



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA
DE ELETRODOS INERTES E SINTERIZADOS, MODIFICADOS
POR POLÍMEROS REDOX, EMPREGANDO TÉCNICAS
ELETROQUÍMICAS**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA
A OBTENÇÃO
DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA

FLORIANÓPOLIS, AGOSTO DE 1999

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA
DE ELETRODOS INERTES E SINTERIZADOS, MODIFICADOS
POR POLÍMEROS REDOX, EMPREGANDO TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA

**ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE EM MATERIAIS POLIMÉRICOS E APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

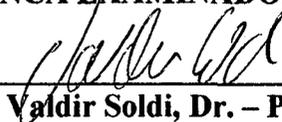


César V. Franco, Dr. - Orientador



Carlos Viana Speller, Dr. Coordenador

BANCA EXAMINADORA



Valdir Soldi, Dr. - Presidente



Bruno Szpoganicz, Dr.



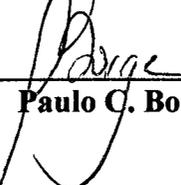
Humberto G. Riella, Dr.



Mauro Scharf, Dr.



Edson Ticianelli, Dr.



Paulo C. Borges, Dr.

“OMNIA tempus habent et suis spatiis transeunt universa sub caelo. Tempus nascendi et tempus moriendi tempus plantandi et tempus evellendi quod plantatum est. Tempus occidendi et tempus sanandi tempus destruendi et tempus aedificandi. Tempus flendi et tempus ridendi tempus plangendi et tempus saltandi. Tempus spargendi lapides et tempus colligendi tempus amplexandi et tempus longe fieri a complexibus. Tempus acquirendi et tempus perdendi tempus custodiendi et tempus abiciendi. Tempus scindendi et tempus consuendi tempus tacendi et tempus loquendi. Tempus dilectionis et tempus odii tempus belli et tempus pacis. Quid habet amplius homo de labore suo. Vidi afflictionem quam dedit Deus filiis hominum ut distendantur in ea. Cuncta fecit bona in tempore suo et mundum tradidit disputationi eorum ut non inveniatur homo opus quod operatus est Deus ab initio usque ad finem”

Ecclesiastes 3:1-11

“TUDO tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu. Há tempo de nascer, e tempo de morrer; tempo de plantar, e tempo de arrancar o que se plantou. Tempo de matar, e tempo de curar; tempo de derrubar, e tempo de edificar. Tempo de chorar, e tempo de rir; tempo de prantear, e tempo de dançar. Tempo de espalhar pedras, e tempo de ajuntar pedras; tempo de abraçar, e tempo de afastar-se de abraçar. Tempo de buscar, e tempo de perder; tempo de guardar, e tempo de lançar fora. Tempo de rasgar, e tempo de coser; tempo de estar calado, e tempo de falar. Tempo de amar, e tempo de odiar; tempo de guerra, e tempo de paz. Que proveito tem o trabalhador naquilo em que trabalha? Tenho visto o trabalho que Deus deu aos filhos dos homens, para com ele os exercitar. Tudo fez formoso em seu tempo; também pôs o mundo no coração do homem, sem que este possa descobrir a obra que Deus fez desde o princípio até ao fim.”

Ecclesiastes 3:1-11

*A minha mãe,
Jacy de Césaró.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao prof. César V. Franco, pela paciência, dedicação e perseverança com que me acompanhou desde a iniciação científica. Nestes anos, pude sempre contar com seu apoio incondicional.

A CAPES e ao CNPq, pelo suporte financeiro desta pesquisa.

Aos professores que compuseram a Banca Examinadora, pelos valiosos comentários e sugestões apresentados ao presente trabalho.

A Patrícia Bodanesi Prates, por todo auxílio prestado.

Aos acadêmicos de Iniciação Científica, Fabiano Mocellin e Volni Nunes de Moraes Jr., pelo auxílio nas medidas experimentais.

A todos os funcionários e colegas do Depto. de Química e Eng. Mecânica, pelo apoio conferido durante todo o período de vínculo com esta Instituição.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) e Laboratório de Síntese Inorgânica (LSI), especialmente ao Marlon, Ilana, Merlin e Ana Vlândia.

Ao Prof. Eurico Back (UNESC), pela revisão ortográfica.

Aos amigos que compartilharam muitas horas de estudo: Adilson Oliveira, Marcos Akira D'Avila e Guilherme M. Barra.

A Edla, pela paciência durante a escrita do trabalho.

Finalmente, a minha tia Hilda de César, pelo incondicional apoio.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ABREVIATURAS	xviii
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxi

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO	1
1.1 ASPECTOS GERAIS	2
1.2 COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL <i>trans</i>-[RuCl₂(L)₄]	3
1.2.1 PROPRIEDADES REDOX DOS COMPLEXOS	5
1.3 POLÍMEROS CONDUTORES	6
1.3.1 POLÍMEROS EXTRINSECAMENTE CONDUTORES	7
1.3.2 POLÍMEROS ELETROATIVOS	7
<i>i</i> - Polímeros Intrinsecamente Condutores	8
<i>ii</i> - Polímeros de Troca Iônica	9
<i>iii</i> - Polímeros Redox	10
1.4 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM PCE	12
1.4.1 CONDUTIVIDADE DE POLIPIRRÓIS	15
1.5 ELETROPOLIMERIZAÇÃO	18
1.5.1 MECANISMOS DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO	21
<i>i</i> - POLIMERIZAÇÃO DE PIRRÓIS	21
<i>ii</i> - POLIMERIZAÇÃO DE VINÍLICOS	24
1.6 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS	27

CAPÍTULO II

METODOLOGIA	31
2. OBJETIVOS E METODOLOGIA	32
2.1 PRIMEIRA ETAPA	32
2.2 SEGUNDA ETAPA	33
2.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA	35
2.2.2 DEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA	35
2.2.3 DEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA	35
2.3 TERCEIRA ETAPA	36
2.4 QUARTA ETAPA	37

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 ASPECTOS GERAIS	40
3.2 REAGENTES	40
3.3 SÍNTESES	41
3.3.1 AZUL DE RUTÊNIO	42
3.3.2 <i>trans</i>-DICLORO TETRAQUIS-3-(PIRROL-1-METIL)PIRIDINA RUTÊNIO (II)	43
3.3.3 <i>trans</i>-DICLORO TETRAQUIS 4-VINILPIRIDINA RUTÊNIO (II)	44
3.4 INSTRUMENTAÇÃO	45
3.4.1 ANÁLISE ELEMENTAR	45
3.4.2 MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS	46
3.4.3 ESPECTROSCOPIA ELETROQUÍMICA	46
3.4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	47
<i>i</i> - GENERALIDADES	47
<i>ii</i> - PRINCÍPIO DA TÉCNICA	49

iii - CIRCUITO EQUIVALENTE	50
iv - DIAGRAMA DE NYQUIST	50
v - MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	51
3.4.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	52
3.4.6 SISTEMA DE CÉLULA	53
3.5 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS	55
3.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	57
3.6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	57
3.6.2 ADERÊNCIA	58
3.6.3 ESPESSURA DE CAMADA	59

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1 COMPLEXO <i>trans</i> -[RuCl ₂ (pmp) ₄]	61
4.1.1 SÍNTESE	61
4.1.2 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	63
4.1.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	63
4.1.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹ H E ¹³ C	64
4.1.5 ESPECTROSCOPIA ELETROQUÍMICA	66
4.1.6 ELETROQUÍMICA DO MONÔMERO	67
4.1.7 PREPARAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS	70
4.1.8 OTIMIZAÇÃO DO POTENCIAL DE POLIMERIZAÇÃO	72
4.1.9 ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA	78
4.1.10 COMPORTAMENTO REDOX DOS ELETRODOS MODIFICADOS	79
4.1.11 ANÁLISE MICROGRÁFICA	83
4.2 COMPLEXO <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄]	85
4.2.1 SÍNTESE	86
4.2.2 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	86
4.2.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	87
4.2.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹ H E ¹³ C	88

4.2.5 ESPECTROSCOPIA ELETROQUÍMICA	89
4.2.6 ELETROQUÍMICA DO MONÔMERO <i>trans</i>-[RuCl₂(vpy)₄]	91
4.2.7 ELETRODEPOSIÇÃO	93
<i>i</i> - ELETRODEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA	94
<i>ii</i> - ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA	100
4.2.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	102
<i>i</i> - CIRCUITO EQUIVALENTE	113
4.3 ELETRODEPOSIÇÃO EM SUBSTRATOS SINTERIZADOS	118
4.3.1 ENSAIOS DE CORROSÃO DAS LIGAS REVESTIDAS	121
4.4 MORFOLOGIA E ADERÊNCIA	125

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES	130
-------------------	------------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
-----------------------------------	------------

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I:	Efeito do contra-íon na condutividade dos polímeros, conforme a referência [45].	14
TABELA II:	Parâmetros teóricos, simulando um processo <i>quasi-reversível</i> para voltamogramas cíclicos do <i>trans</i> -[RuCl ₂ (pmp) ₄].	70
TABELA III:	Parâmetros eletroquímicos para o poli- <i>trans</i> -[RuCl ₂ (pmp) ₄] em Pd.	78
TABELA IV:	Dados de espectroscopia de RMN de ¹ H e ¹³ C para <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄] em CDCl ₃ .	89
TABELA V:	Parâmetros eletroquímicos para eletrodos de Pd modificados por poli- <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄]. Velocidade de varredura 75 mV.s ⁻¹ . 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm ⁻³ . Tempo de deposição de 15 minutos.	96
TABELA VI:	Dados de impedância para eletrodo/poli- <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄] em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm ⁻³ .	111
TABELA VII:	Valores dos elementos de circuito obtidos por simulação para o eletrodo de Pt/poli- <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄] em -186 mV cc.	114
TABELA VIII:	Taxa de corrosão para eletrodos sinterizados de Fe-Ni, revestidos com poli- <i>{trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄]} e não revestidos.	124

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1:	Polímeros intrinsecamente condutores de interesse científico e tecnológico.	09
FIGURA 2:	Representação esquemática para alguns ionômeros carregados [7].	10
FIGURA 3:	Estrutura química geral do poli(vinilferroceno), conforme referência [7].	11
FIGURA 4:	Condutividade dos polipirróis e diversos materiais à temperatura ambiente.	13
FIGURA 5:	Formação de um estado <i>bipolaron</i> na cadeia poli- <i>p</i> -fenileno após processo redutivo.	16
FIGURA 6:	Formação de um estado <i>polaron</i> na cadeia polipirrólica após processo oxidativo.	17
FIGURA 7:	Propriedade de chaveamento eletrônico para polipirróis. Estado reduzido (I) e estado oxidado (II).	17
FIGURA 8:	Possível mecanismo de polimerização para pirróis, mostrando duas rotas alternativas de acoplamentos radical-radical e radical-monômero.	23
FIGURA 9:	Representação esquemática para o poli-[Ru(vbpy) ₃] ²⁺ , considerando uma cadeia linear, de acordo com a referência [34].	26
FIGURA 10:	Representação esquemática para o poli-[Ru(vbpy) ₃] ²⁺ , considerando uma cadeia do tipo <i>cross-linked</i> , de acordo com a referência [34].	27
FIGURA 11:	Esquema catalítico para o sistema indicado na referência [67].	28
FIGURA 12:	Representação esquemática demonstra a atuação do músculo artificial	

	desenvolvido por Otero [70].	30
FIGURA 13:	Estrutura resolvida por difração de raio-X para o cluster $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{pmp})_4]$, conforme a referência [42].	34
FIGURA 14:	Estrutura provável para o azul de rutênio, conforme referência [10].	43
FIGURA 15:	Diagrama de Argand para representação dos vetores de impedância Z_1 e Z_2 , de acordo com a referência [80].	48
FIGURA 16:	Circuito equivalente simples do tipo Randles.	50
FIGURA 17:	Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional.	51
FIGURA 18:	Perspectiva isométrica explodida da célula eletroquímica.	54
FIGURA 19:	Diagrama de funcionamento de um Microscópio Eletrônico de Varredura [88].	58
FIGURA 20:	Estrutura proposta para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{pmp})_4]$.	62
FIGURA 21:	Espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{pmp})_4]$.	65
FIGURA 22:	Espectros eletrônicos para a oxidação do <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{pmp})_4]$.	67
FIGURA 23:	Voltamograma cíclico obtido para o processo redox do <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{pmp})_4]^{0/+}$ em CH_2Cl_2 em solução $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HTBA (linha pontilhada) e simulado pelo algoritmo COOL (linha sólida).	69
FIGURA 24:	Voltamograma cíclico de um eletrodo de Pt modificado por poli- $\{ \textit{trans}\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{pmp})_4] \}$ em $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HTBA}$ $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Velocidade de varredura: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $\Gamma_{\text{T}}^{\text{aparente}} \sim 7,3 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. O filme foi crescido em $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1)/HTBA $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Velocidade de varredura: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.	71

- FIGURA 25(a):** Voltamogramas cíclicos para a polimerização oxidativa do *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] 0,1 mM num eletrodo de disco de platina (0,115 cm²) em HTBA 0,1 M CH₃CN/CH₂Cl₂ (4:1). Velocidade de varredura 50 mV.s⁻¹ para E_{is} variando de 0,80 a 1,40 V: — 0.80V; — 0.95V; — 1.20V; — 1.40V. 73
- FIGURA 25(b):** Voltamogramas cíclicos para o crescimento a vários ciclos (E_{is} = 1,25 V). — 1^o ciclo; — 3^o ciclo; — 7^o ciclo; — 9^o ciclo. 74
- FIGURA 26:** Traçado gráfico de $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ vs. E_{is} para *trans*-[RuCl₂(pmp)₄]. Cada ponto foi obtido a partir de um eletrodo modificado, crescido numa solução monomérica recém-preparada, e transferido para uma solução de eletrólito/solvente (sem monômero): • $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ catódico; ■ $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ anódico. 75
- FIGURA 27:** Traçado gráfico de $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ vs. número de ciclos de varredura para o *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] para um E_{is} de 1,25 V. Cada ponto foi obtido de um eletrodo modificado a partir de uma solução monomérica recém-preparada e então transferida para uma solução de eletrólito limpa. 76
- FIGURA 28:** Voltamogramas cíclicos do poli-{*trans*-[RuCl₂(pmp)₄]^{0/+}} em eletrodo sólido de paládio após 20 varreduras, lavado copiosamente com acetona e transferido para outra célula, com solução de eletrólito, 0.1 M HTBA/2-butanona, mostrando a dependência do ΔE_p , i_{pc} e i_{pa} com a velocidade de varredura. $\Gamma_T^{\text{aparente}} = 7.63 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻². — 50 mV.s⁻¹; — 150 mV.s⁻¹; — 250 mV.s⁻¹; — 400 mV.s⁻¹. 80
- FIGURA 29(A):** Micrografias de MEV de um corte transversal de eletrodo de ITO coberto com filme gerado galvanostaticamente. Aumento de 4000x. Feixe de energia de 20.0 kV. 84

- FIGURA 29(B):** Micrografia de MEV de um eletrodo de placa de Pt, revestido galvanostaticamente por poli- $\{trans-[RuCl_2(pmp)_4]\}$. Aumento: 400x. Feixe de energia: 20.0 kV. 84
- FIGURA 30:** Estrutura proposta para o complexo $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$. 86
- FIGURA 31:** Espectro eletrônico para a oxidação do $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$ em EOT (ITO) obtido na faixa de potencial de $-0,30$ a $0,30$ V vs. Ag/Ag^+ em $CH_3CN-CH_2Cl_2$ (9:1 v/v) $0,10$ mol. dm^{-3} HTBA. 90
- FIGURA 32:** Voltamograma cíclico obtido para o processo redox $trans-[RuCl_2(vpy)_4]^{0/+}$ ($5,0 \times 10^{-3}$ mol. dm^{-3}) em $CH_3-CH_2Cl_2$ (9:1) $0,1$ mol. dm^{-3} HTBA (linha sólida) e simulada pelo COOL (linha pontilhada). 91
- FIGURA 33:** Voltamograma cíclico para o $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$ (5×10^{-3} mol. dm^{-3}) registrado a 200 mV. s^{-1} em eletrodo de Pd ($0,115$ cm 2). $CH_3CN-CH_2Cl_2$ (4:1). HTBA $0,1$ mol. dm^{-3} . 93
- FIGURA 34:** Perfil voltamétrico para um eletrodo de Pd modificado por poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$. 2-butanona/HTBA $0,1$ mol. dm^{-3} . — 50 mV. s^{-1} ; — 100 mV. s^{-1} ; — 250 mV. s^{-1} ; — 350 mV. s^{-1} 97
- FIGURA 35:** Traçado gráfico do $E_{aplicado}$ vs. $\Gamma_T^{aparente}$ para filmes de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ crescidos sobre Pd, gerados potenciostaticamente. Tempo de deposição de 15 minutos. 98
- FIGURA 36:** Voltamogramas cíclicos de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ crescidos sobre Pd em diferentes tempos, a $-2,6$ V. Velocidade de varredura 100 mV. s^{-1} . 2-butanona/HTBA $0,1$ mol. dm^{-3} . 99
- FIGURA 37:** Voltamogramas cíclicos para um filme de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ crescido galvanostaticamente num eletrodo de Pd durante 10 minutos. Densidade de corrente: $4,30$ mA. cm^{-2} . 2-butanona/HTBA $0,1$ mol. dm^{-3} . (\bullet) 50 mV. s^{-1} ; (\blacksquare) 100 mV. s^{-1} ; (\blacktriangle) 200 mV. s^{-1} ; (\blacklozenge) 500 mV. s^{-1} . 100

