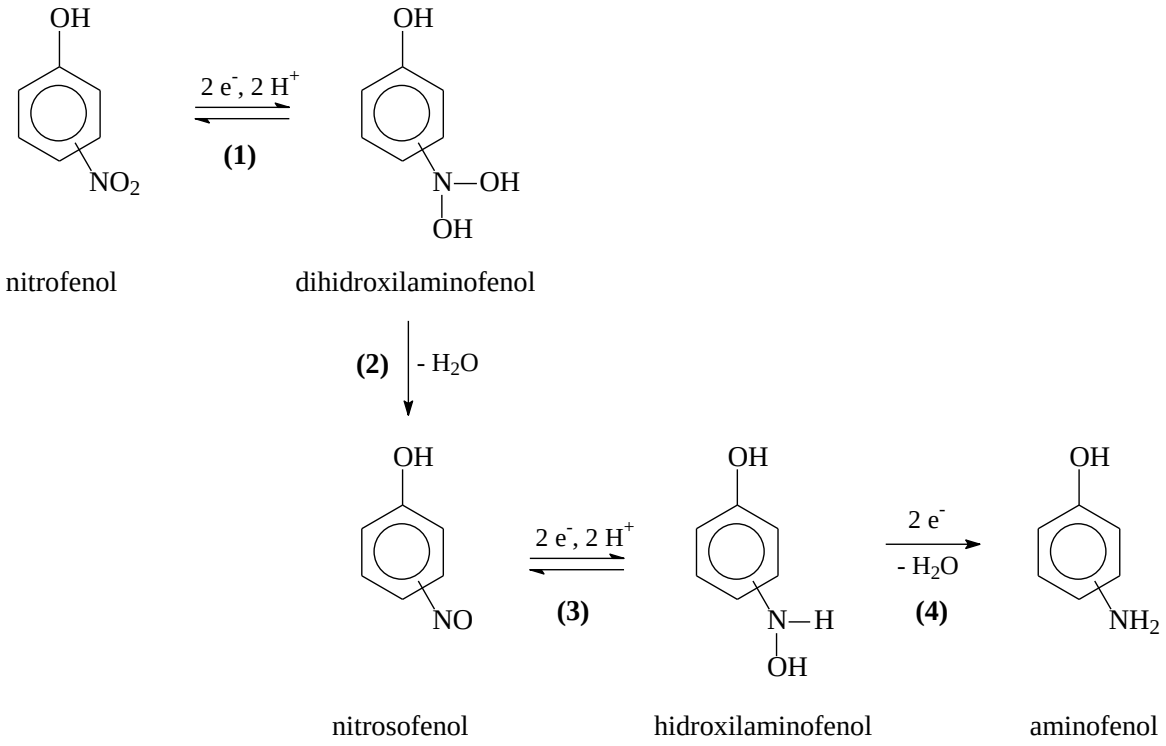


FIGURA 36 – MECANISMO DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO PARA OS ISÔMEROS DE NITROFENOL.

No mecanismo apresentado na FIGURA 36, a redução do nitrofenol a aminofenol ocorre em quatro etapas (1 → 4), formando um pico de corrente catódico (Red_1) na FIGURA 35. A primeira etapa ocorre por meio da redução reversível do nitrofenol a dihidroxilaminofenol. Em seguida na etapa 2, o intermediário formado na etapa 1 perde uma molécula de água, transformando-se no composto nitrosofenol. A etapa 3 representa a redução do grupo nitroso a hidroxilamino, em um processo reversível. Por último, o hidroxilaminofenol é transformado em aminofenol (etapa 4).

No caso dos isômeros *m*- e *p*-nitrofenol, também foram realizadas voltametrias cíclicas em diferentes intervalos de potencial para a comparação do comportamento eletroquímico no processo de redução do grupo nitro (FIGURA 37).

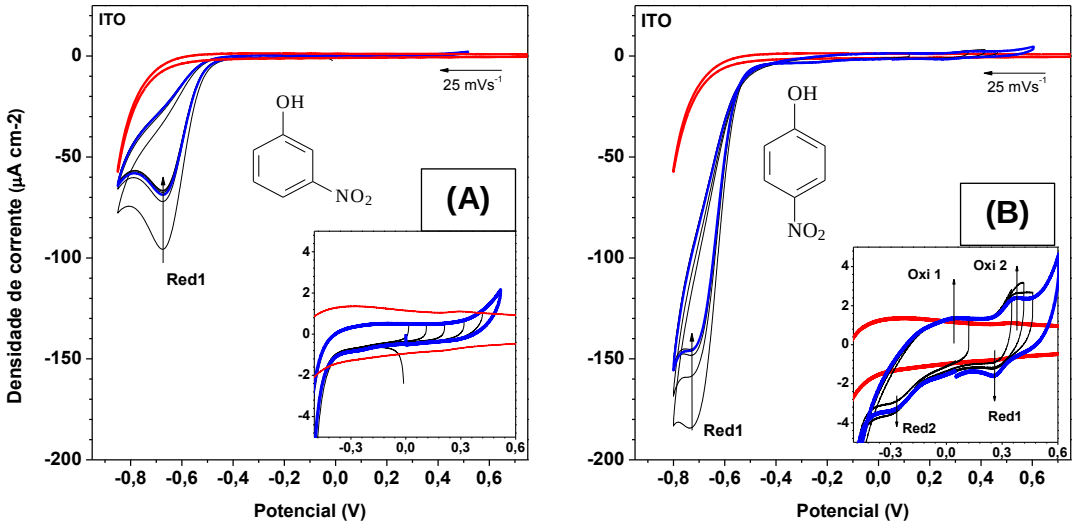


FIGURA 37 - VOLTAMETRIAS CÍCLICAS EM ELETRODO DE **ITO** PARA**:** (A) ***m*-**, (B) ***p*-NITROFENOL**. ETAPAS CONSECUTIVAS SEM ACRÉSCIMO DE CONCENTRAÇÃO. (___) SEM ADIÇÃO, (___) CICLOS INTERMEDIÁRIOS, (___) ÚLTIMO CICLO. ETAPAS CONSECUTIVAS SEM ACRÉSCIMO DE CONCENTRAÇÃO. CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ANALITO: 2,3x10^{-4} MOL L^{-1} EM ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0. AMPLIAÇÕES INSERIDAS NO CANTO INFERIOR DIREITO DE CADA GRÁFICO.

Os voltamogramas obtidos para os três nitrofenóis possuem comportamentos distintos na região de potencial -0,50 a 0,60 V (ampliações inseridas), referentes à formação de picos de corrente. Somente no caso do *m*-nitrofenol, não houve a formação de picos nesse intervalo analisado (FIGURA 37 (C)).

O primeiro par redox obtido (Oxi_1/ Red_2) nos isômeros *o*- e *p*-nitrofenol ocorre devido à estabilidade do grupo hidroxilamino nessas posições (FIGURA 36). Assim, moléculas remanescentes de hidroxilaminofenol não reduzidas após Red_1 podem ser oxidadas a nitrosofenol, justicando a presença do processo reversível nesses isômeros.[150] A estabilidade do hidroxilaminofenol ocorre no isômero *p*- devido à estrutura tipo “quinóide”, conforme apresentado anteriormente na FIGURA 34. Já no caso do *o*-nitrofenol, o grupo é estabilizado por ligações intramoleculares de hidrogênio[148]. Segundo Laviron, Vallat *et al.*,[147] a redução do grupo nitroso (Red_2) ocorre em potenciais mais positivos que o grupo nitro, confirmando a atribuição do par redox ao processo reversível da etapa (3) apresentada na FIGURA 36.

A presença do segundo pico de corrente anódico (Oxi_2) pode ser explicada por outra exceção do grupo hidroxilamino nas posições *orto* e *para*.[141] A etapa 4 que representa a formação do aminofenol ocorre primeiramente com a desidratação do grupo hidroxilamino, anterior à redução. Desta forma, durante o

primeiro processo, derivados quinoniminas são formados e em seguida, reduzidos a aminofenol (processo reversível).[149;151] A FIGURA 38 apresenta os processos sugeridos para a formação dos picos de corrente observados durante os voltamogramas dos isômeros *o*- e *p*-nitrofenol (-0,50 a 0,60 V).

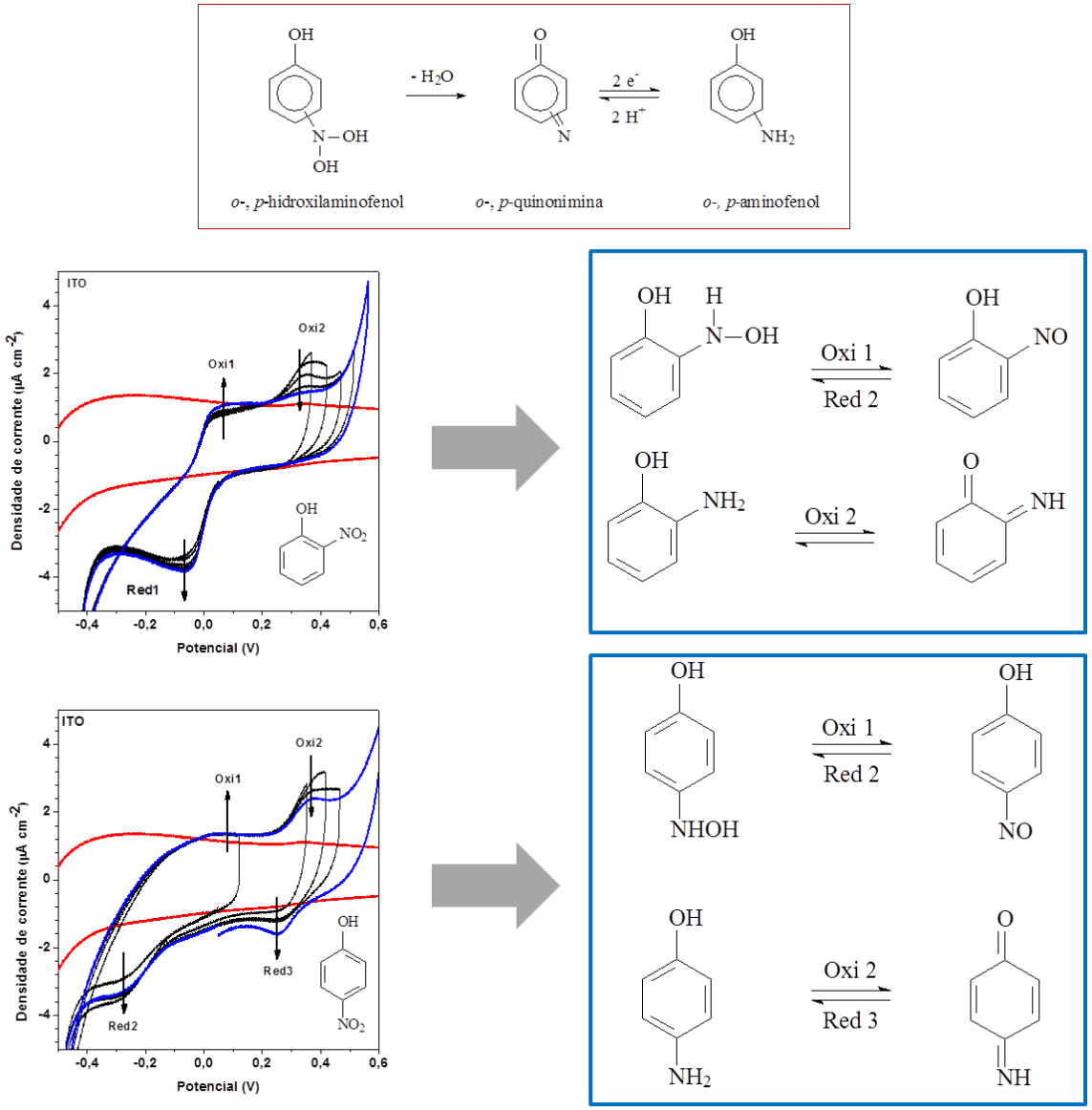


FIGURA 38 – REAÇÕES DE REDUÇÃO DA ***o*-,*p*-QUINONIMINA** A ***o*-,*p*-AMINOFENOL**.[149; 151]

O esquema apresentado na FIGURA 38 mostra que somente no *p*-nitrofenol ocorreu a formação de um segundo par redox. Acredita-se que devido à maior estabilidade da molécula *p*-quinonimina quando comparada à forma *orto*, possa ocorrer algum processo de adsorção na superfície do eletrodo, o que nesse caso explicaria a formação do pico Red_3.