- FIGURA 38:** Traçado gráfico do $\log(i_{pa})$ vs. $\log(\nu)$, correspondente ao filme correspondente a Figura 37. (—) teórico; (□) experimental. 102
- FIGURA 39(A):** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -350 mV. 103
- FIGURA 39(B):** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -186 mV. 104
- FIGURA 39(C):** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -146 mV. 104
- FIGURA 39(D):** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -186 mV. 105
- FIGURA 39(E):** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -350 mV. 105
- FIGURA 40(A):** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pd/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -350 mV. 108
- FIGURA 40(B):** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pd/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -175 mV. 109

- FIGURA 40(C):** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pd/poli- $\{trans\text{-}[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -0,0 mV. 109
- FIGURA 40(D):** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pd/poli- $\{trans\text{-}[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -175 mV. 110
- FIGURA 40(E):** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pd/poli- $\{trans\text{-}[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -350 mV. 110
- FIGURA 41(A):** Diagrama de Nyquist experimental e simulado para o eletrodo de Pt/poli- $\{trans\text{-}[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³ no potencial cc -186 mV vs. Ag-Ag⁺. 116
- FIGURA 41(B):** Diagrama de e Bode experimental e simulado para o eletrodo de Pt/poli- $\{trans\text{-}[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³ no potencial cc -186 mV vs. Ag-Ag⁺. 116
- FIGURA 42:** Deposição galvanostática de poli- $\{trans\text{-}[RuCl_2(vpy)_4]\}$ sobre eletrodo sinterizado de Fe+5%Ni com densidade de corrente de 2,3 mA/cm² durante 1800s. CH₃CN-CH₂Cl₂ 0,10 mol.dm⁻³ HTBA. Concentração de monômero: 5 mM. 120
- FIGURA 43:** Deposição potencioestática de poli- $\{trans\text{-}[RuCl_2(vpy)_4]\}$ sobre eletrodo sinterizado de Fe+10%Ni a um potencial redutivo de -2,6 V durante 1800s. CH₃CN-CH₂Cl₂ 0,10 mol.dm⁻³ HTBA. Concentração de monômero: 5 mM. 121
- FIGURA 44:** Curva potenciodinâmica para um eletrodo sinterizado de Fe+2%Ni em HCl 0,2 mol.dm⁻³ registrada a 0,8 mV.s⁻¹. I eletrodo revestido por poli- $\{trans\text{-}[RuCl_2(vpy)_4]\}$; II eletrodo não revestido. E (mV) vs. SCE. 122

- FIGURA 45:** Curva potenciodinâmica para um eletrodo sinterizado de Fe+10%Ni em HCl 0,2 mol.dm⁻³ registrada a 0,8 mV.s⁻¹. I eletrodo revestido por poli-*{trans-[RuCl₂(vpy)₄]*; II eletrodo não revestido. E (mV) vs. SCE. 123
- FIGURA 46:** Fotografia de um eletrodo Fe+10%Ni: (A) revestido por poli-*{trans-[RuCl₂(vpy)₄]*; (B) não revestido. 125
- FIGURA 47:** Micrografia obtida por MEV para filmes de poli-*{trans-[RuCl₂(vpy)₄]* crescidos sobre: (A) Fe+5%Ni, galvanostaticamente durante 30 minutos a 2,3 mA.cm⁻². (B) Fe+10%Ni, potenciostaticamente durante 30 minutos a -2,75 V. Parâmetros de MEV: Tensão: 20,0 kV; ampliação: 2000 x. 126
- FIGURA 48(A):** Micrografia de um filme de poli-*{trans-[RuCl₂(vpy)₄]* crescido potenciostaticamente sobre platina a -2,60 V, durante 30 minutos em sistema binário CH₃CN-CH₂Cl₂ (4:1). Parâmetros de MEV: Tensão: 20,0 kV; ampliação: 2000x. 127
- FIGURA 48(B):** Micrografia de um filme de poli-*{trans-[RuCl₂(vpy)₄]* crescido potenciostaticamente sobre platina a -2,60 V, durante 30 minutos em CH₂Cl₂. Parâmetros de MEV: Tensão: 20,0 kV; ampliação: 520 x. 127
- FIGURA 49:** Espectro de EDAX para o filme descrito na Figura 48(A). 128
- FIGURA 50(A):** Micrografia de eletrodo Fe+10%Ni após ensaio de aderência. 129
- FIGURA 50(B):** Micrografia de eletrodo Fe+10%Ni. Corte transversal mostrando a interface substrato-filme. 129

LISTA DE ABREVIATURAS

CCF	Cromatografia de camada fina
CPE	Elemento de fase constante
E_{corr}	Potencial de corrosão
EDAX	Análise de energia dispersiva
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio
EOT	Eletrodo opticamente transparente
FET	Transistor de efeito de campo
FWHH	Largura total a meia altura
GPIB	Interface de propósito geral
HTBA	Hexafluorofosfato de tetrabutylamônio
ITO	Óxido de índio e estanho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCE	Polímero condutor eletrônico
PTBA	Perclorato de tetrabutylamônio
RMN	Ressonância magnética nuclear
TMS	Tetrametilsilano
UV-vis	Espectroscopia eletrônica de ultravioleta e visível
ca	Corrente alternada
cc	Corrente contínua
inic	Ácido piridina-4-carboxílico
phen	Fenantrolina
pmp	3-(pirrol-1-metil)piridina
py	Piridina
vbpy	4-metil-4'-vinil-2,2'-bipiridina
vpy	4-vinilpiridina

C_{dl}	Capacitância de dupla camada
E_{ls}	Potencial limite superior
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
E_{pol}	Potencial de polimerização
E^o	Potencial formal
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
ΔE_p	Separação de pico-a-pico
i_{pa}	Corrente de pico anódica
i_{pc}	Corrente de pico catódica
Q_a	Carga anódica
Q_c	Carga catódica
R_{tc}	Resistência de transferência de carga
R_u	Resistência não compensada
R_Ω	O mesmo que R_u
v	Velocidade de varredura ou de variação de potencial
$\lambda_{máx}$	Comprimento de onda no máximo de absorção
$\Gamma_T^{aparente}$	Taxa de recobrimento superficial aparente

RESUMO

Esse trabalho está centrado em dois novos compostos de coordenação, de fórmula geral *trans*-[RuCl₂(L)₄], onde L = 3-(pirrol-1-metil)piridina ou 4-vinilpiridina. Os complexos foram caracterizados por análise elementar de CHN e técnicas espectroscópicas de: UV-vis, FFT-IR, RMN ¹H e ¹³C. Estudos eletroquímicos por voltametria cíclica revelaram para ambos, processo redox *quasi*-reversível centrado no metal, correspondendo ao par Ru^{3+/2+}. Eletrodos de Pt e Pd, modificados por poli-*{trans*-[RuCl₂(pmp)₄]} foram preparados eletrooxidativamente por diferentes técnicas e em diversas condições, e caracterizados eletroquimicamente. Resultados mostraram correlação entre as propriedades finais dos filmes formados e os parâmetros eletroquímicos empregados. Filmes de poli-*{trans*-[RuCl₂(vpy)₄]} foram crescidos redutivamente em eletrodos inertes e em substratos sinterizados de Fe-(2,5,10%)Ni. As propriedades redox do centro metálico para o complexo em solução e imobilizado na matriz polimérica não diferem significativamente. Os filmes mostraram excelente aderência aos substratos. Eletrodos de Fe-2%Ni, Fe-5%Ni e Fe-10%Ni revestidos por poli-*{trans*-[RuCl₂(vpy)₄]} apresentaram maior resistência contra a corrosão, em comparação aos não revestidos.

ABSTRACT

This work is focused in two novel coordination compounds, with generic formulation *trans*-[RuCl₂(L)₄], where: L = 3-(pirrole-1-ylmethyl)pyridine or 4-vinylpyridine. Both complexes were characterized by CHN elemental analysis and UV-vis electronic spectroscopy, vibrational FT-IR spectroscopy, ¹H and ¹³C NMR. Electrochemical experiments, performed by cyclic voltammetry revealed a *quasi*-reversible redox process centered on the metal corresponding to Ru^{3+/2+} couple for both complexes. Pt and Pd electrodes were modified from poly-{*trans*-[RuCl₂(pmp)₄]} by oxidative electrochemical polymerization using different techniques, under several conditions and were electrochemically characterized. The results showed a good correlation between the final properties of formed films and the electrochemical parameters employed. Additionally poly-{*trans*-[RuCl₂(vpy)₄]} films were successfully reductive by growing in both, noble electrodes and Fe-(2,5,10%)Ni sintered substrates. Electrochemical properties of the metal complex in solution or attached in the polymeric chain are quite identical. In addition, this films were also characterized by strong adherence on the substrates. Corrosion resistance of Fe-2%Ni, Fe-5%Ni and Fe-10%Ni electrodes coated by poly-{*trans*-[RuCl₂(vpy)₄]}films was improved, showing better performance than non coated electrodes.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

Nas últimas décadas tem havido crescente interesse na busca de novos materiais que apresentem aplicações tecnológicas. Dentre os mais pesquisados, encontra-se uma nova classe de polímeros que possuem a capacidade de conduzir corrente elétrica. Tais polímeros podem ter sua condutividade elétrica modulada em função dos parâmetros empregados na preparação, resultando em materiais que se assemelham aos semicondutores ou os condutores. Em virtude de suas propriedades condutoras, esses polímeros, são também bastante conhecidos por metais sintéticos.

Até os anos 20, materiais poliméricos eram considerados produtos secundários e, muitas vezes, indesejáveis nos processos de sínteses orgânicas preparativas. Contudo, a partir dessas décadas, a polimerização química passou a ter interesse crescente. O mesmo pode ser observado na eletrossíntese orgânica, em que produtos poliméricos secundários, especialmente aqueles que bloqueavam os eletrodos, eram considerados produtos absolutamente indesejáveis. A partir dos anos 50, a exemplo do que ocorreu na área de síntese orgânica preparativa, os polímeros eletrogerados passaram a ser considerados com maior interesse do ponto de vista de aplicações industriais e comerciais.

Durante muito tempo ninguém duvidava que, ao contrário dos materiais metálicos, os plásticos¹ eram intrinsecamente isolantes. A explicação teórica para isso é muito simples: os plásticos não conduzem corrente elétrica, porque seus átomos estão ligados entre si por meio de ligações covalentes, de tal forma que os seus elétrons não possuem liberdade para movimentação, ou seja, mobilidade para a condução de eletricidade. A idéia de que um plástico

¹ A palavra "plástico" deriva do grego *plastikós*, que significa "relativo às dobras do barro". Em latim, transformou-se em "plasticu", assumindo o significado de "que pode ser modelado". Aqui, o termo "plástico", designa genericamente uma grande família de materiais de natureza orgânica que apresentam, em comum, o fato de serem facilmente moldáveis.

pudesse ser condutor tão bom quanto o cobre, parecia cientificamente impossível. No entanto, apesar de toda a incredulidade, os polímeros condutores, como vem sendo denominada essa nova classe de plásticos, já estão sendo desenvolvidos e começam a ser comercializados por várias indústrias em todo o mundo.

No decorrer das investigações, percebeu-se que, pela incorporação à cadeia polimérica de determinados metais de transição, era possível combinar num único material as propriedades redox do centro metálico e a condutividade elétrica dos filmes. Estudos mais recentes abriram perspectivas para novos campos de aplicação desses materiais na preparação de revestimentos anticorrosivos, eletrodos modificados, dispositivos microeletrônicos, entre outras.

Uma visão geral acerca do assunto, pode ser encontrada nas referências de [1-8].

1.2 COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL *trans*-[RuCl₂(L)₄]

Característica distinta dos metais de transição é sua habilidade para formar complexos com uma variedade de moléculas eletricamente neutras, tais como: monóxido de carbono, fosfinas, piridina entre outros. É comum a todos esses ligantes apresentarem um orbital π vazio, que pode aceitar densidade eletrônica do íon metálico para formar um tipo de ligação π que suplementa a ligação σ provinda da doação de par eletrônico isolado. A consequência é a estabilização dos complexos metálicos resultantes, inclusive os de íons metálicos em baixo estado de oxidação. A alta densidade eletrônica (característica de baixos estados de oxidação) pode ser assim, delocalizada nos ligantes. A habilidade dos ligantes aceptores de densidade eletrônica em orbitais π^* de baixa energia é freqüentemente referida como "acidez π ".

O rutênio tem sido amplamente empregado na química de coordenação, principalmente pela sua habilidade em formar complexos extremamente estáveis com ligantes π -aceptores, em especial, piridina e seus derivados. Os primeiros complexos de rutênio com geometria *trans*

foram sintetizados em 1959, a partir de hidrocarbonetos norbonadienos [9]. Wilkinson e Taube [9-11] investigaram diversos complexos de rutênio coordenados a aminas, fosfinas, piridinas substituídas e outros ligantes. Wilkinson e colaboradores [9,10] mostraram que soluções de azul de rutênio podem ser usadas na preparação de grande variedade de complexos com fórmula geral *trans*-[RuL₄X₂], onde L é um ligante monodentado e X é um halogênio. Importante característica desses complexos é que suas propriedades podem ser variadas seguindo uma escolha adequada para o ligante L, dando ao complexo potencial para múltiplas aplicações. Têm-se investigado [12] as propriedades antitumorais para os compostos *trans*-[RuCl₂(dms₂)₄] (dms₂ é o dimetilsulfóxido) e [Him][*trans*-RuCl₄(Him)₂] (Him é o imidazol). Recentemente, Franco e colaboradores [13-15] sintetizaram e caracterizaram três novos complexos com L = ácido 3-piridinacarboxílico, ácido 4-piridinacarboxílico e ácido 3,5-piridinadicarboxílico. Estudos farmacológicos e biológicos indicaram interessantes propriedades terapêuticas. Eles mostraram potencialidades para inibição enzimática da óxido nítrico sintetase neuronal, bem como ação analgésica e anti-inflamatória. Observou-se uma forte correlação entre a atividade biológica e a posição do grupo carboxílico substituinte do anel piridínico.

Complexos *trans*-[RuX₂(L)₄] são pontos de partida para a preparação de derivados de fórmula geral *trans*-[Ru^{II}X(NO)(L)₄]²⁺, que, por ação de um agente oxidante, geram complexos oxo de rutênio (IV) (*trans*-[Ru^{IV}X(O)(L)₄]²⁺). A origem do ligante oxigênio depende fortemente da natureza do ligante *trans* ao grupo nitrosil. Esse tipo de reação é extremamente raro e envolve novas concepções em sínteses inorgânicas, especialmente de complexos com ligantes monooxigênio. Mukaida [16] estudou a formação seletiva de complexos de Ru (IV) com ligante monooxigênio e demonstrou que tais complexos apresentam interessantes propriedades eletrocatalíticas. Estudos envolvendo complexos tetrapiridínicos de rutênio que

contenham grupos nitrosil, podem ser encontrados na literatura [17,18]. Tais compostos apresentam interesse em virtude do seu caráter eletrofílico.

1.2.1 PROPRIEDADES REDOX DOS COMPLEXOS

Com relação aos complexos de Ru^{2+} , o processo redox pode estar centrado no metal ou no ligante. A oxidação geralmente envolve um orbital centrado no metal (orbital $\pi_M(t_{2g})$ de simetria octaédrica), com formação de autênticos complexos de Ru^{3+} (baixo-spin, configuração eletrônica d^5), que são inertes à substituição do ligante. A redução de complexos piridínicos de Ru^{2+} pode, em princípio, envolver um orbital centrado no metal ou, então, centrado no ligante, dependendo da ordem de energia relativa. Quando a intensidade de campo ligante é suficientemente forte ou o ligante pode ser facilmente reduzido, a redução ocorre num orbital π^* do ligante.

Para a série de complexos $[RuX_2(L)_4]$, os valores de $E_{1/2}$ para o par redox $Ru^{3+/2+}$ estão situados numa ampla faixa de potencial, conforme pode ser observado nas referências [16,19]. Os principais fatores que afetam o potencial redox são a natureza dos ligantes, solvente, pH, temperatura, entre outros. Um exemplo típico pode ser observado para os complexos *trans*- $[RuCl_2(L)_4]$, onde L pode ser 3-carboxipiridina, 4-carboxipiridina ou 3,5-carboxipiridina. O $E_{1/2}$ e o λ_{max} são fortemente influenciados pela posição do grupo carboxílico substituinte e pH do meio eletrolítico [14].

Essa característica é de grande interesse, uma vez que o poder oxidante ou redutor de um determinado complexo pode ser pré-estabelecido, capacitando-o para uso em sistemas electrocatalíticos. Assim, num futuro próximo, substâncias de baixo valor agregado, poderão ser facilmente convertidas em outras, de maior valor.

1.3 POLÍMEROS CONDUTORES

A descoberta do primeiro polímero condutor aconteceu por acaso. No início da década de 70, um estudante do Laboratório do Instituto de Tecnologia de Tóquio, estava tentando sintetizar poliacetileno a partir do acetileno comum. O polímero já havia sido sintetizado na forma de um pó escuro, em 1955, porém muito pouco se sabia sobre esse material. O estudante obteve um filme brilhante, prateado e flexível. Ao conferir seus cálculos, percebeu o erro: a quantidade de catalisador utilizado tinha sido 1000 vezes maior que o calculado. Assim, o poliacetileno efetivamente se encontrava agora numa forma até então não obtida. Uma abordagem histórica acerca desses polímeros pode ser encontrada na referência [20].

Em 1976, MacDiarmid iniciou estudos com o poliacetileno como um possível metal sintético. Ele e seus dois colaboradores, Shirakawa e Heeger, efetivamente demonstraram pela primeira vez a possibilidade de condutividade elétrica em plásticos [21,22]. Ao dopar poliacetileno com iodo, o filme prateado passou a apresentar um brilho metálico dourado, tendo sua condutividade aumentada em mais de mil vezes, chegando a 50 S.cm^{-1} . Atualmente o poliacetileno já pode atingir níveis de condutividade elétrica próximas ao do cobre, ou seja, 10^6 S.cm^{-1} . Porém a estabilidade química e as propriedades mecânicas ainda deixam muito a desejar, com poucas perspectivas de melhoria.

Por outro lado, devido ao potencial tecnológico apresentado pelos polímeros condutores, não cessaram as pesquisas na área, com inúmeros outros polímeros apresentando o mesmo fenômeno de condução elétrica e com propriedades mecânicas e processabilidade significativamente superiores a do poliacetileno, sendo comparáveis aos polímeros termoplásticos convencionais. Além disso, esses polímeros condutores podem ser processados na forma de fibras e filmes, sozinhos ou com uma variedade de outros polímeros, para formar blendas e compósitos que associam as propriedades dos polímeros convencionais com as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes às dos metais e semicondutores.

É importante enfatizar que além da condutividade elétrica, existem inúmeras outras propriedades que abrem a possibilidade para uma vasta gama de aplicações. Embora os níveis de condutividade ainda estejam bem abaixo da dos metais comuns e seu custo ainda seja elevado, as propriedades específicas desses polímeros são bastante promissoras e potencializam várias aplicações tecnológicas, como será mostrado adiante.

A origem da condutividade elétrica nos polímeros condutores pode ser usada como critério para classificação desses materiais em duas grandes classes, que serão descritas sucintamente a seguir.

1.3.1 POLÍMEROS EXTRINSECAMENTE CONDUTORES

A condutividade elétrica é obtida por meio da mistura física de algum material condutor a um polímero convencional. Industrialmente, tem-se utilizado a incorporação de partículas metálicas ou negro de fumo com o intuito de conferir condutividade elétrica a polímeros convencionais, tais como termoplásticos ou elastômeros [23].

1.3.2 POLÍMEROS ELETROATIVOS

Filmes poliméricos eletroativos têm atraído considerável atenção da comunidade eletroquímica nos anos recentes em função da larga faixa de possíveis aplicações desses novos materiais em eletrocatalise, eletrônica molecular, desenvolvimento de biosensores e sensores químicos, conversão de energia e meio para liberação de drogas. Artigos de revisão, publicados por Murray [24-26], apresentam bom resumo dos avanços na área. Trabalhos mais recentes, publicados por Abruna [27,28] e Smyrl [29], também são de grande interesse.

Os polímeros eletroativos podem ser divididos nestes três grandes grupos:

***i* - Polímeros Intrinsecamente Condutores**

Os polímeros intrinsecamente condutores, também bastante conhecidos por polímeros condutores eletrônicos (PCE) ou Metais Plásticos, são assim denominados em virtude de sua condutividade elétrica ser inerente à estrutura química, que é constituída essencialmente de sistemas π conjugados. Esses polímeros orgânicos possuem baixo potencial de ionização e alta eletroafinidade, podendo ser facilmente oxidados ou reduzidos em presença de agentes de transferência de cargas [30]. Diferem dos polímeros redox, uma vez que o esqueleto polimérico é por si só, eletronicamente condutor. A condutividade é, em parte, devida à adição de dopantes na matriz polimérica em quantidades relativamente grandes. Tais polímeros podem ser obtidos quimicamente ou eletroquimicamente. Maiores detalhes podem ser obtidos na referência [7].

Dentre os polímeros intrinsecamente condutores destacam-se três grupos principais: I. poliacetileno e seus derivados; II. polifenilenos e seus derivados; III. poliheterocíclicos e seus derivados. A Figura 1 mostra alguns exemplos das estruturas de polímeros condutores eletrônicos típicos.

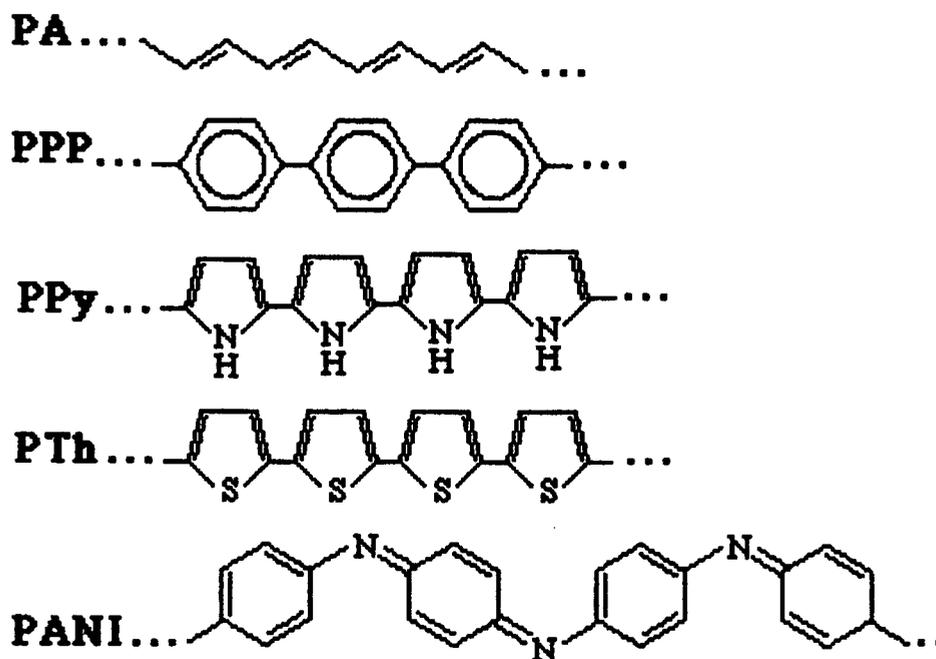


FIGURA 1: Polímeros intrinsecamente condutores de interesse científico e tecnológico.

Onde: PA = poliacetileno; PPP = poliparafenileno; PPy = polipirrol; PTh = politiofeno e, PANI = polianilina.

ii - POLÍMEROS DE TROCA IÔNICA

Nos polímeros de troca iônica, também denominados ionômeros carregados, o componente redox ativo é um contra-íon aniônico ou catiônico. As espécies redox são incorporadas eletrostaticamente num ionômero². Uma abordagem detalhada desta classe foge ao escopo desse trabalho.

A Figura 2 representa uma estrutura típica para um ionômero carregado, de acordo com a referência [7].

² Ionômero é uma designação para matriz de intercâmbio iônico.

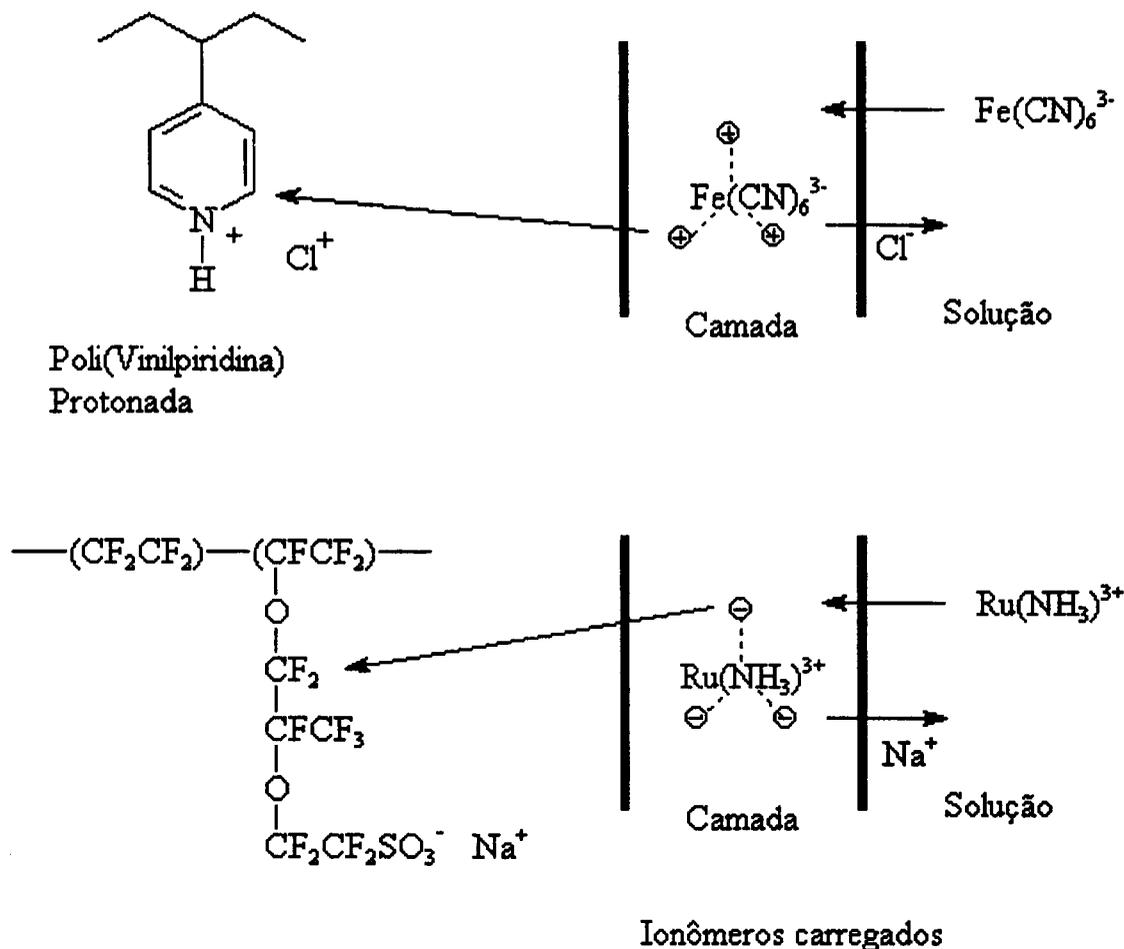


FIGURA 2: Representação esquemática para alguns ionômeros carregados [7].

iii - POLÍMEROS REDOX

Polímeros redox são polímeros cujo sítio eletroativo faz parte do esqueleto polimérico [5], ou seja, esses materiais possuem estados condutores localizados, que contém centros capazes de sofrer oxidação ou redução, ligados de forma covalente a uma rede polimérica inativa ou ativa. O transporte de cargas efetua-se pelo intercâmbio de elétrons entre grupos redox próximos uns aos outros. Esse tipo de polímero caracteriza-se por apresentar condutividade elétrica num intervalo de potenciais centrado no potencial padrão do sítio redox [7].

A Figura 3 ilustra um tipo de polímero redox típico, baseado no polivinilferroceno, de acordo com a referência [7].

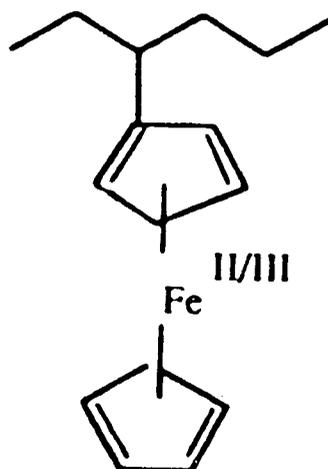


FIGURA 3: Estrutura química geral do poli(vinilferroceno), conforme referência [7].

Atualmente são conhecidos inúmeros compostos de coordenação factíveis de sofrerem eletropolimerização para preparação de eletrodos modificados por filmes finos redox³. Diferentes unidades monoméricas tem sido sintetizadas e imobilizadas em eletrodos com sucesso. Murray e colaboradores [31] relataram a polimerização oxidativa, eletroquimicamente induzida, de complexos polipiridínicos de rutênio que continham os substituintes: 4-aminopiridina, 3-aminopiridina e 5-amino-1,10-fenantrolina. Guarr [32] tem demonstrado que eletrodos modificados por metaloftalocianinas podem catalisar a oxidação eletroquímica de hidroquinona e catecol. Complexos de rutênio contendo o ligante 3-(pirrol-1-metil)piridina foram empregados na preparação de copolímeros com pirrol [33], demonstrando que a condutividade dos filmes pode ser aumentada em diversas ordens de grandeza. Assim foi possível associar as propriedades condutoras do pirrol e redox do centro metálico de rutênio num único material.

³ Para os propósitos desta discussão, considera-se filme fino, um polímero eletroativo depositado na superfície de um eletrodo suporte.

No início da década de 80, surgiram os primeiros trabalhos envolvendo filmes gerados redutivamente contendo ligantes vinílicos, cujo pioneiro foi Meyer [34]. Uma vez demonstrada a capacidade desses complexos em sofrer eletropolimerização, homopolímeros, copolímeros e polímeros reativos que contêm centros de Ru e Fe, puderam ser preparados pelos mesmos pesquisadores [35].

Recentemente, Franco e colaboradores reportaram a síntese e caracterização de novas unidades monoméricas, bem como a formação de filmes eletroativos baseados em complexos do tipo *trans*-[RuCl₂(L)₄], onde L = 3-(pirrol-1-metil)piridina [36-38] ou 4-vinilpiridina [39-41]. Outra classe de compostos que vem sendo investigada pelo grupo são agregados octanucleares de Cu e I, de fórmula geral C₄L₄L₄ [42,43]. Esses complexos apresentam a vantagem de conterem quatro sítios potencialmente eletropolimerizáveis por unidade monomérica. É sabido da literatura que a eficiência do processo de eletrodeposição é fortemente dependente do número de sítios eletroativos [33,35].

1.4 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM PCE

A condutividade elétrica é uma característica inerente a todas as substâncias, sendo uma das propriedades físicas que apresentam o maior intervalo de variação, como pode ser visto na Figura 4, onde a condutividade elétrica dos polipirróis na temperatura ambiente, é mostrada em comparação aos diversos materiais.

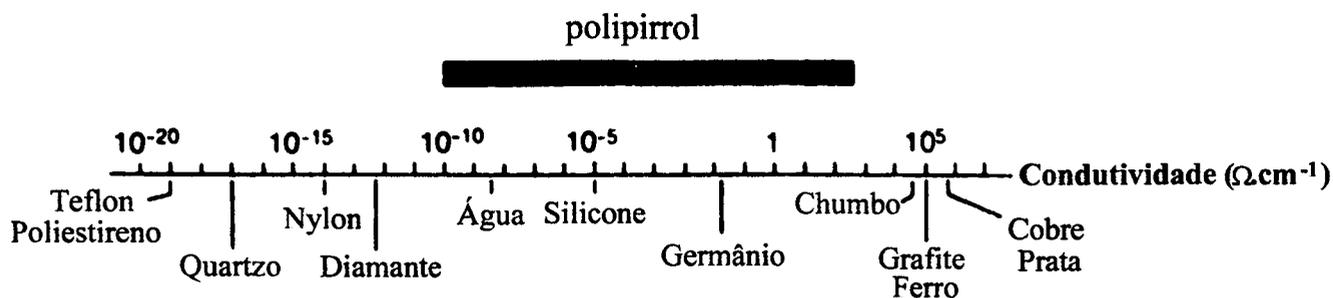


FIGURA 4: Condutividade dos polipirróis e diversos materiais à temperatura ambiente.