A ausência de pares redox nos voltamogramas referentes ao *m*-nitrofenol deve-se ao fato do hidroxilamino não ser estabilizado na posição *meta*, conforme explicam Hera, Avilla *et al*.[150]

O mecanismo de redução do grupo nitro dos isômeros e seus respectivos intermediários foi caracterizado em eletrodos ITO. A partir desses resultados, esse processo foi investigado sobre a superfície dos eletrodos modificados.

4.5.2 Processos de redução de nitrofenóis nos eletrodos modificados

O transporte eletrônico para a redução na superfície dos eletrodos modificados ocorre em etapas, diferentemente do eletrodo ITO. A FIGURA 39 mostra um esquema representativo das etapas envolvidas durante a redução nos dois eletrodos.

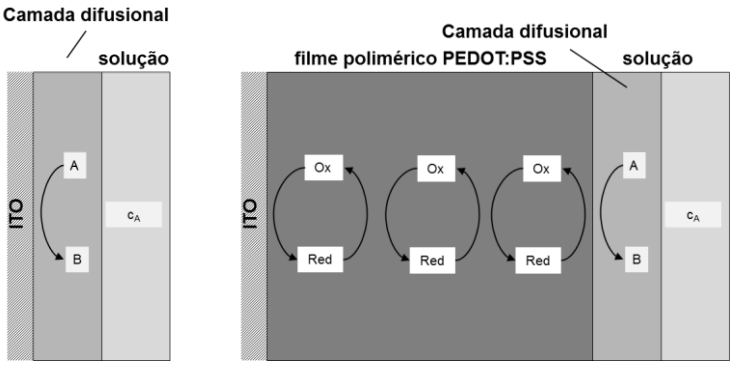


FIGURA 39 – ESQUEMA PROPOSTO PARA A REDUÇÃO DO ANALITO EM ELETRODO (A) ITO E (B) PEDOT:PSS. ONDE: RED E OXI SÃO FORMAS REDUZIDA E OXIDADA DO POLÍMERO, C_A É A CONCENTRAÇÃO DO ANALITO EM SOLUÇÃO. A = FORMA OXIDADA, B = FORMA REDUZIDA DO ANALITO.

Na FIGURA 39 (A), o esquema proposto mostra que inicialmente a espécie A atinge a camada difusional e, em seguida, os elétrons são transferidos do ITO para que ocorra a redução da espécie na superfície do eletrodo. No caso dos eletrodos modificados, o transporte de elétrons inicia-se do ITO ao PEDOT promovendo a redução do polímero. Em seguida, os elétrons seguem para a redução da espécie A e novamente ocorre a oxidação do polímero, criando um processo cíclico.[50]

A formação dos picos redox observados anteriormente em eletrodos ITO (FIGURA 32) foi avaliada por voltametrias cíclicas em diferentes intervalos de potencial para os três isômeros nos eletrodos modificados, conforme mostra a

FIGURA 40. Esse estudo foi realizado apenas no eletrodo PEDOT:PSS$_{(volt)}$, pois os demais contendo nanopartículas de ouro não apresentaram processos diferentes.

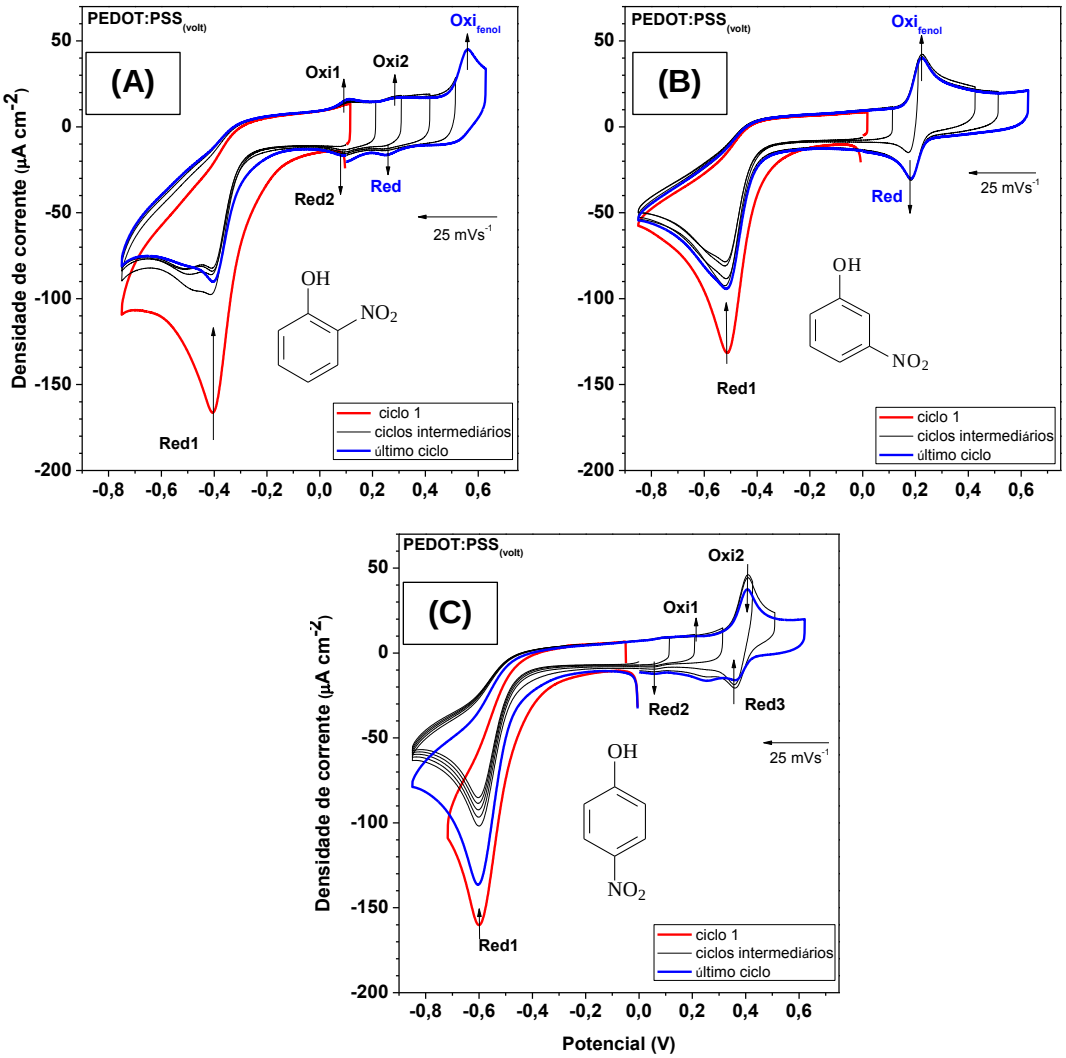


FIGURA 40 – VOLTAMETRIAS REVERSAS EM ELETRODO **PEDOT:PSS$_{(volt)}$** DURANTE A REDUÇÃO DO (A) ***o*-**, (B) ***m*-** E (C) ***p*-NITROFENOL**. ETAPAS CONSECUTIVAS SEM ACRÉSCIMO DE CONCENTRAÇÃO. CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ANALITO: 2,3x10^{-4}MOL L^{-1} EM ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0.

A partir dos resultados mostrados na FIGURA 40, foi observado um comportamento semelhante ao obtido nos eletrodos de ITO em relação à presença dos picos Red$_1$, Oxi$_1$/Red$_2$ e Oxi$_2$/Red$_3$.

O deslocamento dos picos observados para potenciais menos negativos demonstra a antecipação do processo redutivo em estudo e comprova o efeito eletrocatalítico proposto na superfície do eletrodo modificado em relação ao eletrodo ITO. Um segundo processo eletrocatalisado no PEDOT:PSS$_{(volt)}$ foi a oxidação do grupo hidroxila (Oxi$_{fenol}$) nos isômeros *o*- e *m*-nitrofenol. Conforme

visualizado no eletrodo de ITO (FIGURA 32), o processo oxidativo (Oxi_{fenol}) ocorreu na mesma ordem crescente de potencial (*m*- < *o*-nitrofenol), não sendo observado no caso do *p*-nitrofenol dentro do intervalo analisado na FIGURA 40 (C).

Após a oxidação do grupo hidroxila, houve a formação de um terceiro processo redutivo que pode ser atribuído à polimerização do fenol, a qual poderia bloquear a superfície do eletrodo, conforme reportado por outros autores.[11;152] Outro possível processo após a oxidação da hidroxila seria o ataque nucleofílico do grupo amino à carga positiva delocalizada do PEDOT, seguido da adsorção na superfície do eletrodo, como explicado por Hojati-Talemi, Evans *et* al.[153]

Dessa forma, a formação e possível permanência de subprodutos adsorvidos durante os ciclos voltamétricos podem prejudicar o processo total de redução do grupo nitro. Para evitar essa influência, os eletrodos foram submetidos a adições de alíquotas dos nitrofenóis durante as medidas de voltametrias lineares, no sentido catódico e em intervalos de potencial posteriores aos demais processos observados nas voltametrias cíclicas. Os resultados obtidos após a adição da última alíquota (concentração total igual a $2{,}3 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) e as curvas analíticas são apresentados na FIGURA 41.

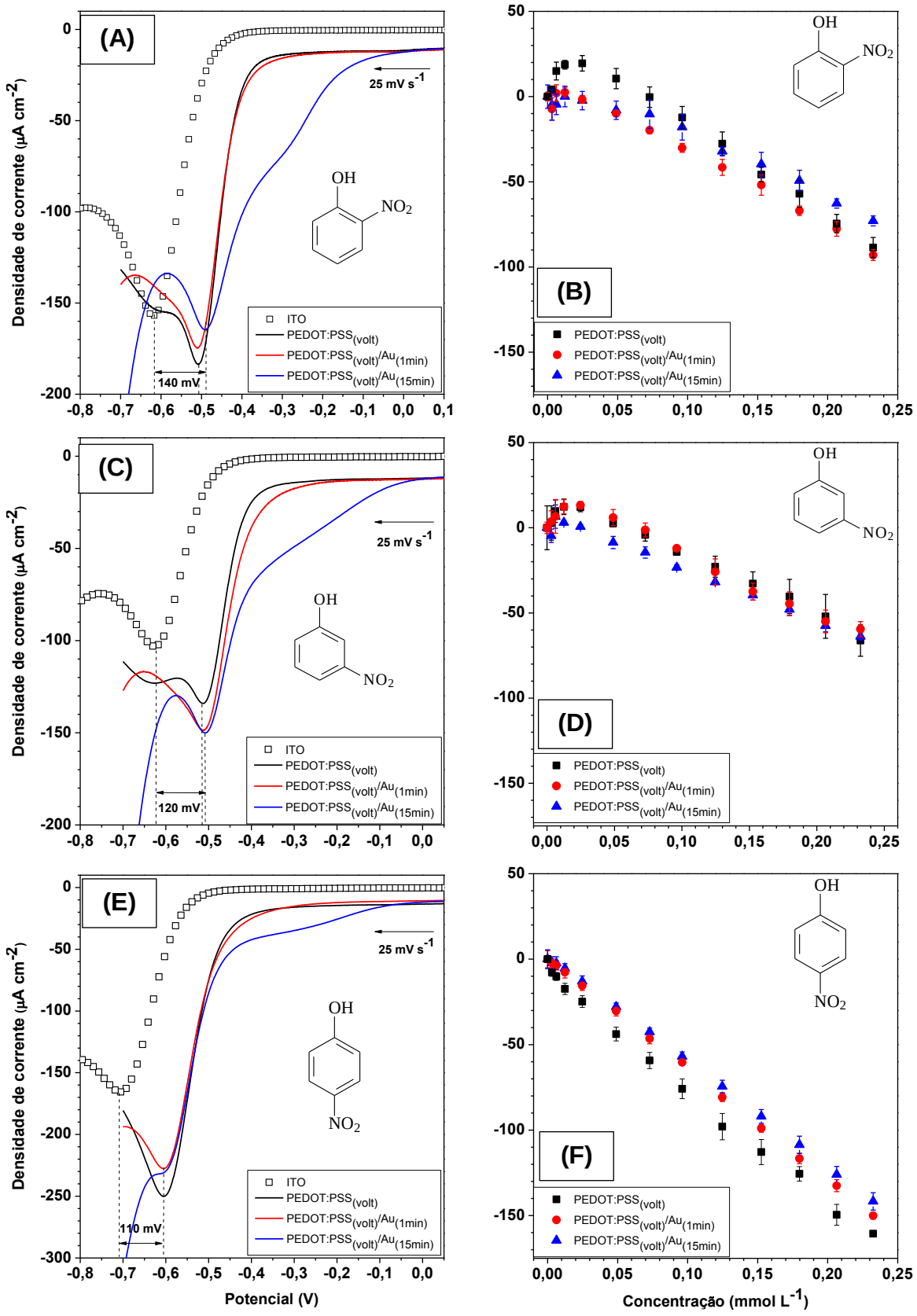


FIGURA 41 – VOLTAMOGRAMAS LINEARES (A, C, E) E CURVAS ANALÍTICAS (B, D, F) OBTIDOS DURANTE A REDUÇÃO DOS NITROFENÓIS EM DIFERENTES ELETRODOS. CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ANALITO IGUAL A $2{,}3 \times 10^{-4}$ MOL L^{-1}, EM ELETRÓLITO TAMPÃO BIFTALATO pH 4,0.