A condutividade específica σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) dos materiais é dada pelo produto da concentração dos transportadores de carga n (cm^{-3}), sua carga eletrônica q e sua mobilidade μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$), que pode ser expressa como a medida da média do tempo em que as cargas se movem antes de serem espalhadas:

$$\sigma = q \cdot \mu \cdot n \quad (1)$$

O uso do parâmetro de condutividade é insuficiente para caracterizar um material como condutor, semicondutor ou isolante. Os metais são normalmente associados à sua alta condutividade, ou seja, σ maior que $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; os isolantes apresentam condutividade σ menor que $10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e finalmente, os semicondutores, estão situados num intervalo compreendido entre σ maior que $10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e σ menor que $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Com isso, podemos observar que os polipirróis e correlatos apresentam a fantástica capacidade de apresentarem condutividade numa faixa de aproximadamente $10^{13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ou seja, desde uma condutividade típica de materiais metálicos, até a de um isolante. A condutividade de um polipirrol neutro é próxima de $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ao passo que, no outro extremo da escala, é da ordem de $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [44]. Para obter-se boa condutividade, alta mobilidade e concentração de transportadores de carga são necessárias.

Em geral, as concentrações de transportadores nos semicondutores orgânicos e inorgânicos possuem valores comparativamente entre 10^{12} a 10^{19} cm^{-3} , o que é muito inferior ao dos metais, que são de 10^{20} a 10^{23} cm^{-3} . O fator limitante da condutividade é a mobilidade, sendo geralmente muito mais baixa nos polímeros do que nos materiais inorgânicos convencionais.

Para os polímeros condutores, deve-se levar em consideração a presença do contra-íon, uma vez que influenciam dramaticamente a condutividade elétrica dos filmes. A Tabela I mostra a variação da condutividade em função da natureza dos contra-íons. Estes dados [45] revelam aumento na condutividade em aproximadamente cinco ordens de grandeza quando o ânion HC_2O_4^- é substituído pelo ClO_4^- .

TABELA I: Efeito do contra-íon na condutividade dos polímeros, conforme a referência [45].

Contra-íon	σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
ClO_4^-	60 - 200
BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^-	30 - 100
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	20 - 100
CF_3COO^-	12
HSO_4^- , CF_3SO_3^-	0.3 - 1
FSO_3^-	10^{-2}
HC_2O_4^-	$10^{-3} - 10^{-2}$

Tanto a polarizabilidade, quanto a dinâmica rotacional-vibracional dos ânions são consideradas relevantes na determinação da condutividade elétrica do polímero oxidado [45]. Apesar de ainda não terem sido totalmente elucidados os mecanismos acerca do efeito dos ânions sobre a condutividade, essa pode ser afetada pela estabilização das cargas positivas delocalizadas no polímero e pela formação de pontes condutoras atuando no transporte de carga intersegmental. Tais fatores podem atuar na cinética de transferência de carga do filme na solução.

1.4.1 CONDUTIVIDADE DE POLIPIRRÓIS

Pouco se sabe acerca dos mecanismos da condutividade eletrônica dos polipirróis, apesar de cálculos teóricos [1, 44-48] sugerirem que o transporte de cargas ocorre por intermédio do sistema $\pi - \pi$ estendido sobre o esqueleto carbônico. Intuitivamente pode-se inferir que um longo segmento π interconectado favorece transporte de cargas eficiente, ao passo que um segmento curto desconectado é desfavorável. O transporte de cargas entre cadeias ou regiões altamente condutoras poderá envolver um mecanismo de *hopping* ou tunelamento, apesar de que somente o mecanismo de *hopping* pode ser considerado para os polipirróis [48]. A oxidação química dos anéis pirrólicos interrompe a delocalização dos sistemas de elétrons π , afetando a condutividade. A boa estabilidade química e delocalização, característica dos polipirróis, têm sido atribuídas ao pequeno excesso de cargas sobre os carbonos α [1]. Por requerer menor simetria nas cadeias poliméricas, o modelo de *polarons* pode figurar como explicação genérica do mecanismo de condutividade em polímeros conjugados. Os dados de ESR são consistentes com a formação de *polarons*, com o aumento da intensidade de sinal de ESR à medida que o nível de dopante é aumentado. Com o aumento da dopagem, o sinal de ESR entra em colapso por haver emparelhamento para formação de um *bipolaron*. Na terminologia química, os *polarons* são

equivalentes aos estados diiônicos de spin livres ($S = 0$) após a oxidação ou redução a partir de um estado neutro. A transição, partindo de um estado neutro para o estado de *bipolaron*, ocorre no estado de *polaron* (monoión, $S = 1/2$, sinal de ESR). A formação de um *bipolaron* numa cadeia de poli-*p*-fenileno e de um *polaron* numa cadeia polipirrólica são ilustrados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

De acordo com os modelos teóricos, os estados ionizados são estabilizados por distorções geométricas locais a partir de uma estrutura tipo benzenóide para uma estrutura do tipo quinóide.

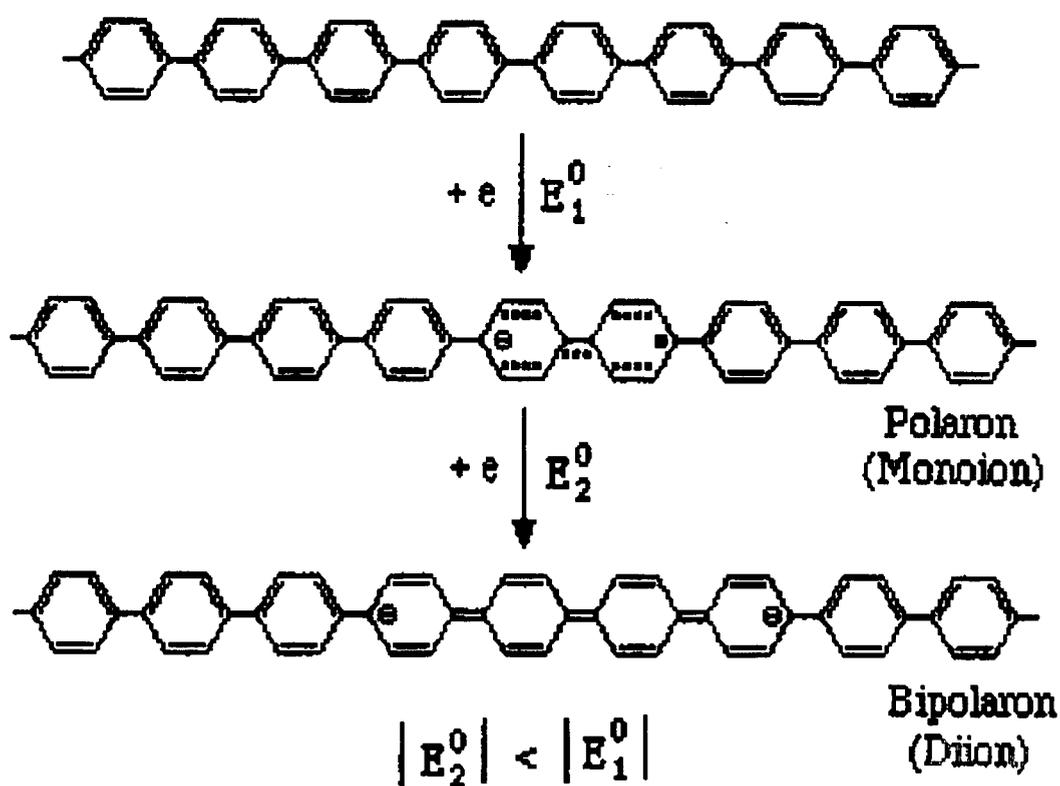


FIGURA 5: Formação de um estado *bipolaron* na cadeia poli-*p*-fenileno após processo redutivo.

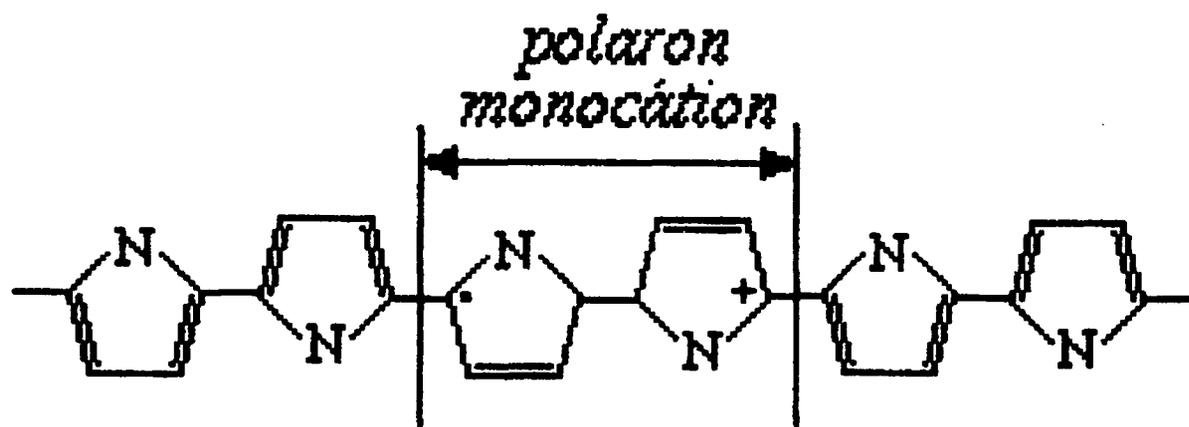


FIGURA 6: Formação de um estado *polaron* na cadeia polipirrólica após processo oxidativo.

Desta forma, o *bipolaron* deverá ser termodinamicamente mais estável do que dois *polareons*, apesar da repulsão entre duas cargas similares.

Propriedade muito interessante, apresentada por filmes polipirrólicos, é a de chaveamento eletrônico. Ela ocorre quando o polímero é convertido de um estado condutor, oxidado, para um estado não-condutor, reduzido. A Figura 7 representa a interconversão entre dois estados de oxidação para filmes polipirrólicos.

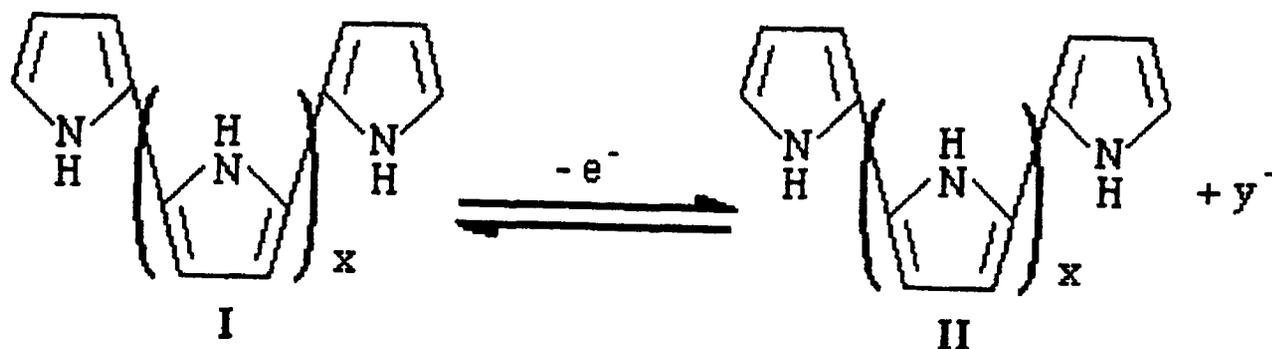


FIGURA 7: Propriedade de chaveamento eletrônico para polipirróis. Estado reduzido (I) e estado oxidado (II).

A forma oxidada II é preta⁴, com alta capacidade de adsorção sobre a superfície do eletrodo, ao passo que a forma reduzida I, é transparente. A condutividade do polipirrol oxidado é geralmente devida ao processo de carregamento do esqueleto polimérico com a formação dos estados *polarons* e *bipolarons*, ou seja, cátions radicais ou dicátions radicais livres com $S = 0$, formados a partir da oxidação de pirróis neutros [49]. O estado oxidado, ou estado II (ver Figura 7) é condutor, ao passo que o polímero em sua forma neutra (estado neutro) não conduz. Durante o crescimento do filme polipirrólico, há o envolvimento da formação de cátions radicais pela oxidação e reação com os monômeros pirrólicos, seguida de uma rápida oxidação e perda de dois prótons. Assim, a população de *polarons* permanece baixa durante o crescimento do polipirrol e baixas condutividades são observadas. A velocidade de crescimento dos filmes polipirrólicos é assim limitada pela resistência do filme, que reduz o sobrepotencial para a oxidação do pirrol no sítio de formação do polímero. A condutividade do filme, quando exposto no ar, aumenta com o tempo [49], após a preparação, do mesmo, provavelmente devido à oxidação do polipirrol neutro.

A permeabilidade aniônica dos filmes polipirrólicos é aumentada em mais de 1000 vezes, se os polipirróis se encontram em seus estados oxidados, quando comparados aos seus estados reduzidos [50].

1.5 ELETROPOLIMERIZAÇÃO

Os filmes poliméricos condutores abriram horizonte científico e tecnológico muito amplo e um dos campos em que sua aplicação é mais promissora é na engenharia molecular. Um dos maiores desafios da engenharia molecular é a construção de materiais funcionalizados que possam exibir propriedades físicas e químicas predeterminadas, as quais não sejam apenas propriedades individuais de cada um dos fragmentos que os compõem, mas que possuam

⁴ Daí o fato dos polipirróis serem designados por *pirrol black*.

características únicas de toda a integridade molecular [51]. Os polímeros eletronicamente condutores (PEC) são candidatos ideais no campo da construção molecular e dois pontos importantes contribuem para isso. Primeiro, sua estrutura permite uma interação livre com íons e elétrons, e, além do mais, a síntese de tais polímeros é relativamente fácil, uma vez que eles são normalmente obtidos na forma de filmes por eletropolimerização. É possível também, com as técnicas de serigrafia fotolítica, LASERGRAFIA⁵ e microscopia eletrônica de varredura, construir sobre a matriz polimérica dispositivos eletrônicos com dimensões da ordem de microns a nanômetros, dependendo da técnica empregada. Com a incorporação de metais de transição nos polímeros assim modificados, poderemos vislumbrar um campo fantástico de aplicações na eletrocatalise para gerar produtos com alta especificidade.

A polimerização eletroquímica é forma elegante, atrativa, sendo estratégia simples para a imobilização de complexos metálicos sobre a superfície de eletrodos. O princípio do processo está baseado na oxidação (ou redução) eletroquímica de um monômero especialmente desenhado para formar um filme polimérico, podendo incorporar um complexo de coordenação ou então ser parte de um ligante capaz de coordenar um metal de transição. Uma das características principais do filme polimérico é a de possuir a propriedade de condução eletrônica permitindo que a transferência eletrônica ocorra dentro da matriz e, conseqüentemente, induzir o crescimento contínuo do polímero. A condutividade eletrônica das primeiras camadas é, dessa forma, um pré-requisito para proporcionar uma eletrodeposição eficiente de camadas sucessivas. Os monômeros baseados no pirrol, vinil, tiofeno, furano e anilina, têm sido os materiais mais comumente usados. Quando quimicamente substituídos, tais monômeros possuem algumas características interessantes, inclusive, alta flexibilidade para o seu *design* molecular. Além do mais, tais

⁵ Técnica que emprega um feixe de raios LASER, na construção de trilhas para circuitos eletrônicos.

materiais oferecem a possibilidade de poderem ser eletropolimerizados tanto em soluções orgânicas como em soluções aquosas.

A eletropolimerização pode ser conduzida tanto pelo controle de potencial (modo potencioestático), quanto pelo controle da densidade de corrente (método galvanostático) aplicada no eletrodo de trabalho. Outro método, também bastante tradicional, é a voltametria cíclica (CV), bastando, estabelecer limites bem definidos para a faixa de potencial, velocidade de varredura e número de ciclos. As informações sobre a quantidade de material depositado durante o crescimento podem ser facilmente obtidas pelo monitoramento da quantidade total de carga usada durante o processo de polimerização eletrooxidativa (ou eletrorredutiva). Com a informação da quantidade total de carga, a espessura do filme formado pode ser estimada, desde que outras informações sobre os monômeros sejam conhecidas. Várias etapas dos mecanismos de eletropolimerização ainda não estão elucidadas. Todavia, há evidências que, no caso dos derivados pirrólicos e anilínicos, a primeira etapa do processo de eletropolimerização se dá pela formação eletrooxidativa de um cátion radical a partir do monômero. A reação de oxidação é seguida por processo de dimerização, que é seguido por reações de oxidação e de acoplamento. Isso conduz à formação de oligômeros e polímeros na superfície do eletrodo. Tanto a morfologia, quanto as propriedades físicas dos filmes poliméricos formados são dependentes das condições de polimerização eletroquímica. Deduz-se que um dos parâmetros suplementares para o projeto do filme a ser formado durante a etapa de eletropolimerização, é função da composição da solução ou de parâmetros eletroquímicos, tais como a densidade de corrente ou o potencial de eletrodo [52].

Convém lembrar que até o presente, com exceção do poliacetileno, todos os polímeros condutores mais importantes foram gerados eletroquimicamente [1].

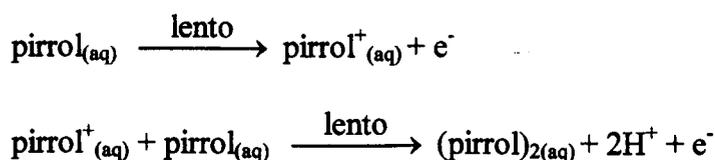
1.5.1 MECANISMOS DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO

A elucidação dos mecanismos de polimerização das unidades monoméricas empregadas estão fora do escopo deste trabalho. Entretanto, a título de ilustração, será feita uma rápida revisão da literatura, referente ao processo de polimerização de derivados pirrólicos e vinílicos. De maneira análoga à condutividade, o mecanismo de eletropolimerização dos monômeros ainda não estão bastante claros e muitas pesquisas ainda serão necessárias. Existem vários mecanismos de eletropolimerização propostos até o momento, para os diversos monômeros conhecidos.

O método mais amplamente usado para a produção de filmes poliméricos intrinsecamente condutores é o da oxidação anódica (ou redução catódica) das espécies monoméricas. A eletrossíntese de polímeros possui duas vantagens muito particulares em relação à polimerização química (por exemplo, catálise ácida): os polímeros são formados num estado dopado⁶ e, como regra geral, possuem propriedades mecânicas favoráveis. Nas reações de polimerização induzidas eletroquimicamente, o eletrodo "dispara" cataliticamente o crescimento da cadeia polimérica e, conseqüentemente, o processo requer pouca energia elétrica.

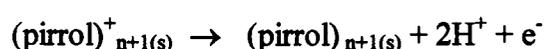
i - POLIMERIZAÇÃO DE PIRRÓIS

Diversos estudos [53-56] levam à conclusão de que, na oxidação anódica do pirrol, ocorre a transferência de um elétron do monômero pirrólico em direção ao eletrodo para formar uma espécie cátion radical que reage com um segundo anel pirrólico, conhecido como acoplamento radical-monômero. Esse produto intermediário transfere um segundo elétron e libera dois prótons para formar um dímero pirrólico:

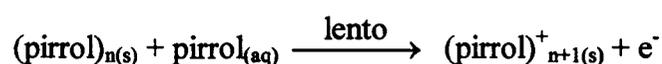


⁶ Num estado condutor.

A oxidação do biperol e a sua reação com uma terceira unidade pirrólica produz um trímero. O contínuo crescimento da cadeia polipirrólica ocorre passo a passo por sua oxidação e reação com unidades pirrólicas, para formar cátions radicais, seguida pela transferência rápida de um elétron e a perda de dois prótons.



O crescimento das espécies oligoméricas formadas via oxidação e reação com novas unidades pirrólicas conduz eventualmente à formação de cadeias polipirrólicas que ultrapassam os limites de solubilidade, originando uma supersaturação da interface eletrodo/solução e conseqüente precipitação desses monômeros, o que é na verdade a força motriz para a nucleação dos polipirróis sobre a superfície do eletrodo.



As séries de oxidações e deprotonações ocorrem a velocidades que excedem a de difusão das espécies reativas intermediárias para fora da superfície do eletrodo. O efeito líquido é que o polímero se forma diretamente sobre a superfície do eletrodo e não sobre o seio da solução eletrolítica. Um outro mecanismo de propagação da cadeia é proposto (Figura 8) e, nele, a iniciação da eletropolimerização ocorre por uma dimerização via acoplamento radical-radical, conhecido na terminologia química como mecanismo cascata de etapas ECCE (E = etapa de transferência eletrônica; C = etapa química). Devido à forte repulsão coulômbica entre os pequenos cátions radicais, alguns autores [1] têm questionado esse mecanismo, alegando que a dimerização direta de tais partículas por acoplamento radical-monômero (Figura 8) é a mais provável.

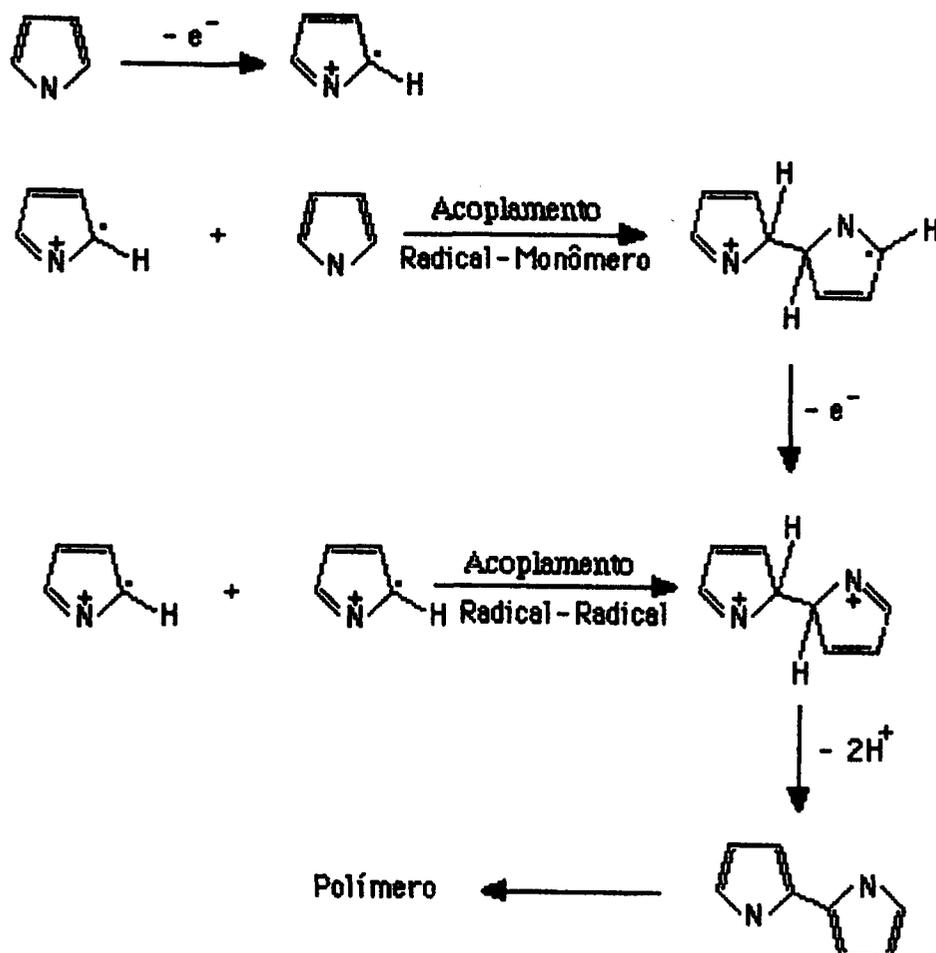


FIGURA 8: Possível mecanismo de polimerização para pirróis, mostrando duas rotas alternativas de acoplamentos radical-radical e radical-monômero.

Todavia, o mecanismo via radical-monômero é insuficiente para caracterizar o processo de continuidade de propagação da cadeia, visto que o crescimento do filme somente é observado experimentalmente quando a oxidação do monômero ocorre paralelamente à oxidação do filme. Como o potencial necessário para a oxidação monomérica ($E_{pol} \sim 1.44V$ vs. ENH) é significativamente maior do que o carregamento do polímero recém-formado ($E_{1/2} \sim 0.04$ vs. ENH), os dois processos, de formação do filme e a sua oxidação, ocorrem simultaneamente.

Assim, por causa da oxidação do filme polipirrólico, a continuidade do processo de polimerização passa a ocorrer com mais eficiência e diversas camadas do polímero são formadas.

Experimentos de eletropolimerização com vários monômeros pirrólicos substituídos mostraram que somente os derivados α -substituídos não sofrem polimerização, [57] de onde se pode concluir que a eletropolimerização do pirrol ocorre por intermediário catiônico, cujas unidades monoméricas são ligadas pelas posições α - α' . Como nesse processo são eliminados prótons da posição α , esse tipo de polimerização é classificado como reação de condensação.

As dificuldades de se caracterizar inequivocamente as reações de eletropolimerização do pirrol advêm do fato de que as reações ocorrem a velocidades muito rápidas, o que torna a cinética do processo impossível de ser analisada dentro das escalas de tempo disponíveis nas técnicas eletroquímicas.

ii - POLIMERIZAÇÃO DE VINÍLICOS

O uso de complexos metálicos que contêm substituintes vinílicos como monômeros, oferece uma possibilidade para a preparação de filmes poliméricos com metalação completa dos sítios do ligante e um ambiente de coordenação bem definido para o metal, uma vez que o monômero de complexo metálico se assemelha a um filme polimérico eletroativo.

A preparação de eletrodos modificados por filmes redox via eletropolimerização redutiva de complexos metálicos que contêm ligantes do tipo 4-metil-4'-vinil-2,2'-bipiridina ou 4-vinilpiridina, tem sido objeto de muito interesse [34,35,58-63]. Embora tenha havido muita especulação, a estrutura e mecanismo de formação para esses polímeros tem permanecido experimentalmente indeterminada [63] e ainda não foi possível se estabelecer um mecanismo genérico. Entretanto, estudos de espectroscopia de massa para o poli-Fe(vbpy)₃²⁺ demetalado e polimerizado eletroquimicamente, sugerem que esses polímeros contêm cadeia normal, do tipo

polivinil. Outras investigações levaram Murray e colaboradores a propor um acoplamento par-radical “cauda-cauda” [35] para o processo de formação destes polímeros.

Até o presente, a quase totalidade dos estudos tem sido centrada em complexos do tipo $[M(vbpy)_3]^{2+}$ e $[M(bpy)_2(vpy)_2]^{2+}$, sendo interessante revisar brevemente os resultados obtidos. Como foi mencionado anteriormente, Murray e colaboradores [34] foram os primeiros a preparar eletrodos modificados empregando monômeros derivados de complexos metálicos com ligantes substituídos por grupos vinílicos. Entre outros, os complexos $[Ru(bpy)_2(vpy)_2]^{2+}$ e $[Ru(vbpy)_3]^{2+}$ puderam ser eletropolimerizados redutivamente. Os resultados são coerentes com a literatura, uma vez que a polimerização da vinilpiridina pode ser iniciada anionicamente [64], sendo razoável supor que a redução eletroquímica desses complexos possa iniciar a polimerização. De fato, os resultados experimentais foram consistentes com uma redução centrada no ligante e a polimerização anionica da vpy. Além disso, eles observaram que o mecanismo de polimerização eletroquímica tem um caráter de propagação de cadeia.

Tem sido difícil obter informações quantitativas acerca da eficiência da polimerização. Por exemplo, a carga consumida num eletrodo de Pt mantido a $-1,3$ V numa solução de $[Ru(bpy)_2(vpy)_2]^{2+}$ foi determinada e, subseqüentemente, a taxa de recobrimento calculada, com somente 5-10% da carga catódica originalmente passada através do eletrodo [34]. Num mecanismo de propagação de cadeia eficiente, a taxa de recobrimento esperada deveria ser bem maior. Entretanto, a situação é bastante complexa e a reação de polimerização é acoplada a taxa de transferência de massa do monômero para o eletrodo e do monômero reduzido de volta para o seio da solução, da comproporção do (dois elétrons) monômero reduzido com o monômero neutro na camada de difusão e, finalmente, da eventual oxidação do filme⁷ que termina a polimerização.

⁷ A oxidação pode se dar pela troca de elétrons com o monômero ou presença de impurezas, como por exemplo, traços de dióxigênio.

Meyer e Murray [34] propuseram dois modelos para os filmes formados, conforme pode ser observado nas Figuras 9 e 10. O primeiro pressupõe um acoplamento linear dos grupos vinílicos, causando um espiralamento da cadeia, ocasionado por impedimento estérico ou espacial. O segundo corresponde a uma ponte dimérica entre os grupos vinil, formando um polímero do tipo *cross-linked*.

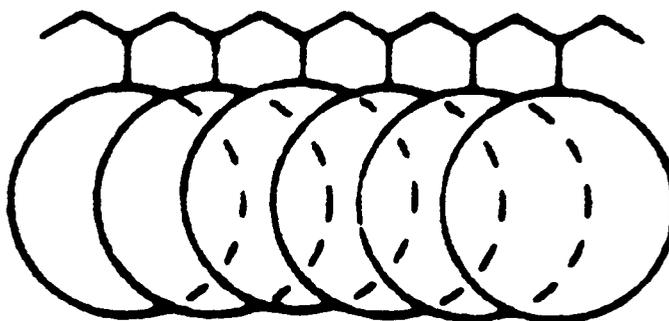


FIGURA 9: Representação esquemática para o poli-[Ru(vbpy)₃]²⁺, considerando uma cadeia linear, de acordo com a referência [34].

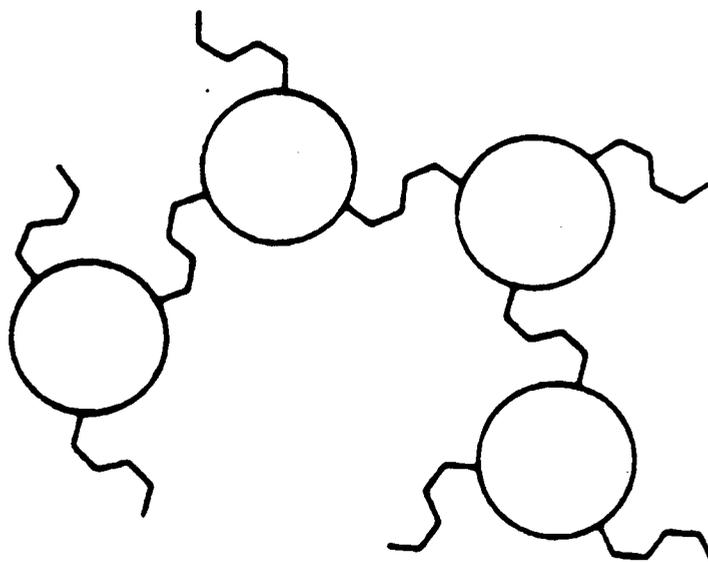


FIGURA 10: Representação esquemática para o poli-[Ru(vbpy)₃]²⁺, considerando uma cadeia do tipo *cross-linked*, de acordo com a referência [34].

Existem relatos na literatura [65] acerca de processos de polimerização que envolvem um ataque direto do grupo vinila ao sistema aromático de anéis do tipo 1,10-fenantrolina em complexos do tipo [Ru(phen)₂(vbpy)]²⁺. Contudo, o tipo de mecanismo não será abordado neste trabalho.

1.6 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Os filmes poliméricos condutores apresentam ampla faixa de aplicações, indo desde a indústria química, eletroquímica, bioquímica, de sensores, eletrônica, de plásticos, elétrica, até a engenharia mecânica, a agricultura, a construção civil e a indústria automobilística. Na indústria química, visualiza-se a inclusão de partículas metálicas nos polímeros para atuarem como catalisadores. A inclusão de partículas metálicas ou óxidos tem sido descrita e empregada

na redução catalítica, bem como na oxidação, por exemplo, dos álcoois. A imobilização de heteropoliânions ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) [66] em cadeias poliméricas tem sido empregada em processos catalíticos. Compostos de Ru^{4+} podem ser imobilizados sobre a superfície de eletrodos para oxidar compostos orgânicos pelo do par redox $\text{Ru}^{4+/2+}$. Meyer e Samuels [67] demonstraram que a oxidação do isopropanol para acetona é possível com sistemas baseados no $[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}]^{2+}$, coordenado ao PVP. A Figura 11 apresenta oxidações bem sucedidas para o sistema catalítico descrito na referência [67].

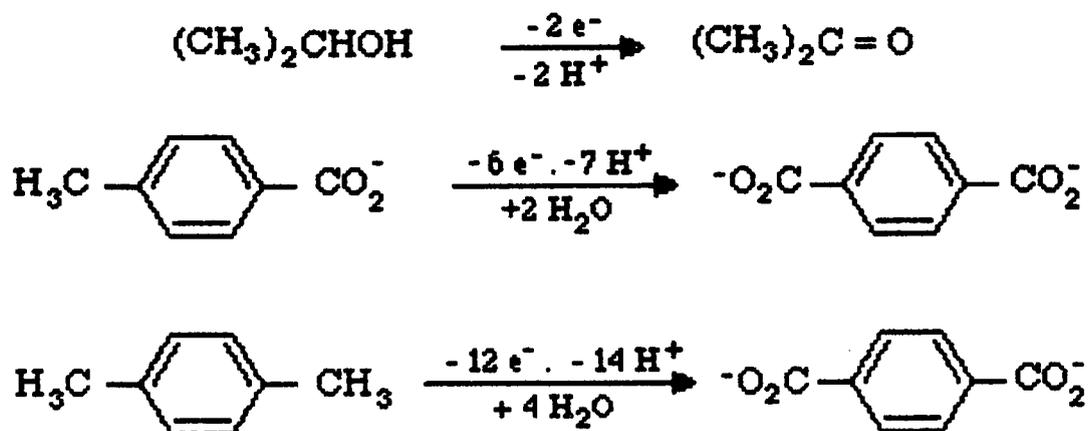


FIGURA 11: Esquema catalítico para o sistema indicado na referência [67].

Infelizmente, esses sistemas mostraram baixa estabilidade e a atividade redox é perdida após 30 ciclos [67].