Conforme os resultados apresentados (FIGURA 41), o processo de redução do grupo nitro ocorre em diferentes potenciais para cada isômero de nitrofenol, desmonstrando a seletividade dos eletrodos.

Semelhante à oxidação da hidroxila, a posição do grupo nitro influencia na estabilidade da molécula[36; 143-144] e na sua capacidade de receber elétrons.[16] Segundo Liu, Liu *et al.*,[154] a redução do nitrofenol difere com respeito às diferentes cargas positivas do átomo de nitrogênio (N) dos isômeros. Consequentemente, o ataque nucleofílico do elétron ocorrerá preferencialmente ao átomo de nitrogênio com maior densidade de carga positiva.[16] A ordem crescente nos valores de potencial de redução observada (*o*- < *m*- < *p*-) corrobora com os valores de densidade de carga para o átomo de nitrogênio calculados por Shen, Zhang *et* al.[16]: *o*- (0,371) > *m*- (0,356) > *p*- (0,355).

Analisando os voltamogramas lineares, foi observado que a redução do grupo nitro ocorre em potenciais menos negativos em todos os eletrodos modificados quando comparados ao ITO, confirmando novamente o efeito eletrocatalítico dos mesmos. Somente nos isômeros *o*- e *m*-nitrofenol, notou-se que o eletrodo PEDOT:$PSS_{(volt)}$ apresentou um segundo pico de corrente catódico no mesmo valor de potencial de redução observado para o eletrodo ITO, sugerindo a redução do grupo nitro nas duas superfícies (eletrodo modificado e ITO). Esse fato pode ser atribuído à existência de regiões de eletrodo ITO não recobertas pelo filme polimérico. Os valores de potencial de redução obtidos a partir dos voltamogramas são apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 – POTENCIAIS DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO A AMINO PARA OS ISÔMEROS *o*-, *m*- E *p*-NITROFENOL.

Eletrodo	***Potenciais de Redução (V)***		
	o-	***m-***	***p-***
ITO	-0,626+0,007	-0,626+0,005	-0,713+0,007
PEDOT:$PSS_{(volt)}$	-0,506+0,004	-0,517+0,003	-0,606+0,003
PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(1min)}$	-0,509+0,003	-0,513+0,002	-0,603+0,004
PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15min)}$	**-0,493+0,001**	-0,509+0,004	-0,604+0,004

Em todos os isômeros, não houve mudanças significativas nos potenciais catódicos entre os eletrodos PEDOT:$PSS_{(volt)}$ e PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(1min)}$. O maior deslocamento de potencial (aproximadamente 140 mV em relação ao ITO) obtido ocorreu em relação ao *o*-nitrofenol para o eletrodo PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15min)}$. Contudo, nos eletrodos contendo NPs de ouro, foi observado um aumento nos valores de densidade de corrente, anterior ao pico catódico. Essa mudança no comportamento do voltamograma confirma efeito eletrocatalítico dos eletrodos

PEDOT:PSS$_{(volt)}$/Au$_{(15min)}$, em relação aos demais eletrodos. Com base no mecanismo de redução do grupo nitro mostrado (FIGURA 36), acredita-se que o processo visualizado refere-se à redução do grupo nitroso à hidroxilamino (etapa 3), uma vez que a primeira etapa (redução do nitro a dihidroxilamino) ocorre muito rapidamente, segundo Laviron, Vallat *et al.*[147].

Após verificar o efeito eletrocatalítico dos eletrodos modificados na redução dos nitrofenóis, os valores de sensibilidade e limite de detecção[155] foram obtidos a partir da regressão na região linear realizada nas curvas analíticas (FIGURA 41 (B, D, F)). A partir dos valores de coeficiente linear (B) e desvio padrão do branco (SD$_{branco}$) para cada curva, as figuras de mérito foram calculadas a partir da EQUAÇÃO 3[155] e são apresentadas na TABELA 6, a seguir.

$$LD = 3 \times SD_{branco} / B \qquad \text{(EQUAÇÃO 3)}$$

sendo B = sensibilidade (coeficiente angular da reta) e LD = limite de detecção.

TABELA 6 – VALORES DE SENSIBILIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO OBTIDOS A PARTIR DAS CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ISÔMEROS DE NITROFENÓIS EM DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS.

Eletrodo	***Sensibilidade (μA L mol^{-1})***		
	o-	***m-***	***p-***
PEDOT:PSS$_{(volt)}$	-0,53	-0,33	-0,66
PEDOT:PSS$_{(volt)}$/Au$_{(1min)}$	-0,44	-0,37	-0,63
PEDOT:PSS$_{(volt)}$/Au$_{(15min)}$	-0,36	-0,31	-0,59
Eletrodo	***Limite de deteção (10^{-5} mol L^{-1})***		
PEDOT:PSS$_{(volt)}$	1,23	4,56	0,35
PEDOT:PSS$_{(volt)}$/Au$_{(1min)}$	1,73	2,69	0,53
PEDOT:PSS$_{(volt)}$/Au$_{(15min)}$	4,81	2,11	0,44

Analisando os resultados apresentados para os três isômeros (TABELA 6), foi observada uma diminuição nos valores de sensibilidade apenas no caso do *o*-nitrofenol, na presença de NPs Au. As variações de B calculadas para os isômeros *m*- e *p*-nitrofenol não são consideradas significativas quando comparadas ao valor observado para o eletrodo PEDOT:PSS$_{(volt)}$. Dentre os isômeros, a maior sensibilidade foi obtida durante a redução do *p*-nitrofenol e pode ser atribuída ao menor valor de tamanho da molécula,[146] o qual permitiria a maior aproximação da mesma à superfície do eletrodo.

Em relação aos valores calculados de limite de detecção, novamente as diferenças não são consideradas significativas obtidas entre os diferentes eletrodos, sendo destacado o melhor resultado obtido para o isômero *p*-nitrofenol.

Assim, a presença de NPs Au nas superfícies eletródicas não representou uma melhora no desempenho do eletrodo PEDOT:PSS(volt) para a aplicação como sensor eletroquímico.

A ordem dos resultados eletroquímicos analisados nesses experimentos em relação aos nitrofenóis é apresentada na FIGURA 42.

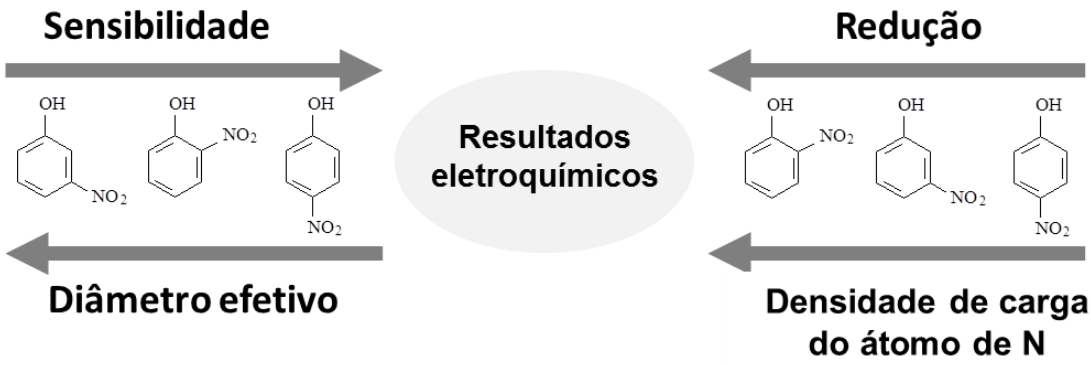


FIGURA 42 – Esquema representativo dos resultados obtidos durante a redução dos nitrofenóis.

Contudo, o comportamento eletroquímico do processo de redução dos nitrofenóis na superfície dos eletrodos não pode ser apenas relacionado às propriedades apresentadas na FIGURA 42. O processo eletrocatalítico depende também da etapa de adsorção das espécies na superfície do eletrodo e as características dessa interface (eletrólito/eletrodo) foram investigadas a partir das caracterizações de ângulo de contato e espectroscopia RAMAN. Devido aos melhores resultados de eletrocatálise na redução do grupo nitro no PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15min)}$, apenas esse eletrodo foi comparado ao ITO e PEDOT:$PSS_{(volt)}$ nas medidas a seguir.

4.5.3 Caracterizações interfaciais

(i) Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato permitem o estudo da molhabilidade de uma superfície, isto é, o espalhamento de um líquido nessa superfície. O ângulo de contato é definido como o ângulo formado na intersecção das interfaces líquido-sólido e líquido-vapor que formam a linha de contato “três fases”.[156]

Formado pelo equilíbrio mecânico de uma gota líquida sob a ação das tensões existentes na interface, o ângulo de contato é descrito pela equação de

Young[156] (EQUAÇÃO 4), para uma superfície ideal. A FIGURA 43 apresenta a tensão superficial e o ângulo de contato formados pelas forças não-balanceadas das moléculas de um líquido na superfície.

$$\gamma_{LV}\,(\cos\theta) = [\gamma_{SV} - \gamma_{SL}] \qquad \text{(EQUAÇÃO 4)}$$

onde : γ = tensão superficial, θ = ângulo de contato;
interfaces: $_L$ = líquido, $_V$ = vapor, $_S$ = sólido

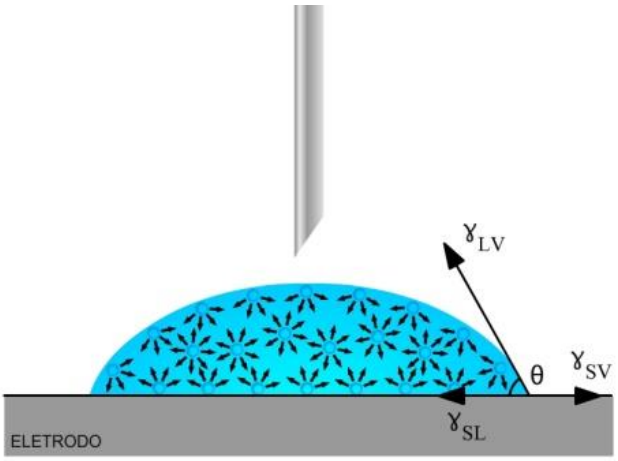


FIGURA 43 – TENSÃO SUPERFICIAL E ÂNGULO DE CONTATO FORMADO NA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO-VAPOR DE UM LÍQUIDO SOBRE UMA SUPERÍCIE. O ÂNGULO INTERNO θ É FORMADO POR γ_{LV} E γ_{SL}, NA ILUSTRAÇÃO.

Para a medida do ângulo de contato, o método da gota séssil consiste na aplicação de uma gota de um líquido com propriedades conhecidas sobre uma superfície e, a partir da medida do ângulo de contato da gota formada na interface líquido-sólido, podem ser obtidas informações relacionadas com as propriedades físicas (topografia, rugosidade) e químicas (polaridade, caráter ácido/básico) da superfície.

Diferentes tratamentos matemáticos podem ser realizados para o cálculo da energia de superfície (SE), destacando-se os modelos Wu, O.W.R.K. e EoS.[156-157] Os dois primeiros tratamentos aplicam-se com a utilização de dois líquidos diferentes com as frações polar e dispersiva conhecida. Porém no modelo proposto por Wu[157] segue-se uma média harmônica para a obtenção da SE, diferentemente da média geométrica aplicada no tratamento O.W.R.K.. Comparando o modelo EoS, este não permite o cálculo das componentes polar e dispersiva da superfície analisada como os dois anteriores. Neste trabalho, optou-se pela aplicação do modelo proposto por Wu.[157]

Na equação do modelo (EQUAÇÃO 5), relacionada com a equação de Young (EQUAÇÃO 4), são pelo menos necessários dois líquidos diferentes, de componentes conhecidas e um deles deve possuir a componente polar maior que zero.

$$\gamma_{LV}\,(1+\cos\theta) = 4\,[(\gamma_{LV}^{d}\gamma_{S}^{d})(\gamma_{LV}^{d}+\gamma_{S}^{d})^{-1} + (\gamma_{LV}^{p}\gamma_{S}^{p})(\gamma_{LV}^{p}+\gamma_{S}^{p})^{-1}] \qquad \text{(EQUAÇÃO 5)}$$

onde as componentes: ^{d} = dispersiva e ^{p}= polar.