Na eletroquímica, o emprego dos polímeros condutores como materiais ativos em baterias tem sido largamente testado e demonstrado, que polipirróis e seus derivados são materiais promissores para eletrodos, células eletroquímicas e baterias recarregáveis, porém, a capacidade elétrica e a potência das baterias não são suficientes quando se deseja utilizar tais dispositivos em equipamentos portáteis. O eletrocromismo tem sido investigado para o uso de mostradores (*displays*) e janelas inteligentes; lamentavelmente, são destruídos em poucos

minutos na presença de luz solar [66]. As propriedades fotocromáticas dos polipirróis e poli(N-metilpirróis) são utilizadas para a transferência e armazenamento de informações luminosas [68]. Os polipirróis têm sido empregados como fotoanodos em células fotoeletroquímicas [69]. Nesse caso, o polímero passa a ser matriz condutora, que imobilizará o catalisador para a oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio.

Na área bioquímica, pode-se imaginar o uso de sensores e de membranas inteligentes para o controle de medicamentos de ação prolongada. Materiais para implantes biocompatíveis poderão ser usados como marcapasso. Na área de sensores, é possível a imobilização de espécies adaptadas para a detecção de gases, cátions ou ânions em soluções. Na química bioanalítica, sensores com enzimas imobilizadas em polímeros condutores têm sido estudados e espera-se que o tipo de aplicação seja estendido à imobilização de anticorpos para vírus e drogas [2]. Polímeros condutores vêm sendo empregados em revestimentos (pinturas) para proteção de circuitos eletrônicos, que são extremamente sensíveis a cargas estáticas. Essa propriedade também tem sido explorada no recobrimento de funis para filtração de líquidos altamente inflamáveis e no recobrimento de minas eletrônicas [2].

É importante enaltecer a fantástica capacidade que certos filmes polipirrólicos possuem de mimetizar determinados processos biológicos. Podemos citar o sucesso de Ottero e colaboradores [70] no desenvolvimento de músculos artificiais baseados na condução de filmes polipirrólicos, conforme ilustrado na Figura 12. Já existem a nível comercial, sensores baseados em filmes polipirrólicos capazes de mimetizar o sentido do olfato. O princípio de funcionamento está baseado na variação de condutividade elétrica do filme em presença de substâncias específicas. Os sensores podem ser empregados na área de análise sensorial na indústria alimentícia, perfumaria e bebidas. O dispositivo é comercializado pela Neotronics [71].

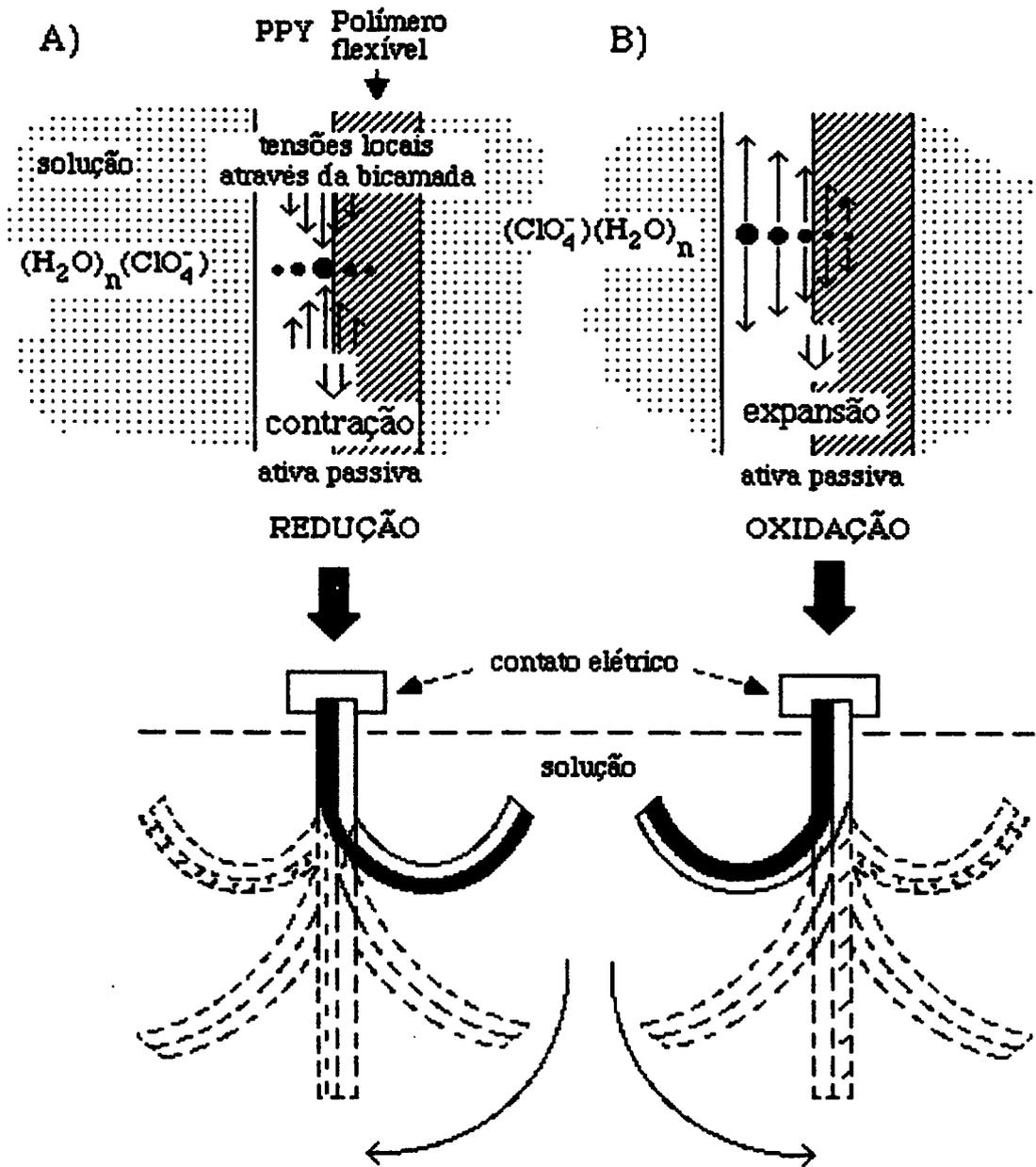


FIGURA 12: Representação esquemática demonstra a atuação do músculo artificial desenvolvido por Otero [70].

CAPÍTULO II

METODOLOGIA

2. OBJETIVOS E METODOLOGIA

2.1 PRIMEIRA ETAPA

A primeira etapa envolve a síntese e caracterização de duas classes de novos compostos de coordenação que contêm os ligantes pmp (pmp = 3-(pirrol-1-metil)piridina) e vpy (vpy = vinil-4-piridina). Foram sintetizados os seguintes complexos: *trans*-[RuCl₂(pmp)₄], *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] e o *cluster*^{8,9} [Cu₄I₄(pmp)₄].

Das principais justificativas para síntese desses monômeros, destacam-se:

I – Presença de quatro sítios potencialmente eletropolimerizáveis por molécula de complexo. Pickup [33] e Meyer [72] demonstram que o número de sítios eletropolimerizáveis influi dramaticamente na eficiência da eletrodeposição, aumentando a medida que cresce o número de sítios eletropolimerizáveis por unidade monomérica.

II – Um estudo anterior [73] demonstrou que a maioria desses complexos são bastante estáveis em solução e podem ser imobilizados em eletrodos na forma de filmes. Além do mais, as propriedades redox dos centros metálicos imobilizados não diferem significativamente das propriedades redox dos monômeros em solução.

III – Os complexos podem ser empregados na preparação de copolímeros. Recentemente, Franco e Bandeira [74] relataram a preparação de copolímeros do tipo poli-{pirrol/*trans*-[RuCl₂(pmp)₄]}. Na forma de copolímeros, é possível associar as propriedades redox do centro metálico, mantendo-se alta condutividade elétrica na matriz polimérica.

⁸ O termo *cluster* denota agregado octanuclear.

⁹ Embora o *cluster* tenha sido sintetizado e sua estrutura elucidada por técnica de difração de raios-X [42], não será descrito neste trabalho. A tentativa de imobilização em eletrodos não apresentou resultados satisfatórios. Todavia, recentemente iniciaram-se

IV - O *cluster* $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{pmp})_4]$ [42], cuja estrutura é mostrada na Figura 13, foi preparado em função de suas propriedades fotoquímicas, que são análogas as descritas por Ford [75,76] para o complexo $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{py})_4]$.

V – O complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]$ pode ser eletrodepositado redutivamente, ou seja, em regiões de potenciais mais negativos, ao contrário dos polímeros polipirrólicos, que são preparados eletrooxidativamente. Nesse caso, muitas vezes, o potencial de polimerização se encontra na região ativa, ou melhor, de dissolução do substrato, caso esse não seja inerte. Desse ponto de vista, o monômero se torna atraente para aplicações em revestimentos de proteção à corrosão. A possibilidade de imobilização de centros redox com atividade eletrocatalítica em substratos de baixo valor agregado, é muito mais vantajosa que em superfícies metálicas de platina, paládio e outros.

VI – Filmes redox que contêm centros metálicos de rutênio, podem apresentar atividade catalítica para diversas reações, bem como elevada seletividade à permeação de gases, íons e moléculas, além de eletrocromismo, extremamente atraente para aplicações práticas.

2.2 SEGUNDA ETAPA

A Segunda etapa consiste numa ampla investigação e caracterização das propriedades redox das unidades monoméricas em solução. Assim, é possível se estabelecer uma correlação entre o comportamento redox dos complexos em solução em comparação aos imobilizados na matriz polimérica. A caracterização eletroquímica foi realizada em diversos eletrodos inertes. Estas são as principais técnicas empregadas:

estudos de polimerização química e fotoquímica. Os resultados preliminares são promissores.

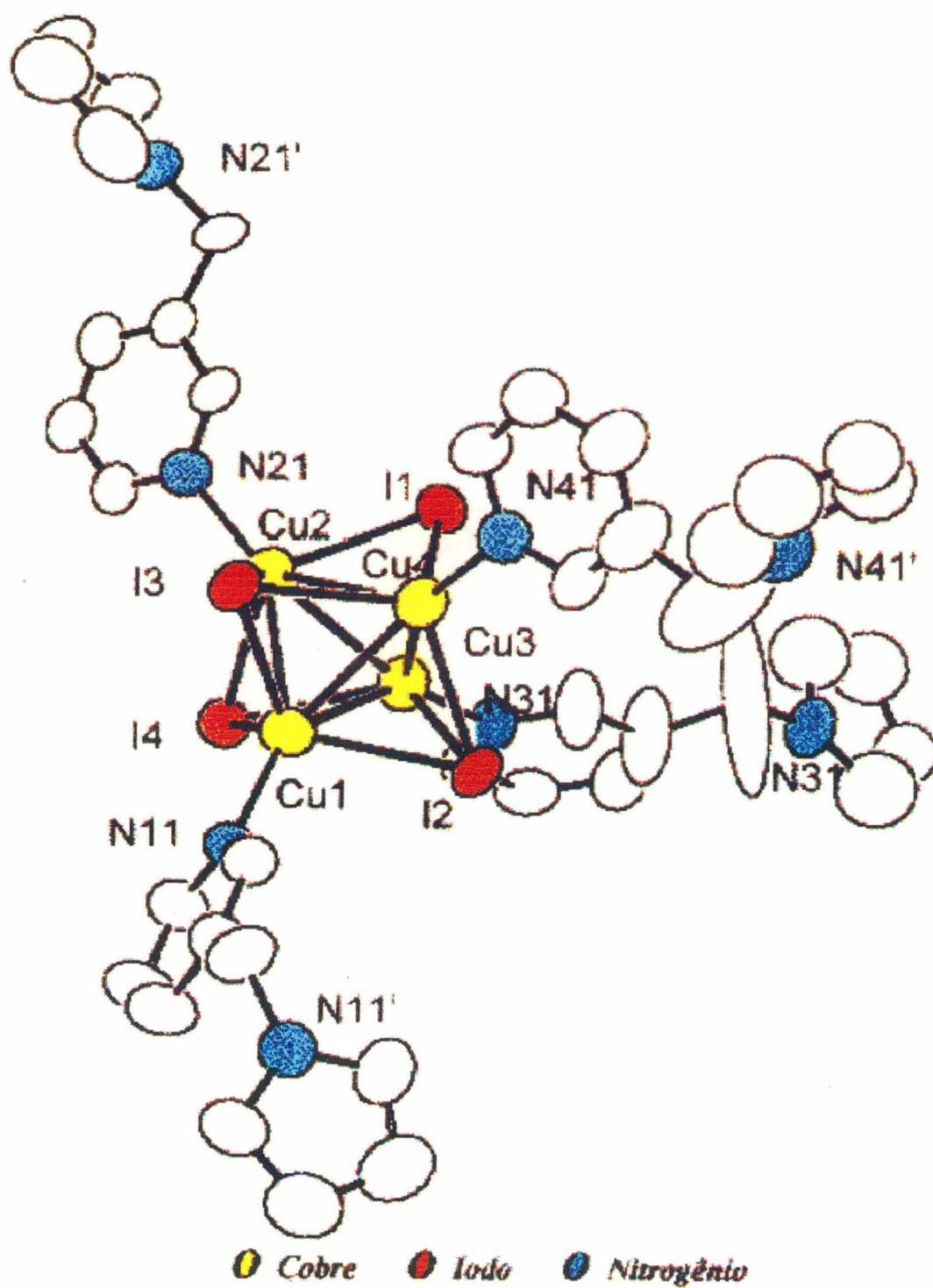


FIGURA 13: Estrutura resolvida por difração de raio-X para o *cluster* $[Cu_4I_4(pmp)]$, conforme a referência [42].

2.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A técnica de voltametria cíclica tem sido muito utilizada pelo amplo espectro de aplicações. Consiste basicamente numa varredura de potencial num intervalo bem definido, partindo-se de um potencial E_1 até um potencial E_2 e retornando ao potencial E_1 , ou outro valor qualquer. Pela análise do perfil corrente vs. potencial, é possível se obter informações tanto de natureza cinética, quanto termodinâmica, acerca de um processo redox. Além do mais, permite monitorar em tempo real a evolução no crescimento de um filme. É muito útil também na caracterização dos filmes. As principais variáveis envolvidas na técnica são: velocidade de varredura de potencial, intervalo de potencial e número de ciclos. A referência [77] traz revisão completa acerca dos princípios básicos da técnica.

2.2.2 DEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA

Na técnica de eletrodeposição potenciostática ou potencial controlado, como o próprio nome sugere, um potencial cc (ou *dc*) pré-estabelecido e constante é aplicado no eletrodo de trabalho durante certo intervalo de tempo. A principal diferença em relação à voltametria cíclica é que, nesse caso, o filme cresce continuamente, ou seja, não há interrupção na reação de polimerização. É utilizada na otimização do potencial de eletropolimerização em função do tempo de eletrodeposição. Também é possível determinar a influência do tempo de deposição em função do potencial aplicado. Um rígido controle na carga, consumida no processo de geração, possibilita boa reprodutibilidade dos filmes.

2.2.3 DEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA

A deposição galvanostática consiste em impor uma densidade de corrente i constante no eletrodo de trabalho. Via de regra, densidades de corrente elevadas, produzem filmes pouco

condutores e morfologicamente irregulares. Condições mais suaves, isto é, baixas densidades de corrente, produzem filmes de maior condutividade e morfologicamente mais uniformes. As espessuras dos filmes podem ser controladas, em ambos os casos, pelo ajuste do tempo e densidade de corrente empregados na deposição. O principal objetivo da técnica é determinar a influência da densidade de corrente e do tempo de eletrodeposição na condutividade e espessura do filme formado.

O emprego de diferentes técnicas para geração de filmes justifica-se com base nas profundas diferenças morfológicas observadas entre filmes pirrólicos gerados galvanostaticamente e potenciodinamicamente [5].

2.3 TERCEIRA ETAPA

A maioria das pesquisas envolvendo a preparação de eletrodos modificados por polímeros redox empregam substratos inertes¹⁰ como eletrodos de trabalho. Com as crescentes e promissoras perspectivas de emprego em larga escala para essa nova classe de materiais, surge a necessidade de substituir eletrodos convencionais (de elevado custo e difícil fabricação) por outros, de fácil construção e menor valor agregado. Embora os eletrodos inertes venham demonstrando desempenho superior em relação aos demais, pretende-se dar uma contribuição na área, demonstrando a viabilidade de preparação de eletrodos modificados por filmes redox de poli-*trans*-[RuCl₂(vpy)₄] em substratos convencionais. Pelo fato de poder ser depositado eletrorredutivamente, o monômero *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] foi selecionado.

Dois fatores foram ponderados na seleção das ligas: (a) uso de liga disponível comercialmente e de baixo custo; (b) uso de liga para atender as necessidades intrínsecas aos procedimentos eletroquímicos. O segundo critério foi preferido em detrimento ao primeiro.

¹⁰ Eletrodos inertes de Pt, Pd, Au, Ag entre outros.

Assim, apesar do custo de fabricação de ligas Fe+5%Ni e Fe+10%Ni ser relativamente alto, a possibilidade de emprego em substituição a metais nobres, como paládio, platina, ouro, as tornam atraentes. Níquel foi escolhido como elemento de liga, pois, dentre os metais do grupo platínico, é o que apresenta menor custo, porém com propriedades químicas semelhantes aos demais. Além do mais, é bastante empregado em sistemas catalíticos, principalmente em reações de hidrogenação. Tanto o Ni, quanto o Pd, apresentam elevada afinidade com sistemas insaturados e polinsaturados. A afinidade é interessante para estudos com os complexos de vinil-4-piridina, pois uma das etapas de eletropolimerização consiste na adsorção do monômero na superfície do eletrodo.

Técnicas de metalurgia do pó foram empregadas por possibilitar um rígido controle microestrutural das ligas. As condições de sinterização usadas não são comumente empregadas em processos industriais¹¹. Essas condições foram estabelecidas, visando à obtenção de uma liga com a maior homogeneidade possível, bem com uma redução da porosidade, o que corresponde a uma liga com densidade próxima da teórica (cerca de 7,5 g.cm⁻³). Porosidade excessiva acarreta diferença significativa entre a área real do substrato e a área medida geometricamente. Em decorrência, discrepâncias consideráveis poderiam ocorrer na determinação de parâmetros que envolvam a variável área do eletrodo, como por exemplo, taxa de recobrimento aparente¹².

2.4 QUARTA ETAPA

A última etapa consiste em caracterizar fisicamente por microscopia eletrônica de varredura, os filmes formados. Mais especificamente, com relação à morfologia e espessura de camada.

¹¹ *Tempos longos e temperaturas elevadas são economicamente inviáveis a nível comercial, entretanto, admissíveis neste caso.*

Adicionalmente, empregando técnicas eletroquímicas, avaliar o desempenho dos filmes para uso em revestimentos anticorrosivos. Eletrodos sinterizados de Fe+5%Ni e Fe+10%Ni modificados por poli-*trans*-[RuCl₂(vpy)₄], tiveram sua resistência à corrosão investigada em comparação a eletrodos não recobertos.

¹² A definição e o cálculo desse parâmetro será apresentado mais adiante.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ASPECTOS GERAIS

Esse trabalho, pela própria natureza, envolveu a realização de inúmeros procedimentos experimentais, desde a síntese, purificação e caracterização de compostos de coordenação que contêm ligantes potencialmente eletropolimerizáveis, até a preparação de eletrodos sinterizados de Fe+5%Ni e Fe+10%Ni, confecção de célula eletroquímica versátil para deposições potenciostáticas e galvanostáticas, além da preparação de eletrodos modificados por filmes poliméricos redox. Ainda mais, efetuou-se a caracterização físico-química desses filmes empregando técnicas eletroquímicas e microscopia eletrônica de varredura. Assim, descrição completa e detalhada de todo o aparato experimental utilizado tornaria o capítulo longo e de leitura enfadonha. Desse modo, optou-se por uma descrição sucinta. Detalhes e especificidades pertinentes a um experimento em particular serão reportadas concomitante aos resultados. Referências bibliográficas também são indicadas, caso o aparato já tenha sido descrito previamente na literatura.

3.2 REAGENTES

Todos os reagentes e solventes empregados nas sínteses foram de grau analítico e obtidos de diversas fontes comerciais. Os ligantes 4-vinilpiridina e 3-(pirrol-1-metil)piridina foram obtidos da Aldrich. O cloreto de rutênio trihidratado, da Johnson-Matthey. Os solventes orgânicos de diversas fontes, como por exemplo, Grupo Química, Carlo Erba, Merck e Vetec.

Para medidas de espectroscopia eletrônica, os solventes foram de grau espectroscópico, utilizados sem purificação prévia. Em experimentos eletroquímicos e espectroeletroquímicos, os solventes utilizados foram de grau cromatográfico e, quando necessário, purificados de acordo com métodos de literatura [78]. Os eletrólitos suportes empregados nas eletrodeposições e caracterizações eletroquímicas de filmes não sofreram purificações prévias. Entretanto, foram

mantidos em dessecador por 24 horas antes de serem utilizados, sendo os principais, o perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) e o hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (HTBA).

As sínteses dos complexos foram realizadas em atmosfera inerte de argônio comercial (White-Martins). Medidas eletroquímicas e espectroeletroquímicas foram conduzidas em atmosfera inerte de argônio ultra-puro, também da White-Martins.

3.3 SÍNTESES

Sínteses de compostos de coordenação consistem basicamente de três etapas: a primeira se refere à reação de formação do complexo propriamente dito; a segunda diz respeito ao isolamento do composto e, finalmente, a terceira etapa consiste na sua purificação. Enquanto as duas primeiras etapas são particulares de cada complexo, a terceira é mais genérica e envolve normalmente propriedades de solubilidade. Complexos desse tipo (neutros), geralmente são insolúveis em solventes polares, tais como acetonitrila e água, sendo solúveis em éter etílico e demais solventes de baixa polaridade. Uma das condições básicas a toda síntese de complexos é que todos os reagentes sejam solúveis no meio reacional e suportem as condições do mesmo (pH, temperatura, solvente, entre outras) sem sofrerem degradação.

Sínteses envolvendo o ligante 3-(pirrol-1-metil)piridina foram primeiramente efetuadas pela simples adição do ligante à solução de azul de rutênio, o que resultou num produto verde, insolúvel em praticamente todos os solventes. Apesar de sua estrutura não ter sido investigada, estudos preliminares apresentaram indícios de polimerização cruzada, mais conhecida por *cross-linking*, pelo fato de ser ácida a solução de azul de rutênio e o anel pirrólico ser muito suscetível ao ataque nas posições α e α' do anel.

Quando conduzida em meio básico (pH \sim 10,0), a síntese apresenta intensa formação de *black-tar* e baixo rendimento, além da dificuldade no isolamento do produto, que foi

detectado por cromatografia em camada fina e espectroscopia eletrônica de UV-vis. Finalmente, a síntese apresentou resultados favoráveis pela adição de 50 mg de hidroquinona ao meio reacional, atuando como inibidor de polimerização. Outros cuidados no processo sintético envolvem a proteção do meio reacional da luz, uma vez que o pirrol é extremamente fotossensível. Cuidados semelhantes devem ser tomados na síntese utilizando o ligante 4-vinilpiridina, pelas mesmas razões expostas acima.

3.3.1 AZUL DE RUTÊNIO

As soluções de azul de rutênio, do inglês, *ruthenium blue*, foram preparadas de modo análogo ao descrito na literatura [16]. O procedimento será novamente descrito, uma vez que esse precursor é o ponto de partida para a síntese das unidades monoméricas empregadas neste trabalho.

Soluções de azul de rutênio foram preparadas a partir da dissolução de 260 mg (1,0 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 7,5 cm³ de etanol e 5,0 cm³ de água. A solução foi refluxada suavemente e sob agitação constante em atmosfera inerte de argônio por aproximadamente 4 horas. Inicialmente a solução apresenta cor amarela, tornando-se verde após algum tempo. O surgimento de coloração azul intensa é indicativo do término da reação. Outro bom indicio de que a reação foi processada é a formação de um espelho nas paredes do balão, em virtude da deposição de *clusters* e óxidos de rutênio. A solução apresenta pH ácido (em torno de 1,0 a 2,0) e torna-se insolúvel à medida que o pH é elevado acima de 7,0. É importante observar esse detalhe, pois é necessário que o ligante utilizado não seja afetado pela excessiva acidez do meio reacional. A solução deve ser usada logo após o preparo, contudo pode ser conservada sob refrigeração sob atmosfera de argônio por várias horas. As sínteses, realizadas neste trabalho, empregaram sempre soluções recém-preparadas.

Uma provável estrutura para o azul de rutênio pode ser vista na Figura 14.

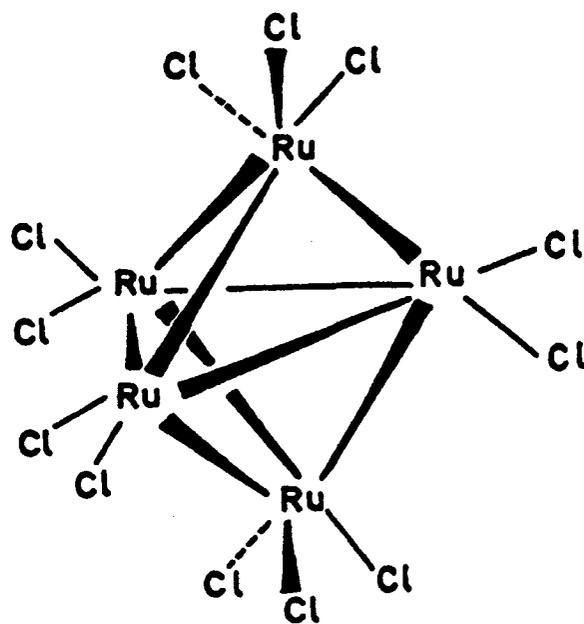


FIGURA 14: Estrutura provável para o azul de rutênio, conforme referência [10].

3.3.2 *trans*-DICLORO TETRAQUIS 3-(PIRROL-1-METIL)PIRIDINA RUTÊNIO (II)

O precursor para a síntese do *trans*-[RuCl₂(pmp)₄], o azul de rutênio, foi preparado conforme descrito no item 3.3.1. Uma solução de azul de rutênio foi preparada a partir de 260 mg (1,0 mmol) de RuCl₃·3H₂O, que foi filtrada para remover traços de óxidos e *clusters* de rutênio. À solução foram adicionados 1300 mg (8,0 mmoles) do ligante 3-(pirrol-1-metil)piridina em etanol absoluto e 100 mg de hidroquinona. O meio reacional foi mantido em refluxo suave durante 40 minutos sob atmosfera inerte de argônio e protegido da luz. Para tempos de refluxo mais longos, observou-se menor rendimento, que se deve a provável oxidação ou degradação do ligante. A solução final foi mantida por uma noite sob refrigeração e então, filtrada sob vácuo. O sólido foi lavado com água ultrapura (Milipore milli-Q) para remover traços de hidroquinona, depois por copiosa lavagem com mistura de etanol/acetonitrila 1:1 até o desaparecimento da cor verde do filtrado. O produto foi então seco com cinco lavagens de 20 ml de éter etílico e recristalizado em tolueno/diclorometano, rendendo um

sólido microcristalino. O progresso da reação foi monitorado, empregando-se a técnica de cromatografia de camada fina (CCF) com diclorometano ou acetona como eluente. Uma nítida separação entre o produto ($R_f \approx 1,0$) e as impurezas (verde) pode ser observada. A reação também foi monitorada por espectroscopia eletrônica de UV-visível, com o aparecimento de banda intensa em 404 nm ($\epsilon = 27000$). O rendimento de 52,5% foi estimado com base na massa de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de partida, com média de cinco sínteses. Os resultados da análise elementar de CHN para o complexo $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Ru}$ estão em boa concordância com a composição teórica esperada e revelam os seguintes resultados: Teórico (%): C, 59,70; H, 5,01; N, 13,92. Experimental (%): C, 59,93; H, 5,00; N, 13,87. O resultado da integração relativa dos picos de RMN ^1H indicam a presença de 40 prótons. RMN ^1H em CDCl_3 δ ppm vs. TMS: 4,90 (-CH₂, d, 8 H); 6,10 (s, 8 H); 7,10 (d, 4 H); 7,30 (d, 4 H); 8,50 (m, 8 H). A análise qualitativa dos microcristais com microsonda de energia dispersiva de raio-X (EDAX) revelou a presença de Ru e Cl. A presença de carbono e nitrogênio também foi detectada.

3.3.3 *trans*-DICLORO TETRAQUIS 4-VINILPIRIDINA RUTÊNIO (II)

Uma solução de azul de rutênio foi preparada a partir de 260 mg (1,0 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que foi filtrada para remoção de resíduos de *clusters* e óxidos de rutênio. Ao sistema, que foi mantido sempre em atmosfera inerte de argônio e ao abrigo da luz, foram adicionados 1,0 ml (9,5 mmoles) de 4-vinilpiridina e 100 mg de hidroquinona previamente dissolvida em etanol absoluto. O sistema foi mantido sob refluxo, ao abrigo da luz e em atmosfera inerte de argônio sob agitação constante por aproximadamente 40 minutos. O volume da solução foi reduzido à metade em evaporador rotativo, seguindo-se extração com clorofórmio. A fase orgânica foi lavada 5 vezes com água destilada em funil de separação (recoberto externamente com papel alumínio) para remoção do excesso de ligante,

hidroquinona e subprodutos. A fase orgânica foi evaporada até a secura e o produto final, coletado na forma de um sólido amorfo, de cor vermelha, solúvel em clorofórmio e diclorometano. O progresso da reação foi monitorado por CCF usando diclorometano como eluente. Ocorre nítida separação ($R_f \cong 1$) entre o produto (vermelho) e as impurezas (verde). Monitoramento por espectroscopia de UV-visível. revela o surgimento de banda intensa em 446 nm. A reação apresentou rendimento médio superior a 63,50%, calculado com base na massa de cloreto de rutênio de partida, sendo este valor, média de diversas sínteses. Os resultados de análise elementar de CHN para $C_{28}H_{28}N_4Cl_2Ru$ são compatíveis com a fórmula proposta e revelam os seguintes resultados: Teórico (%): C, 56,75; H, 4,76; N, 9,45. Experimental (%): C, 56,74; H, 4,92; N, 9,45.

3.4 INSTRUMENTAÇÃO

Neste item serão apresentadas as principais características dos equipamentos empregados. Entretanto, os fundamentos teóricos relativos às técnicas utilizadas não serão abordadas, uma vez que existe ampla literatura disponível que aborda o assunto.

3.4.1 ANÁLISE ELEMENTAR

O grau de pureza das unidades monoméricas após cada síntese foi confirmado por medidas de análise elementar de CHN em um Analisador Elementar da Perkin-Elmer, modelo 2400.

3.4.2 MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

Os espectros vibracionais foram obtidos em pastilhas de KBr em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 1GPC FT-IR. Os espectros eletrônicos foram registrados num espectrofotômetro HP, modelo HP8452 em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

Espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram registrados num equipamento da Bruker AC200F. As amostras foram previamente dissolvidas em solvente deuterado apropriado (CDCl_3), contendo TMS como referência.

3.4.3 ESPECTROSCOPIA ELETROQUÍMICA

A caracterização espectroeletroquímica das unidades monoméricas e filmes foram efetuadas empregando sistema descrito anteriormente na literatura por Franco e Marques [79]. O sistema é constituído de dois módulos, a saber: (a) Um módulo formado por um eletrodo de camada delgada, constituído de vidro revestido por óxido de índio dopado por estanho e minitela de ouro, podendo ser facilmente desmontável para limpeza e permitindo contato elétrico externo firme e seguro com o potenciostato; (b) outro módulo formado por uma célula eletroquímica de formato monobloco, com encaixe simples na base do porta-cubetas de um espectrofotômetro, que também serve de suporte para o eletrodo de camada delgada ópticamente transparente. O sistema desenvolvido foi adaptado ao porta-cubetas de um espectrofotômetro da Hewlett Packard, modelo HP8452A.

As lâminas de vidro condutor foram lavadas previamente por imersão durante 24 horas em solução detergente Merck (5%) seguida de aplicação de ultra-som por 5 minutos e então lavadas com água ultrapura (Millipore) e secadas sob corrente de ar quente. Após o tratamento as lâminas foram manuseadas com luvas cirúrgicas.

A minitela de ouro (500 linhas por polegada) foi adquirida da Buckbee Mears Co., St. Paul, Min, USA. O vidro condutor possui uma das faces revestidas com óxido de índio dopado

com estanho, tendo sido adquirido da Donely Corp. As medidas espectrofotométricas foram feitas em um espectrofotômetro HP8452A. Os potenciais foram gerados por intermédio de um bipotenciostato da Pine Instrument Company, modelo RDE4. Como eletrodo de referência, utilizou-se Ag/AgNO₃. Como eletrodo auxiliar, uma placa de platina e como eletrólito suporte, HTBA (0,10 mol.dm⁻³).

3.4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, embora poderosa na investigação de fenômenos eletroquímicos, tem sido pouco difundida nos meios acadêmicos. Assim, antes de iniciar a descrição dos procedimentos experimentais adotados, convém fazer uma rápida revisão acerca dos princípios básicos da técnica.

i - GENERALIDADES

A impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. Ele nada mais é do que uma combinação de reatâncias, ou seja, uma combinação de elementos passivos de um circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância. Se um sinal de potencial alternado for aplicado a um circuito, a corrente resultante pode ser determinada lançando-se mão da lei de Ohm ($V = R.i$) pela substituição da resistência R pela reatância X de cada elemento passivo em questão. Essas reatâncias podem ser expressas da seguinte forma:

$$X_R = R$$

$$X_C = 1/j.\omega.C$$

$$X_L = j.\omega.L$$

Onde:

X_R = reatância resistiva (resistência);

X_C = reatância capacitiva (capacitância);

X_L = reatância indutiva (indutância);

ω = frequência angular ($\omega = 2\pi f$);

R = resistência;

C = capacitância; e

$j = \sqrt{-1}$ (número complexo).