Inicialmente, as medidas de ângulo de contato foram realizadas empregando dois líquidos: um apolar (diiodometano) e um polar (água) para a caracterização da superfície dos eletrodos modificados. As imagens fotográficas obtidas durante a medida são apresentadas na FIGURA 44 e os valores de SE calculados, na TABELA 7.

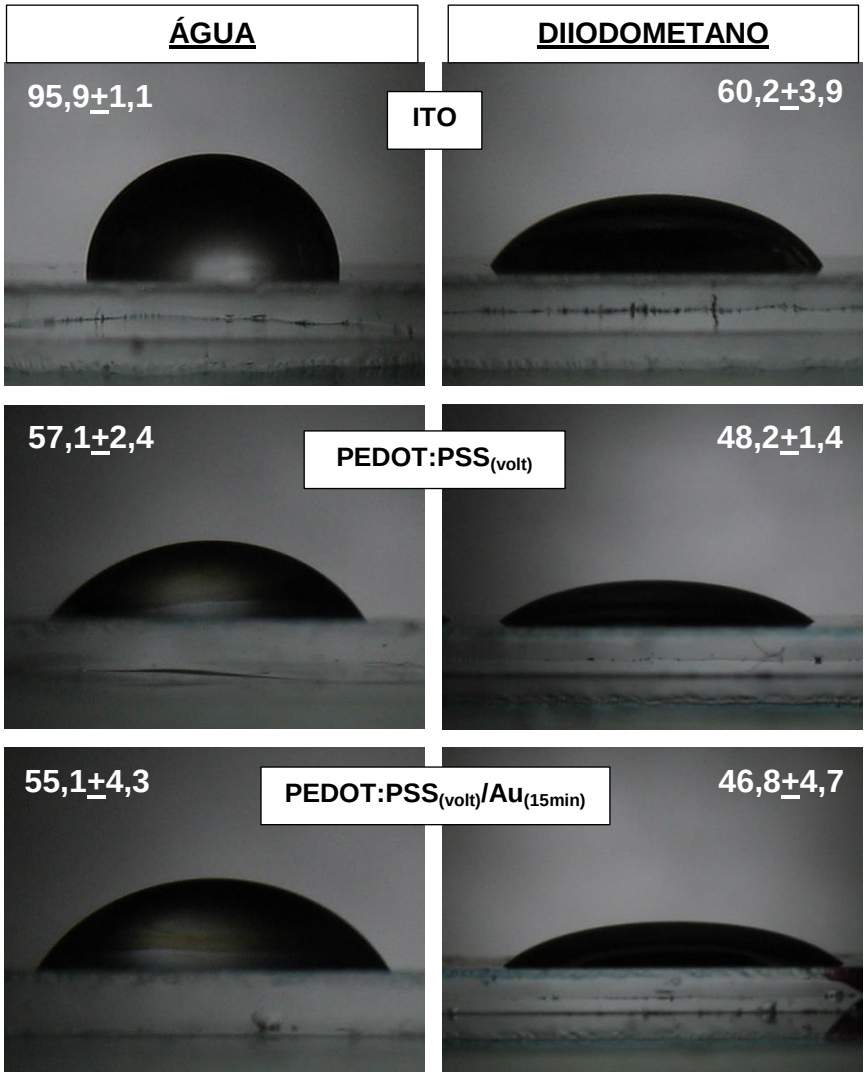


FIGURA 44 – IMAGENS FOTOGRÁFICAS OBTIDAS DURANTE AS MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO UTILIZANDO OS LÍQUIDOS ÁGUA (ESQUERDA) E DIIODOMETANO (DIREITA) PARA OS ELETRODOS ITO, PEDOT:$PSS_{(volt)}$ E PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15min)}$.

Os eletrodos modificados apresentaram menores valores de ângulo de contato para os dois líquidos utilizados quando comparados ao eletrodo ITO. Segundo Darmanin e Guittard,[158] a molhabilidade das superfícies é controlada por três principais parâmetros: as propriedades do líquido, a rugosidade e a morfologia da superfície. Além do eletrodo modificado apresentar morfologia e rugosidade diferentes do ITO conforme observado por *AFM* (FIGURA 16), a superfície dos eletrodos PEDOT:PSS possui duas diferentes regiões: hidrofóbica (PEDOT) e hidrofílica (PSS), conforme o modelo proposto por Lang, Müller *et* al.[159] Os autores sugerem a existência de núcleos ricos em PEDOT envoltos por segmentos de PSS.

Comparando os resultados de ângulo de contato, o aumento nos valores de SE e suas componentes dispersiva e polar (TABELA 7) estão de acordo com o modelo contendo regiões hidrofóbicas (PEDOT) responsáveis pela maior molhabilidade do diiodometano e hidrofílicas (PSS), responsáveis pela diminuição do ângulo obtido com água.

TABELA 7 – VALORES DE ENERGIA SUPERFICIAL (SE) E COMPONENTES CALCULADOS A PARTIR DO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO POR WU. [157]

Eletrodo	***SE (mN m^{-1})***	***dispersiva (mN m^{-1})***	***polar (mN m^{-1})***
ITO	31,10 ± 2,22	26,30 ± 2,11	4,71 ± 0,71
$PEDOT:PSS_{(volt)}$	51,13 ± 1,52	28,55 ± 0,62	22,58 ± 1,39
$PEDOT:PSS_{(volt)}/Au_{(15min)}$	52,57 ± 3,30	29,09 ± 2,05	23,48 ± 2,59

A partir dos valores apresentados na TABELA 7, a presença de NPs Au não influenciou na molhabilidade da superfície (FIGURA 44), nessas medidas iniciais.

Após análises de ângulo de contato realizadas com os líquidos: água e diiodometano, novas medidas foram efetuadas utilizando as soluções de nitrofenóis. Não foram encontrados em literatura os valores de componentes (dispersiva e polar) referentes aos nitrofenóis, devido a isso não foi possível o cálculo de SE. A FIGURA 45 apresenta os valores de ângulo de contato obtidos durante as medidas.

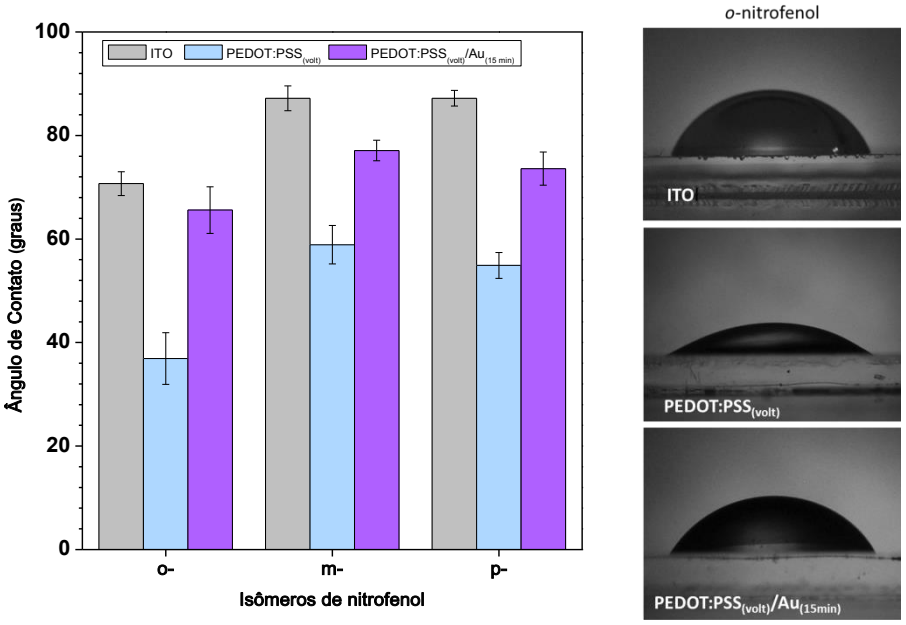


FIGURA 45 – RESULTADOS OBTIDOS DURANTE AS MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO REALIZADAS COM SOLUÇÕES DE NITROFENÓIS E IMAGENS FOTOGRÁFICAS OBTIDAS UTILIZANDO A SOLUÇÃO DE *o*-NITROFENOL NOS ELETRODOS ANALISADOS.

Segundo os dados apresentados na FIGURA 45, a solução de *o*-nitrofenol apresentou maior molhabilidade da superfície dos três eletrodos analisados em relação às demais soluções. O aumento nos valores de ângulo de contato obtido para o eletrodo ITO (menor componente polar) ocorre devido à utilização de soluções aquosas, como verificado anteriomente na TABELA 7. Para os três isômeros, as medidas de ângulo de contato apresentam maior espalhamento dos líquidos no eletrodo PEDOT:$PSS_{(volt)}$ e a presença de NPs Au influencia na diminuição desse comportamento, isto é, no aumento dos valores de ângulo de contato.

Uma possível explicação dos resultados observados seria a correlação com os valores de coeficiente de partição,[160] solubilidade,[161] e diâmetro efetivo[36; 162] para os isômeros de nitrofenol. O coeficiente de partição representa a relação logarítmica da distribuição de uma substância entre as fases octanol e água. Segundo Fujita, Iwasa *et al*.,[160], o grupo nitro possui pouca preferência à fase do octanol, porém o efeito retirador de elétrons é anulado devido às forças de van der Waals que causam o aumento na solubilidade nessa fase.

A relação entre o coeficiente de partição (*o*- 1,79, *m*- 2,00, *p*- 1,91),[160] solubilidade em água (*o*- 0,26, *m*- 1,35, *p*- 1,52) [161] e os resultados obtidos nas medidas de ângulo de contato para os eletrodos modificados são apresentados na FIGURA 46.

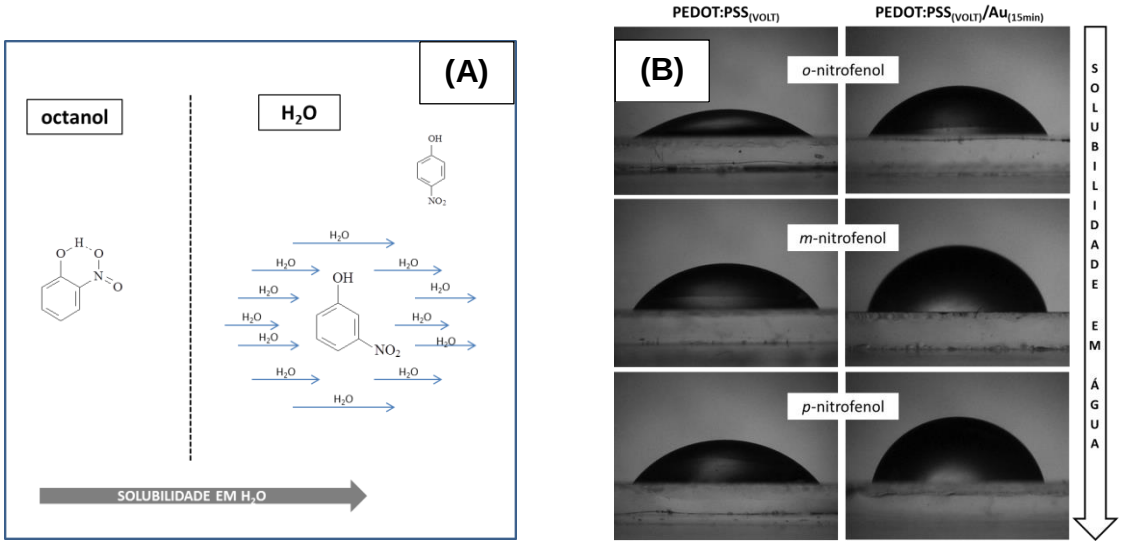


FIGURA 46 – COMPORTAMENTO DOS NITROFENÓIS: (A) ESQUEMA REPRESENTATIVO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO E (B) IMAGENS DE MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO NOS ELETRODOS ANALISADOS.

Conforme mostrado no esquema representativo (FIGURA 46(A)), a preferência do *o*-nitrofenol à fase octanol é causada pela formação de ligações intramoleculares, que proporcionam a baixa solubilidade na fase aquosa e corroboram para a maior molhabilidade da superfície dos eletrodos. Inversamente, os maiores valores de ângulo de contato obtidos para os isômeros *m*- e *p*-nitrofenol podem ser explicados pela preferência dessas moléculas à fase aquosa. No caso do *m*-nitrofenol, isso ocorre uma vez que a carga negativa no átomo de oxigênio causa a direção efetiva das moléculas do solvente.[143;149] A maior solubilidade do *p*-nitrofenol acontece devido ao menor valor de diâmetro efetivo da molécula, segundo Arsuaga, Sotto *et al*. [36]

Assim, a menor solubilidade em água do *o*-nitrofenol justificaria o melhor espalhamento do líquido na superfície do PEDOT (hidrofóbico) e, consequentemente, os maiores valores de ângulo de contato obtidos para os isômeros *m*- e *p*-nitrofenol ocorrem devido à preferência dessas substâncias à fase aquosa.

As medidas de ângulo de contato sugerem o maior contato dos isômeros de nitrofenóis com a superfície do eletrodo PEDOT:$PSS_{(volt)}$ em relação aos eletrodos ITO e PEDOT:PSS/$Au_{(15min)}$), concordando com os resultados eletrocatalíticos obtidos em relação ao processo de redução do grupo nitro (*o*- > *m*- > *p*-). Nos eletrodos contendo NPs Au, o aumento do ângulo de contato obtido para os diferentes isômeros sugere a diminuição da interação PEDOT-

nitrofenóis. Esse efeito foi também analisado por espectroscopia RAMAN e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

(ii) Espectroscopia RAMAN

A técnica de espectroscopia RAMAN foi utilizada novamente, nessa segunda parte, para a caracterização dos eletrodos (PEDOT:$PSS_{(volt)}$ e PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15min)}$) em contato com as soluções de nitrofenóis. Esse experimento visou o estudo do comportamento do polímero na presença dos isômeros *o*-, *m*- e *p*-nitrofenol, os resultados obtidos são apresentados na FIGURA 47.

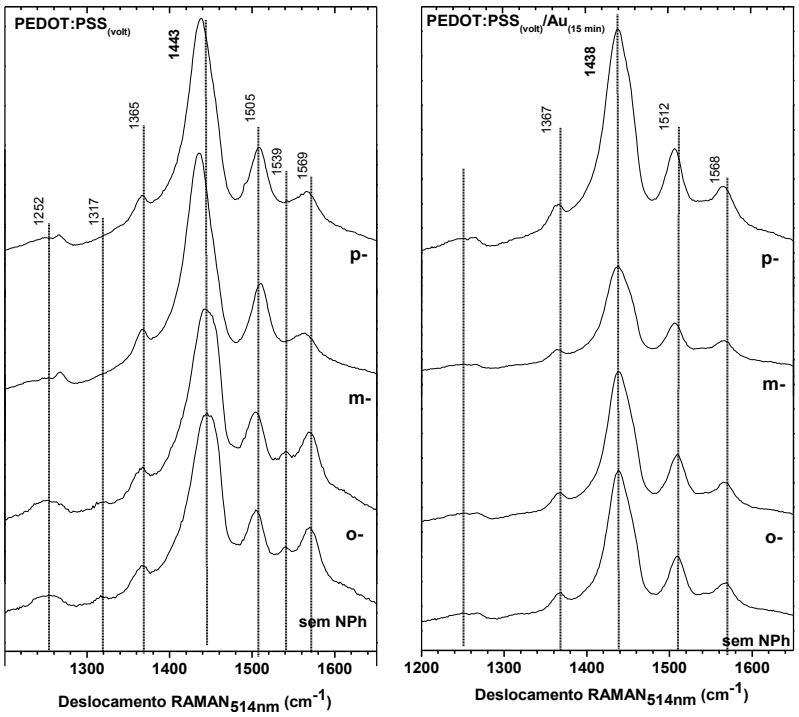


FIGURA 47 – ESPECTROS RAMAN OBTIDOS EM 514 nm NOS ELETRODOS (A) PEDOT:$PSS_{(volt)}$ E (B) PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15min)}$ CONTENDO AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE NITROFENÓIS.

Os espectros apresentados na FIGURA 47 mostram semelhantes comportamentos entre o eletrodo puro e aquele contendo a solução de *o*-nitrofenol. Foi observado um deslocamento hipsocrômico para o estiramento simétrico $C_\alpha = C_\beta$ (1443 cm^{-1}), na presença dos isômeros *m*- e *p*-nitrofenol sobre a superfície do eletrodo PEDOT:$PSS_{(volt)}$. Outra importante observação foi a diminuição de intensidade relativa da banda referente ao deslocamento

assimétrico $C_\alpha = C_\beta$ (1539 cm^{-1}) na presença das soluções de *m*- e *p*-nitrofenol sobre a superfície do eletrodo sem NPs de ouro, conforme mostra a TABELA 8.

TABELA 8 – ÍNDICE DE INTENSIDADES ENTRE AS BANDAS DE ESTIRAMENTO ASSIMÉTRICO E SIMÉTRICO PARA A LIGAÇÃO $C_\alpha = C_\beta$ OBTIDAS NAS DIFERENTES INTERFACES.

Solução	PEDOT:PSS$_{(volt)}$	PEDOT:PSS$_{(volt)}$/Au$_{(15min)}$
sem solução	0,49	0,39
o-nitrofenol	0,49	0,40
m-nitrofenol	0,36	0,44
p-nitrofenol	0,36	0,42

Esses resultados sugerem o aumento do grau de oxidação do polímero na presença das soluções de *m*- e *p*-nitrofenol, conforme explicado no **item 4.4**. O comportamento observado nos espectros e na TABELA 8, referente ao eletrodo PEDOT:PSS$_{(volt)}$, pode ser correlacionado aos diferentes valores obtidos de potenciais de redução do grupo nitro, uma vez que esse processo requer maior energia para ocorrer nas posições meta e para. Desta maneira, acredita-se que a interação da solução de nitrofenol com o polímero na superfície do eletrodo ocasiona o maior grau de oxidação na matriz polimérica quando a redução do grupo nitro ocorre em potenciais mais menos negativos (*m*- e *p*-nitrofenol), como mostra o esquema representativo da FIGURA 48.

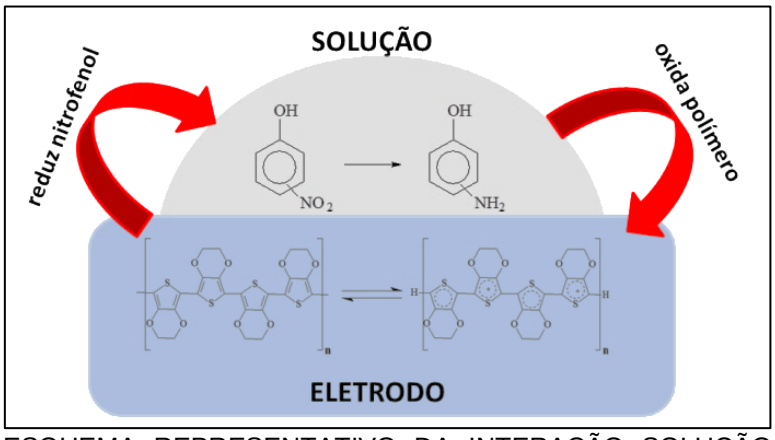


FIGURA 48 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA INTERAÇÃO SOLUÇÃO NITROFENOL-PEDOT (ELETRODO).

Analisando o espectro do eletrodo PEDOT:PSS$_{(volt)}$ com a solução de *o*-nitrofenol (potencial de redução menos negativo), o comportamento semelhante ao polímero sem solução representa que nesse caso, o grau de oxidação da matriz polimérica é suficiente para a interação PEDOT-nitrofenol. Esse resultado concorda com os menores valores de ângulo de contato observados nessa solução.

Com base nos resultados obtidos para o eletrodo PEDOT:$PSS_{(volt)}$/$Au_{(15min)}$, foi observado que a presença dos nitrofenóis não interferiu no grau de oxidação da matriz polimérica, pois a presença de NPs Au é responsável pelo aumento no grau de oxidação do PEDOT e, consequentemente, impede a maior influência das soluções nesse efeito.

A análise da influência das NPs Au realizada pelas técnicas de medida de ângulo de contato e espectroscopia RAMAN possibilita a afirmação que a presença das nanopartículas contribui para a eletrocatálise do processo de redução do PEDOT:PSS, a partir do aumento do grau de oxidação do polímero. Esse efeito influencia indiretamente na eletrocatálise dos nitrofenóis, porém não contribui na molhabilidade do eletrodo, como observado nos resultados.

CONCLUSÃO PARCIAL - PARTE II

A correlação das propriedades físico-químicas com o mecanismo de redução do grupo nitro permitiu compreender os diferentes resultados eletroquímicos obtidos na degradação dos isômeros de nitrofenóis.

Nesse processo, os eletrodos modificados apresentaram propriedades eletrocatalíticas envolvidas nas etapas de adsorção e transferência eletrônica, conforme analisadas pelas caracterizações interfaciais e técnicas eletroquímicas.

A presença de NPs Au possibilitou o processo de eletrocatálise de redução do PEDOT:PSS nos eletrodos modificados e, indiretamente, atuou nos resultados de eletrocatálise dos nitrofenóis.

A partir das propriedades interfaciais (eletrodo-nitrofenol) analisadas, foi possível a separação e o entendimento dos processos eletrocatalíticos estudados nesse trabalho, conforme apresentado no esquema representativo abaixo (FIGURA 49).

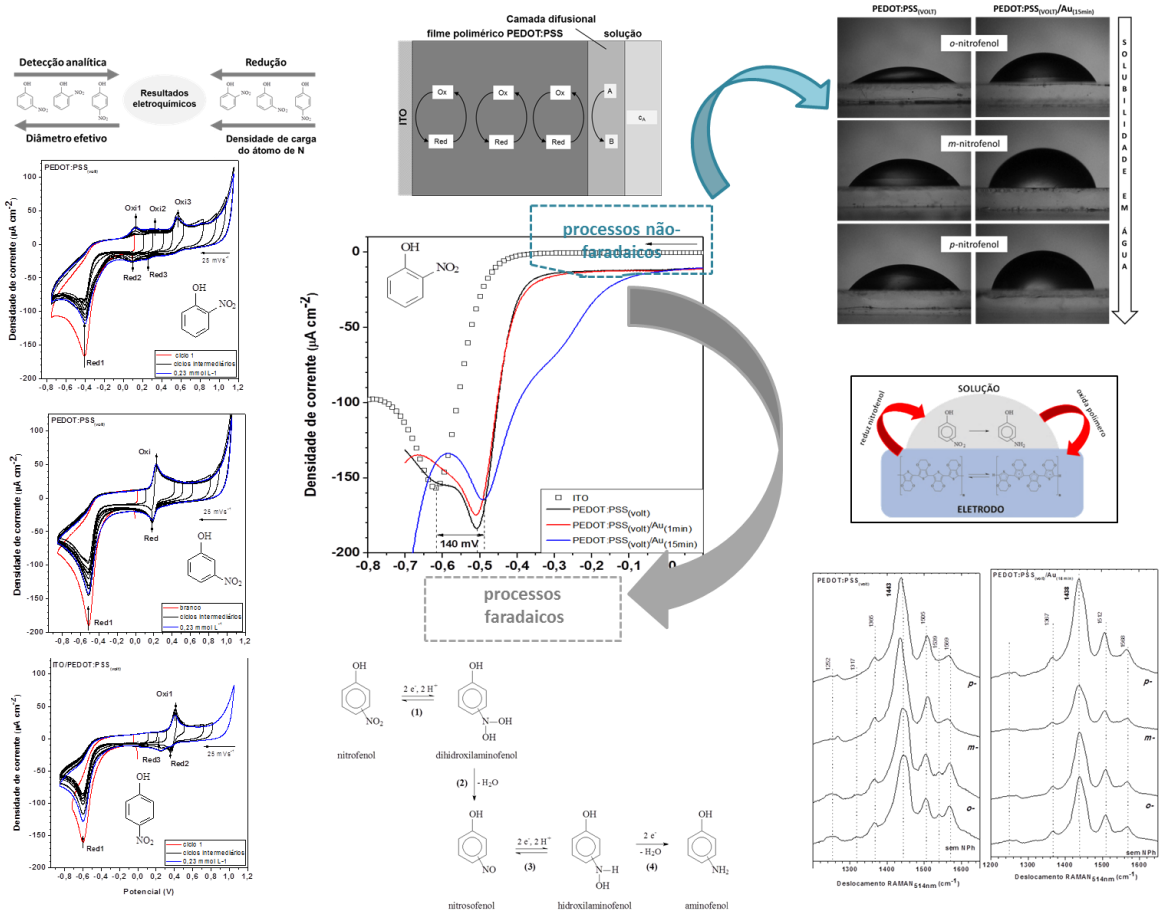


FIGURA 49 – RESUMO GRÁFICO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS NA PARTE II.

5. CONCLUSÃO

As propriedades superficiais do eletrodo foram correlacionadas com os valores de transferência eletrônica obtidos durante a redução do PEDOT:PSS e a partir desses resultados, os eletrodos eletropolimerizados por voltametria cíclica foram escolhidos para o estudo da eletrocatálise dos isômeros de nitrofenóis. Os processos eletrocatalíticos realizados durante a redução do grupo nitro foram estudados com base nas propriedades interfaciais eletrodo-nitrofenol. Os eletrodos modificados apresentaram resultados superiores ao ITO na eletrocatálise dos isômeros *o*-, *m*- e *p*-nitrofenóis.

A modificação dos eletrodos ITO por meio da eletropolimerização do PEDOT:PSS permitiu a obtenção de diferentes propriedades eletroquímicas e superficiais, conforme avaliado pelas técnicas de voltametria cíclica, EIS, MEV e AFM. A inclusão de nanopartículas de ouro foi confirmada por microscopias eletrônicas (MEV e MET) e permitiu o maior grau de oxidação do polímero, segundo os resultados analisados por espectroscopia RAMAN e EIS.

A caracterização das propriedades interfaciais a partir das técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e EIS), espectroscópica (RAMAN) e superficiais (AFM e ângulo de contato) possibilitou a elucidação das relações envolvidas nas etapas de adsorção e transferência eletrônica durante a eletrocatálise dos nitrofenóis. Os resultados obtidos para os eletrodos modificados PEDOT:PSS(volt) e $PEDOT:PSS_{(volt)}/Au_{(15min)}$ afirmaram a influência indireta das NPs Au no processo eletrocatalítico.

O estudo realizado nesse trabalho permitiu a caracterização dos diversos fatores que influenciam na modificação de superfícies eletródicas e suas aplicações em eletrocatálise.

6. PERSPECTIVAS

Desenvolver eletrodos modificados PEDOT:PSS contendo nanopartículas de platina para a comparação dos resultados eletrocatalíticos na redução de nitrofenóis.

Complementar o estudo de eletrocatálise com as técnicas:

- Eletrodo de disco rotatório (RDE) para determinar as constantes de velocidade do processo de redução e compreender melhor a formação de intermediários de nitrofenóis;
- Microbalança Eletroquímica de Quartzo para acompanhar as etapas de inclusão de nanopartículas de ouro e adsorção de produtos intermediários de nitrofenóis;

Aplicar o estudo de propriedades interfaciais utilizando as técnicas EIS, medida de ângulo de contato e espectroscopia RAMAN a outros sistemas eletrocatalíticos.

7. REFERÊNCIAS

[1] ZABICKY, J. Analytical Aspects of Phenolic Compounds. In: (Ed.). **The Chemistry of Phenols**: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. cap. 13, p.909-1014.

[2] GLEZER, V. Environmental Effects of Substituted Phenols. In: (Ed.). **The Chemistry of Phenols**: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. cap. 18, p.1347-1368.

[3] AGENCY, U. S. E. P. Priority Polluants. Acesso em: 29/01/2015.

[4] COMISSION, E. **Water Framework Directive** 2012.

[5] CONAMA. **RESOLUÇÃO No 357**. AMBIENTE, M. D. M. Brasil 2005.

[6] TOXFAXQS, A. F. T. S. A. D. R. **Nitrophenols**. SERVICES, U. S. D. O. H. A. H. 1995.

[7] RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. E. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Quimica Nova,** v. 33, n. 6, p. 1370-1378, 2010.

[8] GHAEMI, N. et al. Separation of nitrophenols using cellulose acetate nanofiltration membrane: Influence of surfactant additives. **Separation and Purification Technology,** v. 85, p. 147-156, 2012.

[9] GHAEMI, N. et al. Ultrafiltration behavior of nitrophenols in the presence of humic substances. **Journal of Membrane Science,** v. 331, n. 1-2, p. 126-136, 2009.

[10] KOUBAISSY, B.; JOLY, G.; MAGNOUX, P. Adsorption and Competitive Adsorption on Zeolites of Nitrophenol Compounds Present in Wastewater. **Industrial Engeneering Chemical Research,** v. 47, p. 9558-9565, 2008.

[11] XU, X. et al. β-Cyclodextrin functionalized mesoporous silica for electrochemical selective sensor: Simultaneous determination of nitrophenol isomers. **Electrochimica Acta,** v. 58, p. 142-149, 2011.

[12] YU, P. et al. Separation of p-Nitrophenol and o-Nitrophenol with three-liquid-phase extraction system. **Separation and Purification Technology,** v. 70, n. 2, p. 199-206, 2009.

[13] HASANI, M.; SHARIATI-RAD, M.; BIDAD, E. Simultaneous determination of mixtures of nitrophenols using multivariate curve resolution-alternating least squares. **Journal of the Iranian Chemical Society,** v. 11, n. 4, p. 1137-1145, 2013.

[14] NIAZI, A.; YAZDANIPOUR, A. Spectrophotometric simultaneous determination of nitrophenol isomers by orthogonal signal correction and partial least squares. **J Hazard Mater,** v. 146, n. 1-2, p. 421-7, 2007.

[15] TIAN, M.; BAKOVIC, L.; CHEN, A. Kinetics of the electrochemical oxidation of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol studied by in situ UV spectroscopy and chemometrics. **Electrochimica Acta,** v. 52, n. 23, p. 6517-6524, 2007.

[16] SHEN, J. et al. Role of molecular structure on bioelectrochemical reduction of mononitrophenols from wastewater. **Water Research,** v. 47, n. 15, p. 5511-5519, 2013.

[17] GU, S. et al. Facile route to hierarchical silver microstructures with high catalytic activity for the reduction of p-nitrophenol. **Materials Research Bulletin,** v. 49, p. 138-143, 2014.

[18] EISING, R. et al. Development of catalytically active silver colloid nanoparticles stabilized by dextran. **Langmuir,** v. 27, n. 19, p. 11860-6, 2011.

[19] ZHANG, J. et al. Gold nanoparticle decorated ceria nanotubes with significantly high catalytic activity for the reduction of nitrophenol and mechanism study. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 132-133, p. 107-115, 2013.

[20] SIMON, Í. A. et al. Electrochemical Behavior of Gold Nanoparticles Generated In Situ on 3-(1-Imidazolyl)propyl-silsesquioxane. **Electroanalysis,** v. 25, n. 11, p. 2501-2506, 2013.

[21] WUNDER, S. et al. Catalytic Activity of Faceted Gold Nanoparticles Studied by a Model Reaction: Evidence for Substrate-Induced Surface Restructuring. **ACS Catalysis,** v. 1, n. 8, p. 908-916, 2011.

[22] XU, J.; KOU, T.; ZHANG, Z. Anodization strategy to fabricate nanoporous gold for high-sensitivity detection of p-nitrophenol. **CrystEngComm,** v. 15, n. 39, p. 7856, 2013.

[23] KURODA, K.; ISHIDA, T.; HARUTA, M. Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 298, n. 1-2, p. 7-11, 2009.

[24] LI, M.; CHEN, G. Revisiting catalytic model reaction p-nitrophenol/NaBH4 using metallic nanoparticles coated on polymeric spheres. **Nanoscale,** v. 5, n. 23, p. 11919-27, 2013.

[25] TANG, Y. et al. Electrochemical detection of 4-nitrophenol based on a glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide/Au nanoparticle composite. **Analytical Methods,** v. 5, n. 20, p. 5508, 2013.

[26] JIAO, X. X.; LUO, H. Q.; LI, N. B. Fabrication of graphene–gold nanocomposites by electrochemical co-reduction and their electrocatalytic activity toward 4-nitrophenol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 691, p. 83-89, 2013.

[27] LIU, W. et al. One-Step Synthesis of β-Cyclodextrin Functionalized Graphene/Ag Nanocomposite and Its Application in Sensitive Determination of 4-Nitrophenol. **Electroanalysis**, p. n/a-n/a, 2013.

[28] NEMANASHI, M.; MEIJBOOM, R. Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. **J Colloid Interface Sci,** v. 389, n. 1, p. 260-7, 2013.

[29] GU, Y.-E. et al. Preparation of flower-like Cu2O nanoparticles by pulse electrodeposition and their electrocatalytic application. **Applied Surface Science,** v. 256, n. 20, p. 5862-5866, 2010.

[30] HU, Y.-F. et al. Sensitive and selective imprinted electrochemical sensor for p-nitrophenol based on ZnO nanoparticles/carbon nanotubes doped chitosan film. **Thin Solid Films,** v. 520, n. 16, p. 5314-5321, 2012.

[31] HARISH, S. et al. Synthesis of Conducting Polymer Supported Pd Nanoparticles in Aqueous Medium and Catalytic Activity Towards 4-Nitrophenol Reduction. **Catalysis Letters,** v. 128, n. 1-2, p. 197-202, 2009.

[32] FISCHER, J.; DEJMKOVA, H.; BAREK, J. Electrochemistry of Pesticides and its Analytical Applications. **Current Organic Chemistry,** v. 15, p. 2923-2935, 2011.

[33] KATSUTA, S. et al. Partition Behavior of Chlorophenols and Nitrophenols between Hydrophobic Ionic Liquids and Water. **Journal of Chemical & Engineering Data,** v. 56, n. 11, p. 4083-4089, 2011.

[34] GHAEMI, N. et al. Fabrication and modification of polysulfone nanofiltration membrane using organic acids: Morphology, characterization and performance in removal of xenobiotics. **Separation and Purification Technology,** v. 96, p. 214-228, 2012.

[35] ARSUAGA, J. M.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; SOTTO, A. Correlation between retention and adsorption of phenolic compounds in nanofiltration membranes. **Desalination,** v. 250, n. 2, p. 829-832, 2010.

[36] ARSUAGA, J. M. et al. Influence of type and position of functional groups of phenolic compounds on NF/RO performance. **Journal of Membrane Science,** v. 372, n. 1-2, p. 380-386, 2011.

[37] TAHMASEBI, E. et al. Extraction of three nitrophenols using polypyrrole-coated magnetic nanoparticles based on anion exchange process. **Journal of chromatography. A,** v. 1314, p. 15-23, 2013.

[38] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.** Second. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

[39] BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern Electrochemistry - Fundamentals of Electrodes**. Second. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 817

[40] FRUMKIN, A. et al. ELECTROCATALYSIS AND ELECTRODE SURFACE PROPERTIES. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,** v. 33, p. 319-328, 1971.

[41] TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova,** v. 28, p. 664-669, 2005.

[42] TARASEVICH, M. R.; KORCHAGIN, O. V. Electrocatalysis and pH (a review). **Russian Journal of Electrochemistry,** v. 49, n. 7, p. 600-618, 2013.

[43] PARSONS, R. THE KINETICS OF ELECTRODE REACTIONS AND THE ELECTRODE MATERIAL. **Surface Science,** v. 2, p. 418-435, 1964.

[44] SAVÉANT, J.-M. Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects. **Chemical Reviews,** v. 108, n. 7, p. 2348-2378, 2008.

[45] SCHULTZE, J. W.; HABIB, M. A. Principles of electrocatalysis and inhibition by electrosorbates and protective layers. **Journal of Applied Electrochemistry Society,** v. 9, p. 255-267, 1979.

[46] SOUZA, M. D. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova,** v. 20, p. 191-195, 1997.

[47] SHAIDAROVA, L. G.; BUDNIKOV, G. K. Chemically modified electrodes based on noble metals, polymer films, or their composites in organic voltammetry. **Journal of Analytical Chemistry,** v. 63, n. 10, p. 922-942, 2008/10/01 2008.

[48] ROCHA-FILHO, R. C. Polímeros Condutores: Descobertas e Aplicações. **Química Nova na Escola,** v. 12, p. 11-14, 2000.

[49] DE ABREU ALVES, M. R. et al. Thiophene-Based Oligomers And Polymers: Syntheses And Applications. **Quimica Nova,** v. 33, n. 10, p. 2165-2175, 2010.

[50] BORIS, I. P.; VLADIMIR, N. A. Electrocatalysis on polymer-modified electrodes. **Russian Chemical Reviews,** v. 71, n. 10, p. 837, 2002.

[51] MALINAUSKAS, A. Electrocatalysis at conducting polymers. **Synthetic Metals,** v. 107, n. 2, p. 75-83, 1999.

[52] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. Oxford: Blackwell Scientific Publications.

[53] BEIJA, M.; MARTY, J. D.; DESTARAC, M. RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids. **Progress in Polymer Science,** v. 36, n. 7, p. 845-886, 2011

[54] JOSE, N. M.; PRADO, L. A. S. D. Hybrid organic-inorganic materials: Preparation and some applications. **Quimica Nova,** v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

[55] CROOKS, R. M. et al. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis. **Accounts of Chemical Research,** v. 34, n. 3, p. 181-190, 2001.

[56] SAEGUSA, T. Organic-inorganic polymers hybrids. **Pure and Applied Chemistry,** v. 67, n. 12, p. 1965-1970, 1995. ISSN 0033-4545.

[57] MAYER, A. B. R.; MARK, J. E. Poly(2-hydroxyalkyl methacrylates) as stabilizers for colloidal noble metal nanoparticles. **Polymer,** v. 41, n. 4, p. 1627-1631, 2000.

[58] KUMAR, S. S. et al. Stabilized Gold Nanoparticles by Reduction Using 3,4-Ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate in Aqueous Solutions: Nanocomposite Formation, Stability, and Application in Catalysis. **Langmuir,** v. 23, n. 6, p. 3401-3408, 2007.

[59] HANGARTER, C. M. et al. Hybridized conducting polymer chemiresistive nano-sensors. **Nano Today,** v. 8, n. 1, p. 39-55, 2013.

[60] MUMTAZ, M. et al. Hybrid PEDOT–Metal Nanoparticles – New Substitutes for PEDOT:PSS in Electrochromic Layers – Towards Improved Performance. **European Journal of Inorganic Chemistry,** v. 2012, n. 32, p. 5360-5370, 2012.

[61] PARK, Y.; ADVINCULA, R. C. Hybrid Semiconductor Nanoparticles: π-Conjugated Ligands and Nanostructured Films. **Chemistry of Materials,** v. 23, n. 19, p. 4273-4294, 2011.

[62] SARKAR, S. et al. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. **Journal of Nanoparticle Research,** v. 14, n. 2, p. 1-24, 2012.

[63] WAKIZAKA, D. et al. Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT/PSS prepared by layer-by-layer deposition technique. **Polymer,** v. 45, n. 25, p. 8561-8565, 2004.

[64] YAN, H. et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate): Correlation between colloidal particles and thin films. **Thin Solid Films,** v. 517, n. 11, p. 3299-3303, 2009.

[65] TADA, K.; ONODA, M. Uniform film of conjugated polymer for light-emitting device by electrophoretic deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics,** v. 41, n. 3, p. 1-4, 2008.

[66] KIM, Y. et al. Controlled electro-spray deposition of highly conductive PEDOT:PSS films. **Solar Energy Materials and Solar Cells,** v. 98, n. 0, p. 39-45, 2012.

[67] JONAS, F.; SCHRADER, L. Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes. **Synthetic Metals,** v. 41, n. 3, p. 831-836, 1991.

[68] GROENENDAAL, L. et al. Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives. **Advanced Materials,** v. 15, n. 11, p. 855-879, 2003.

[69] DIETRICH, M. et al. Electrochemical and Spectroscopic Characterization of Polyalkylenedioxythiophenes. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 369, n. 1-2, p. 87-92, 1994.

[70] PEI, Q. et al. ELECTROCHROMIC AND HIGHLY STABLE POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) SWITCHES BETWEEN OPAQUE BLUE-BLACK AND TRANSPARENT SKY BLUE. **Polymer,** v. 35, n. 7, p. 1347-1351, 1994.

[71] LOCK, J. P. et al. Electrochemical investigation of PEDOT films deposited via CVD for electrochromic applications RID C-1823-2011. **Synthetic Metals,** v. 157, n. 22-23, p. 894-898, 2007.

[72] NAMBOOTHIRY, M. A. G. et al. Electrochromic properties of conducting polymer metal nanoparticles composites. **Synthetic Metals,** v. 157, p. 580-584, 2007.

[73] SPAIN, E.; KEYES, T. E.; FORSTER, R. J. DNA sensor based on vapour polymerised pedot films functionalised with gold nanoparticles. **Biosensors & bioelectronics,** v. 41, p. 65-70, 2012.

[74] RANDRIAMAHAZAKA, H.; NOEL, V.; CHEVROT, C. Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions (vol 472, pg 103, 1999). **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 476, n. 2, p. 183-183, 1999.

[75] KUMAR, S. S.; MATHIYARASU, J.; PHANI, K. L. Exploration of synergism between a polymer matrix and gold nanoparticles for selective determination of

dopamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 578, n. 1, p. 95-103, 2005.

[76] KANG, E. T. et al. Electroless recovery of precious metals from acid solutions by N-containing electroactive polymers. **Synthetic Metals,** v. 69, n. 1–3, p. 477-478, 1995.

[77] FERREIRA, V. C. et al. Attachment of noble metal nanoparticles to conducting polymers containing sulphur – preparation conditions for enhanced electrocatalytic activity. **Electrochimica Acta,** v. 56, n. 10, p. 3567-3574, 2011.

[78] OCYPA, M. et al. Electroless silver deposition on polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene): The reaction/diffusion balance. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 596, n. 2, p. 157-168, 2006.

[79] POGULYAICHENKO, N. A. et al. Gold electroless deposition into poly-3,4-ethylenedioxythiophene films. **Russian Journal of Electrochemistry,** v. 45, n. 10, p. 1176-1182, 2009.

[80] ATTA, N. F.; GALAL, A.; EL-ADS, E. H. Gold nanoparticles-coated poly(3,4-ethylene-dioxythiophene) for the selective determination of sub-nano concentrations of dopamine in presence of sodium dodecyl sulfate. **Electrochimica Acta,** v. 69, n. 0, p. 102-111, 2012.

[81] RAPECKI, T.; STOJEK, Z.; DONTEN, M. Nucleation of metals on conductive polymers: Electrodeposition of silver on thin polypyrrole films. **Electrochimica Acta,** v. 106, n. 0, p. 264-271, 2013.

[82] XIA, Y.; SHI, Z.; LU, Y. Gold microspheres with hierarchical structure/conducting polymer composite film: Preparation, characterization and application as catalyst. **Polymer,** v. 51, n. 6, p. 1328-1335, 2010.

[83] TERZI, F. et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Au-nanoparticles composite as electrode coating suitable for electrocatalytic oxidation. **Electrochimica Acta,** v. 56, n. 10, p. 3575-3579, 2011.

[84] LUND, H. Cathodic reduction of nitro and related compounds. In: LUND, H. e HAMMERICH, O. (Ed.). **Organic Electrochemistry**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991. cap. 9, p.379-410.

[85] KAFTORY, M. The Structural Chemistry of Phenols. In: (Ed.). **The Chemistry of Phenols**: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. cap. 2, p.199-221.

[86] CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. Second. New York: Oxford University Press, 2012.

[87] TAMBURRI, E. et al. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium. **Synthetic Metals,** v. 159, n. 5-6, p. 406-414, 2009.

[88] LAKSHMI, A. et al. Electrochemical, electrochromic behaviour and effects of supporting electrolyte on nano-thin film of poly (3,4-ethylenedioxy thiophene). **Electrochimica Acta,** v. 92, p. 452-459, 2013.

[89] MELATO, A. I.; VIANA, A. S.; ABRANTES, L. M. Influence of the electropolymerisation mode on PEDOTh films morphology and redox behaviour-

an AFM investigation. **Journal of Solid State Electrochemistry,** v. 14, n. May 2008, p. 523-530, 2010.

90 PATRA, S.; BARAI, K.; MUNICHANDRAIAH, N. Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes. **Synthetic Metals,** v. 158, p. 430-435, 2008.

91 DU, X.; WANG, Z. Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. **Electrochimica Acta,** v. 48, p. 1713-1717, 2003.

92 YAMATO, H.; OHWA, M.; WERNET, W. Stability of polyp yrrole and poly (3 , 4 _ ethylenedioxythiophene) for biosensor application. **Electrochimica Acta,** v. 397, p. 163-170, 1995.

93 RANDRIAMAHAZAKA, H.; NOE, V.; CHEVROT, C. Nucleation and growth of poly (3 , 4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 472, p. 103-111, 1999.

94 BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G.; LORENZ, W. J. Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena. **Electrochimica Acta,** v. 45, n. 15–16, p. 2559-2574, 5/3/ 2000.

95 SAKMECHE, N. et al. Improvement of the Electrosynthesis and Physicochemical Properties of Poly (3 , 4-ethylenedioxythiophene) Using a Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Aqueous Medium. **Langmuir,** v. 1, n. 28, p. 2566-2574, 1999.

96 HEINZE, J. et al. On the origin of the so-called nucleation loop during electropolymerization of conducting polymers. **Journal of Physical Chemistry B,** v. 111, p. 989-997, 2007.

97 TEHRANI, P. et al. The effect of pH on the electrochemical over-oxidation in PEDOT:PSS films. **Solid State Ionics,** v. 177, p. 3521-3527, 2007.

98 KONG, F. et al. Effect of solution pH value on thermoelectric performance of free-standing PEDOT:PSS films. **Synthetic Metals,** v. 185-186, p. 31-37, 2013.

99 ALESHIN, A. N.; WILLIAMNS, S. R.; HEEGER, A. J. Transport properties of polu(3,4-ethylenedioxythiophene)/ poly(styrenesulfonate). **Synthetic Metals,** v. 94, p. 173-177, 1998.

100 INZELT, G.; HORANYI, G. Some problems connected with the study and evaluation of the effect of pH and electrolyte concentration on the behaviour of polyaniline film electrodes. **Electrochimica Acta,** v. 35, n. 1, 1990.

101 STAVRINIDOU, E. et al. Direct measurement of ion mobility in a conducting polymer. **Advanced Materials,** v. 25, p. 4488-4493, 2013.

102 CHEN, X.; XING, K.-Z.; INGANA, O. Electrochemically Induced Volume Changes in Poly (3 ,4-ethylenedioxythiophene). **Chemistry of Materials,** v. C, n. 96, p. 2439-2443, 1996.

103 PRESA, M. J. R. G. et al. Film thickness and electrolyte concentration effects on the EIS response of Poly-(o-toluidine) in the conducting state. **Electrochimica Acta,** v. 44, p. 2073-2085, 1999.

[104] FELDBERG, W. S.; RUBINSTEIN, I. Unusual Quas-Reversibility (UQR) or Apparent Non-Kinetic Hysteresis in Cyclic Voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 240, p. 1-15, 1988.

[105] ODIN, C.; NECHTSCHEIN, M. Memory effect in conducting polymers electrochemical and ESR studies on polyaniline. **Synthetic Metals,** v. 43, p. 831-836, 1991.

[106] MARTINO, N.; RANDRIAMAHAZAKA, H. N. Memcapacitive properties of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) modified electrodes. **Electrochemistry Communications,** v. 28, p. 63-66, 2013.

[107] HASS, R.; GARCÍA-CAÑADAS, J.; GARCIA-BELMONTE, G. Electrochemical impedance analysis of the redox switching hysteresis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 577, p. 99-105, 2005.

[108] HEINZE, J.; FRONTANA-URIBE, **B. A.**; **LUDWIGS, S.** Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New concepts. **Chemical Reviews,** v. 110, p. 4724-4771, 2010.

[109] VOROTYNTSEV, M. A.; BADIALI, J. P. Short-range electron-ion interaction effects in charging the electroactive polymer films. **Electrochimica Acta,** v. 39, n. 2, 1994.

[110] GOTTESFELD, S. et al. Resistance-induced peaks in cyclic voltammograms of systems that can be switched electrochemically between an insulating and conductive state. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,** v. 265, n. 1–2, p. 15-22, 1989.

[111] BOBACKA, J. et al. Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly (3 , 4-ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 489, p. 17-27, 2000.

[112] SYDAM, R.; DEEPA, M. Color in poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) with profound implications for electronic, electrochemical, and optical functions. **ChemPlusChem,** v. 77, p. 778-788, 2012.

[113] PICKUP, P. G.; REN, X. Impedance measurements of ionic conductivity as a probe of structure in electrochemically deposited polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 396, p. 359-364, 1995.

[114] XU, F. et al. Three dimensional macroporous poly(3,4-ethylenedioxythiophene) structure : Electrodeposited preparation and sensor application. **Electrochimica Acta,** v. 150, p. 223-231, 2014.

[115] HERNÁNDEZ-LABRADO, G. R. et al. Subdiffusion behavior in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) evidenced by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 659, p. 201-204, 2011.

[116] SILK, T. et al. AFM studies of polypyrrole film surface morphology I. The influence of film thickness and dopant nature. **Synthetic Metals,** v. 93, n. 1, p. 59-64, 1998.

[117] ABRANTES, L. M.; CORREIA, J. P.; MELATO, A. I. An ellipsometric study of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis - From the initial stages to thick layers formation. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 646, p. 75-84, 2010.

[118] HERRASTI, P. et al. Scanning Tunneling Microscopy Fractal Characterization. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 98, p. 2418-2425, 1994.

[119] GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsicamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Quimica Nova,** v. 22, n. 3, p. 358-368, 1999.

[120] MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: Models, data fitting, and analysis. **Solid State Ionics,** v. 176, p. 1961-1969, 2005.

[121] INZELT, G.; LANG, G. G. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Polymer Characterization. In: COSNER, S. e KARYAKIN, A. (Ed.). **Electropolymerization - Concepts, materials and applications**. Weinheim, Germany: Wilet-VCH, 2010.

[122] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy. Theory , Experiment and Applications.** Second. John Wiley & Sons, 2005.

[123] LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. 32**:** 1-117 p. 2004.

[124] RUBINSON, J. F.; KAYINAMURA, Y. P. Charge transport in conducting polymers: insights from impedance spectroscopy. **Chemical Society reviews,** v. 38, p. 3339-3347, 2009.

[125] HAMPSON, N. A.; MCNEIL, A. J. S. The electrochemistry of porous electrodes: Flooded, static (natural) electrodes. In: PLETCHER, D. (Ed.). **Electrochemistry: Volume 8**: The Royal Society of Chemistry, v.8, 1983. p.1-53.

[126] JOHNSON, B. W. et al. Impedance characteristics of conducting polythiophene films. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 364, p. 103-109, 1994.

[127] YANG, Q.; PANG, S. K.; YUNG, K. C. Study of PEDOT-PSS in carbon nanotube/conducting polymer composites as supercapacitor electrodes in aqueous solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 728, p. 140-147, 2014.

[128] LASIA, A. IMPEDANCE OF POROUS-ELECTRODES. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 397, n. 1-2, p. 27-33, 1995.

[129] COTTIS, P. P. et al. Metal-free oxygen reduction electrodes based on thin PEDOT films with high electrocatalytic activity. **RSC Advances,** v. 4, p. 9819-9819, 2014.

[130] SAVEANT, J. M. Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects. **Chemical Reviews,** v. 108, n. 7, p. 2348-2378, 2008.

[131] KUKHTA, A. V. et al. Optical and electrophysical properties of nanocomposites based on PEDOT: PSS and gold/silver nanoparticles. **Physics of the Solid State,** v. 56, n. 4, p. 827-834, 2014.

[132] GARREAU, S.; DUVAIL, J. L.; LOUARN, G. Spectroelectrochemical studies of poly (3 , 4-ethylenedioxythiophene) in aqueous medium. **Synthetic Metals,** v. 125, p. 325-329, 2002.

[133] GARREAU, S. et al. In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT). **Macromolecules,** v. 32, n. 20, p. 6807-6812, 1999.

[134] AKIMOTO, M. et al. Correlation between vibrational spectra and electrical conductivity of polythiophene. **Synthetic Metals,** v. 15, p. 353-360, 1986.

[135] STAVYTSKA-BARBA, M.; KELLEY, A. M. Surface-Enhanced Raman Study of the Interaction of PEDOT:PSS with Plasmonically Active Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 114, n. 14, p. 6822-6830, 2010.

[136] CHIU, W. W. et al. Spectroscopic and conductivity studies of doping in chemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Synthetic Metals,** v. 155, n. 1, p. 80-88, 2005.

[137] CHIU, W. W. et al.. Studies of dopant effects in poly(3,4-ethylenedi-oxythiophene) using Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy,** v. 37, n. 12, p. 1354-1361, 2006.

[138] ŁAPKOWSKI, M.; PRON, A. Electrochemical oxidation of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) — ‘‘ in situ ’’ conductivity and spectroscopic investigations. **Synthetic Metals,** v. 110, p. 79-83, 2000.

[139] SEMALTIANOS, N. G. et al. Modification of the electrical properties of PEDOT:PSS by the incorporation of ZnO nanoparticles synthesized by laser ablation. **Chemical Physics Letters,** v. 484, n. 4-6, p. 283-289, 2010.

[140] GRIMSHAW, J. Reduction of Nitro, Nitroso, Azo and Azoxy Groups. In: GRIMSHAW, J. (Ed.). **Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2000. cap. 11, p.371-396.

[141] ZUMAN, P.; SHAH, B. Addition, Reduction, and Oxidation Reactions of Nitrosobenzene. **Chemical Reviews,** v. 94, n. 6, p. 1621-1641, 1994.

[142] ZHANG, D.-P. et al. Voltammetric Behavior of o-Nitrophenol and Damage to DNA. **International Journal of Molecular Sciences,** v. 9, n. 3, p. 316-326, 2008.

[143] FERNANDEZ, L. P.; HEPLER, L. G. Heats and Entropies of Ionization of Phenol and Some Substituted Phenols. **Journal of the American Chemical Society,** v. 81, n. 8, p. 1783-1786, 1959.

[144] LÉVAY, L.; LÉVAY, B.; VÉRTES, A. Isomer effect on the reactivity and inhibition capacity of nitrophenols and nitrophenolates towards ortho-positronium in methanol solutions. **Chemical Physics,** v. 124, n. 1, p. 155-160, 1988.

[145] ZHANG, T. et al. Substituent effect on the oxidation peak potentials of phenol derivatives at ordered mesoporous carbons modified electrode and its application in determination of acidity coefficients (pKa). **Electrochimica Acta,** v. 115, n. 0, p. 283-289, 2014.

[146] GROSS, K. C.; SEYBOLD, P. G. Substituint Effects On The Physical Properties And pKa Of Phenol. **International Journal of Quantum,** v. 85, p. 569-579, 2001.

147 LAVIRON, E.; VALLAT, A.; MEUNIER-PREST, R. The reduction mechanism of aromatic nitro compounds in aqueous medium: Part V. The reduction of nitrosobenzene between pH 0.4 and 13. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 379, n. 1–2, p. 427-435, 1994.

148 CHEAH, E.; HACOBIAN, S.; HARLE, A. D.C. and sine-wave polarographic studies of the nitrophenols. I. General properties. **Australian Journal of Chemistry,** v. 19, n. 7, p. 1117-1128, 1966.

149 ASTLE, M. J.; MCCONNELL, W. V. Polarographic Investigations of Hydrogen Bonding. I. ortho- and para-Nitrophenols1. **Journal of the American Chemical Society,** v. 65, n. 1, p. 35-38, 1943.

150 HERAS, A. M. et al. ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF META-NITROPHENOL IN BUFFERED AQUEOUS-SOLUTIONS. **Bulletin Des Societes Chimiques Belges,** v. 93, n. 5, p. 337-345, 1984.

151 BRATIN, K. et al. Determination of nitro aromatic, nitramine, and nitrate ester explosive compounds in explosive mixtures and gunshot residue by liquid chromatography and reductive electrochemical detection. **Analytica Chimica Acta,** v. 130, n. 2, p. 295-311, 1981.

152 ABREU, F. C.; GOULART, M. O. F.; OLIVEIRA BRETT, A. M. Detection of the damage caused to DNA by niclosamide using an electrochemical DNA-biosensor. **Biosensors and Bioelectronics,** v. 17, n. 11–12, p. 913-919, 2002

153 HOJATI-TALEMI, P.; EVANS, D.; FABRETTO, M. Extending the utility of conducting polymers through chemisorption of nucleophiles. **Chemistry of Materials,** v. 25, p. 1837-1841, 2013.

154 LIU, Y. et al. Comparison of degradation mechanism of electrochemical oxidation of di- and tri-nitrophenols on Bi-doped lead dioxide electrode: Effect of the molecular structure. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 91, n. 1–2, p. 284-299, 2009.

155 SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, T. A. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 6. New York: Saunder College Publishing, 1992.

156 YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G. e HOLST, B. (Ed.). **Surface Science Techniques**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, v.51, 2013. cap. 1, p.3-34. (Springer Series in Surface Sciences).

157 SCHRADER, M. E. Contact Angle and Vapor Adsorption. **Langmuir,** v. 12, n. 15, p. 3728-3732, 1996.

158 DARMANIN, T.; GUITTARD, F. Wettability of conducting polymers: From superhydrophilicity to superoleophobicity. **Progress in Polymer Science,** v. 39, n. 4, p. 656-682, 2014.

159 LANG, U. et al. Microscopical Investigations of PEDOT:PSS Thin Films. **Advanced Functional Materials,** v. 19, n. 8, p. 1215-1220, 2009.

160 FUJITA, T.; IWASA, J.; HANSCH, C. A New substituent Constant Derived from Partition Coefficients. **Journal of American Chemical Society,** v. 86, n. 23, p. 5175-5180, 1964.

[161] TROCHIMCZUK, A. W.; STREAT, M.; KOLARZ, B. N. Highly polar polymeric sorbents. Characterization and sorptive properties towards phenol and its derivatives. **Reactive and Functional Polymers,** v. 46, p. 259-271, 2001.

[162] VAN DER BRUGGEN, B. et al. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. **Journal of Membrane Science,** v. 156, p. 29-41, 1999.

ANEXO 1

DISCIPLINAS CURSADAS

Disciplina	*Período*	*Conceito*
CQ736B - Tópicos Especiais em Química II - Tópicos em Colóides e Química de Superfícies	1/2001	B
CQ781 - Prática de Docência em Química	1/2011	A
CQ818 - Espectroscopia Ótica Molecular	1/2011	C
CQ821 - Calibração Multivariada em Química Analítica	2/2011	C
CQ781A - Prática de Docência em Química	1/2012	A
CQ794A - Seminários C	1/2012	A
CQ820A - Eletroquímica Avançada	1/2012	B
CQ795 - Seminários D	1/2013	A

ANEXO 2

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados em periódicos

1. NAIDEK, K. P; **VICHESSI, R.**; SOEK, R. N.; HUMMELGEN, I. A.; VIDOTTI, M.; WINNISCHOFER, H. Polarized vibrational spectra of Prussian Blue films: Spectroscopic evidence of columnar growth. **Vibrational Spectroscopy**, v. 64, p. 58-61, 2013.

2. AUGUSTO, T.; TEIXEIRA NETO, E.; TEXEIRA NETO, A. A.; **VICHESSI, R.**; VIDOTTI, M.; TORRESI, S.I.C. Electrophoretic Deposition Of Au@PEDOT Nanoparticles Towards The Construction Of High-Performance Electrochromic Electrodes. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 118, p. 72-80, 2013.

3. QUINTANILHA, R.C.; ROCHA, I.; **VICHESSI, R.B.**; LUCHT, E.; NAIDEK, K.; WINNISCHOFER, H.; VIDOTTI, M. Eletrocromismo: Fundamentos E A Aplicação De Nanomateriais No Desenvolvimento De Eletrodos De Alto Desempenho. **Química Nova**. no *prelo*, p. 1-12, 2014.

Capítulos de livros publicados

1. **VICHESSI, R.** ; QUINTANILHA, R. C. ; ROCHA, I. ; VIDOTTI, M. . A utilização de materiais nanoestruturados em eletrodos eletrocrômicos. Química Supramolecular e Nanotecnologia. 1ed.Rio de Janeiro: Atheneu, 2014, v. , p. 355-378.

Apresentações de Trabalho em Congressos

1. NAIDEK, KARINE P. ; **Vichessi, R.** ; MATSUMOTO, F. M. ; HUMMELGEN, IVO A. ; VIDOTTI, MARCIO ; WINNISCHOFER, HERBERT . Evidência de direcionamento das ligações cianeto em ponte em filmes de

Azul da Prússia através de espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho com polarização modulada. Em: 35a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012. Águas de Lindóia.

2. **VICHESSI, R.** ; AUGUSTO, T. ; TORRESI, S. I. C. . Electrocatalytic properties of Au/PEDOT modified electrodes toward the detection of o-nitrophenol. 2011. Em: Escola de Eletroquímica, São Paulo.

3. **VICHESSI, R. B.**; GONÇALES, V.R.; TORRESI, S.I.C.; VIDOTTI, M.. Modified electrodes by hybrid nanostructures PEDOT:PSS/Au aiming electrocatalytic applications. Em: XIII Encontro da SBPMat, 2014. João Pessoa.

4. MACIEL, A.**; VICHESSI, R.**; WOLFART, F.; VIDOTTI, M.. Synthesis and characterization of polymeric materials formed by poly(pyrrole) and arabic gum and their use in the construction of electrochemical sensors. Em: XIII Encontro da SBPMat. 2014, João Pessoa.