Essa notação torna possível representar qualquer reatância, ou a impedância Z de uma combinação de reatâncias, como um vetor em plano real-imaginário, como pode-se ver no diagrama de Argand da Figura 15, conforme referência [80].

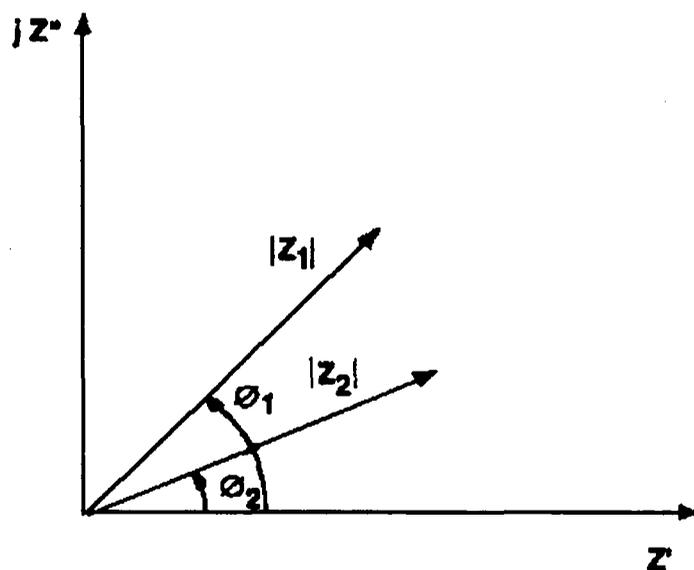


FIGURA 15: Diagrama de Argand para representação dos vetores de impedância Z_1 e Z_2 , de acordo com a referência [80].

O estudo da interface de eletrodos pela análise da impedância eletroquímica utilizando-se estímulos alternados, tem sido objeto de consideráveis pesquisas nas últimas três décadas. Embora o seu conhecimento venha de longas datas na eletroquímica básica, apenas recentemente tem-se intensificado seu uso e estudo na investigação de processos envolvendo polímeros redox.

ii -PRINCÍPIO DA TÉCNICA

Na técnica de impedância eletroquímica ou impedância ca como também é chamada, aplica-se um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) a um eletrodo. Após, compara-se a “perturbação”¹³ inicial (aplicada) com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Isso pode ser feito ou nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência, respectivamente. É importante salientar que a perturbação inicial é uma perturbação de potencial (ΔE), do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema (estado com corrente I e potencial E definidos) e a resposta do eletrodo é uma corrente (ΔI), também senoidal, porém com uma diferença de fase ϕ em relação ao sinal aplicado. Portanto, a impedância, que se representa por Z , mede a relação entre ΔE e ΔI .

¹³ O termo *perturbação* vem entre aspas porque na verdade não há perturbação do sistema sob medida, uma vez que os sinais aplicados são de pequena amplitude.

iii - CIRCUITO EQUIVALENTE

A fim de apreciar a variação da impedância da célula eletroquímica com a frequência (ω), é conveniente considerar um circuito equivalente hipotético, ou seja, uma combinação de elementos de circuito elétrico que se comporte de uma maneira similar ao eletrodo modificado.

Um circuito equivalente bastante utilizado é o de Randles (Figura 16), pela larga aplicação em muitos sistemas eletroquímicos. Nele, R_{Ω} representa a resistência da solução e do filme, que também é conhecido como a resistência ôhmica do eletrólito entre o ponto sensitivo de potencial do eletrodo de referência e a interface eletrodo/eletrólito. R_t representa a resistência de transferência de carga, e é uma medida da transferência de cargas elétricas através da superfície do eletrodo. C_{dl} é a capacitância da dupla camada, resultante de íons e moléculas de solvente adsorvidos na superfície do eletrodo.

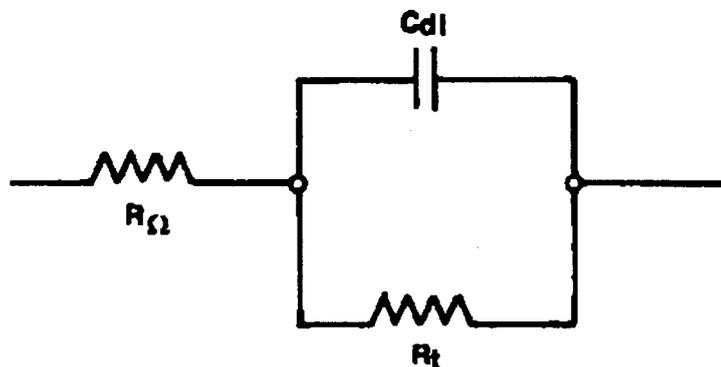


FIGURA 16: Circuito equivalente simples do tipo Randles .

iv - DIAGRAMA DE NYQUIST

O diagrama de Nyquist é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância de corrente alternada, sendo uma extensão do diagrama de Argand, utilizando a frequência como variável. Consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular

[80]. Ele, na verdade, é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abcissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância são então representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência em geral, no intervalo de 100 kHz a 10 mHz, gerando configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante. A Figura 17 mostra um diagrama de Nyquist típico, acompanhado de seu circuito equivalente.

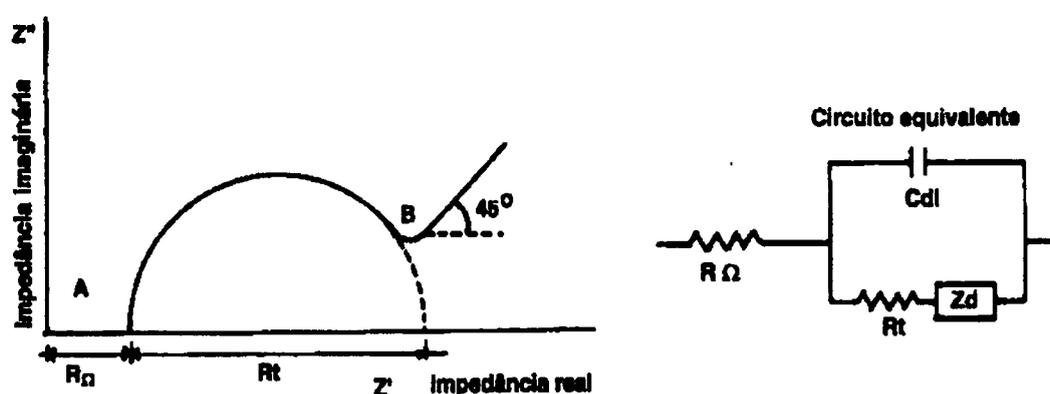


FIGURA 17: Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional.

v - MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram efetuadas com auxílio de um Analisador de Resposta de Frequência (ARF) da SOLARTRON, interfaceado a um Potenciostato/Galvanostato M273A da EG&G PARC. A aquisição dos dados foi conduzida empregando-se o *software* M388, também da EG&G PARC.

Filmes de poli{*trans*-[RuCl₂(vpy)₄]} foram gerados potenciostaticamente a -2,75 V em eletrodos de Pt e Pd. A carga foi monitorada durante a eletropolimerização. A deposição foi interrompida em 100 mC. O objetivo desse procedimento é assegurar a reprodutibilidade dos

filmes formados. Após deposição, cada eletrodo foi lavado com solvente/eletrólito e então, transferido para uma célula contendo butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. Voltamogramas cíclicos foram registrados antes e após cada medida de impedância, afim de se detectar qualquer variação na resposta voltamétrica do filme. A amplitude do sinal ca aplicado foi de 10 mV.

3.4.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Técnicas eletroquímicas foram exaustivamente utilizadas na investigação das propriedades redox das unidades monoméricas em solução, bem como na eletrodeposição de filmes e caracterização dos respectivos eletrodos modificados. Dentre as principais técnicas empregadas, destacam-se a voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial, e coulometria de potencial controlado. Medidas foram realizadas num Potenciostato/Galvanostato da Princeton Applied Research (PARC), modelo 273A, interfaceado a um microcomputador PC 586, via cartão de interface GPIB da National Instruments Co. A aquisição dos dados foi efetuada com o auxílio do algoritmo computacional *Analysis M270*, versão 4.0, também da EG&G PAR. Distorções oriundas da resistência não-compensada¹⁴ (R_u) da solução foram atenuadas empregando-se capilar de Lugin, bem como o compensador automático existente no Potenciostato/Galvanostato. O nível de compensação foi estimado pelo *software* disponível no *Analysis M270* ou, então, por técnica de Espectròscopia de Impedância Eletroquímica. Os valores de R_u variaram consideravelmente em função da composição do sistema (tipo de solvente e eletrólito, concentração), geometria da célula e eletrodos. Os valores de R_u , obtidos por EIE e *software Analysis M270* foram compatíveis. O sistema de célula será descrito no item 3.4.6. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas a temperatura ambiente.

¹⁴ Distorções de queda ôhmica (R_u) são causadas pela resistência ôhmica existente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, podendo levar a interpretações errôneas na análise dos resultados.

Um bipotenciostato/bigalvanostato da PINE Instrument Company, modelo RDE4, foi empregado em deposições potenciostáticas e galvanostáticas. A corrente e o potencial foram monitorados com auxílio de voltímetro e amperímetro conectados diretamente ao circuito.

Ensaio de E_{corr} vs. Tempo e Polarização Potenciodinâmica para eletrodos Fe+5%Ni e Fe+10%Ni revestidos com poli{*trans*-[RuCl₂(vpy)₄]}, bem como os não recobertos, foram conduzidos com o auxílio de um Potenciostato/Galvanostato da Princeton Applied Research (PARC), modelo 273A, interfaceado a um microcomputador PC 586, via cartão de interface GPIB da National Instruments Co. A aquisição de dados utilizou o algoritmo computacional "Corrosion Analysis Software, Model 352", versão 1.0, também da EG&G PAR.

Os ensaios de E_{corr} vs. Tempo foram realizados durante 30 minutos afim de estabilizar a interface substrato-filme-solução. Ensaio potenciodinâmico foram conduzidos a uma velocidade de variação de potencial de 0,8 mV.s⁻¹. Soluções de HCl 0,2 mol.dm⁻³ foram utilizadas como meio eletrolítico.

3.4.6 SISTEMA DE CÉLULA

O *design* da célula eletroquímica empregada na preparação de eletrodos modificados por polímeros redox, tem demonstrado ser peça chave na obtenção de filmes poliméricos com propriedades adequadas. As células eletroquímicas disponíveis comercialmente não apresentam versatilidade necessária para trabalhos de pesquisa, uma vez que apresentam volume interno elevado acarretando gasto considerável de solventes, eletrólitos e monômeros e dificilmente é possível utilizar eletrodos de trabalho de diferentes geometrias (formas) e tamanhos. Além do mais, os materiais usados na sua construção nem sempre permitem seu emprego em deposições em meio aquoso ou orgânico, ou seja, não apresentam resistência a ataque químico. Neste trabalho, empregaram-se dois tipos de células. A primeira, tipo microcélula, da EG&G PAR, com volume interno de 25 ml, para caracterização de espécies eletroativas e deposições em

eletrodos inertes de platina, paládio, carbono vítreo, disponíveis comercialmente. O sistema consiste de três eletrodos a saber: o eletrodo de trabalho, inerte (Pt, Pd, C vítreo), com área geométrica de $0,115 \text{ cm}^2$; o eletrodo auxiliar, que consistiu de um fio de platina e, finalmente, o eletrodo de referência, um fio de prata imerso em solução $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ de nitrato de prata em acetonitrila, isolado por uma membrana de *Vycor*[®].

Para deposições em substratos sinterizados, foi construída uma célula eletroquímica, de volume interno reduzido empregando materiais inertes, possibilitando deposições potencioestáticas e galvanostáticas em meio orgânico e aquoso, facilmente adaptável a eletrodos de diferentes geometrias. Com essa célula, é possível utilizar eletrodos cilíndricos ou placas metálicas.

A Figura 18 representa a perspectiva isométrica explodida da célula desenvolvida em nosso laboratório.

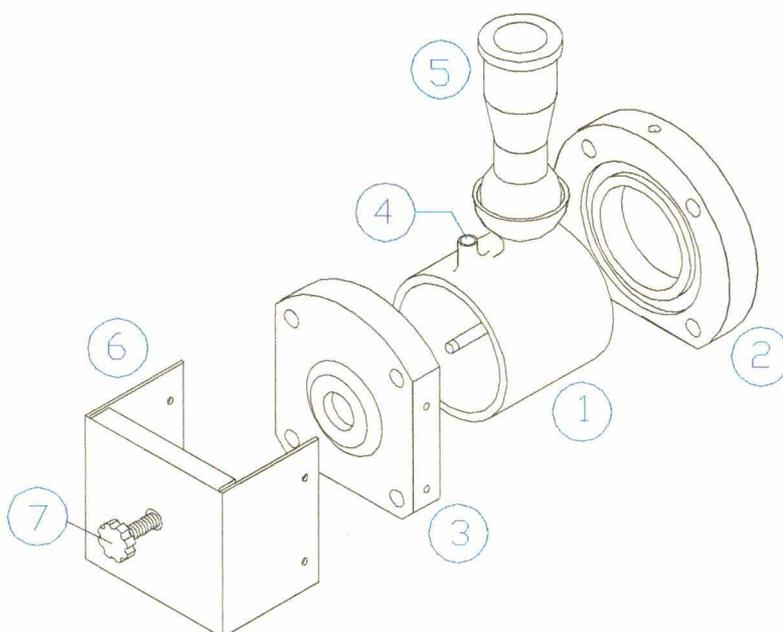


FIGURA 18: Perspectiva isométrica explodida da célula eletroquímica.

A célula possui um corpo cilíndrico de vidro (1) e nas extremidades estão montadas as peças de teflon (2) e (3). Os três componentes delimitam o volume máximo de solução necessária para as eletrodeposições, sendo, neste caso, 35ml.

O eletrodo auxiliar de platina é montado sobre a peça (2) e mantém contato com o meio externo através de um orifício na parte superior da mesma. O eletrodo de trabalho é o substrato propriamente dito, sobre o qual será depositado o filme. O eletrodo é colocado sobre o orifício central da peça (3) e pressionado fortemente sobre ela por meio do parafuso (7). A finalidade é evitar o vazamento da solução eletrolítica. A área do eletrodo de trabalho exposta à solução é determinada pelo orifício central da peça (3), que corresponde a uma área geométrica de 0,78 cm².

A peça número (5) consiste num Capilar de Luggin que tem a função de reduzir a queda ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. O componente (6) é constituído de aço inox e é parafusado à peça de teflon (3), permitindo que o parafuso (7) exerça pressão sobre o eletrodo de trabalho.

As peças de teflon (2) e (3) são tracionadas, uma em relação à outra, por meio de quatro parafusos de aço inox introduzidos através dos quatro orifícios existentes em cada uma delas, garantindo a estanqueidade da célula. Na parte superior do corpo de vidro, pode-se observar um orifício para entrada de gás (4), possibilitando a deaeração da solução.

3.5 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

Os procedimentos envolvendo a preparação de ligas metálicas por metalurgia do pó são bastante conhecidos e dominados por todos integrantes do Laboratório de Materiais (LabMat), tendo sido objeto de inúmeras dissertações de Mestrado e teses de Doutorado [81-83]. Assim, não será descrito todo o aparato envolvido, mas somente os principais parâmetros empregados

na sinterização das ligas. Eletrodos de Fe-5%Ni e Fe-10%Ni foram sinterizados a partir da mistura dos pós elementares, com 95%Fe-5%Ni + 0,8% de estearato de zinco¹⁵ e 90%Fe-10%Ni + 0,8% de estearato de zinco, respectivamente. Os percentuais são em peso. A mistura dos pós foi compactada numa matriz de duplo impacto e sinterizada a 1200°C por duas horas em atmosfera redutora de H₂. A densidade final média dos eletrodos sinterizados foi de 7,50 g.cm⁻³ e 7,52g.cm⁻³ para as ligas Fe-5%Ni e Fe-10%Ni, respectivamente. Subseqüentemente, os eletrodos foram polidos mecanicamente em lixas gradualmente mais finas e finalmente, em suspensão de alumina com tamanho de partícula médio de 0,25 µm. Maiores detalhes acerca dos processos de sinterização podem ser encontrados na referência [84].

Os eletrodos sinterizados foram mantidos estocados em dessecador até o uso a fim de evitar a formação de óxidos sobre a superfície. Antes do processo de eletrodeposição, os eletrodos foram polidos mecanicamente com lixas de água de diferentes granulometrias e após, com suspensão de alumina 0,25 µm até obtenção de superfície ópticamente espelhada. Imersão em acetona num banho de ultra-som por 5 minutos foi necessário para remoção de traços de alumina.

Eletrodos inertes de platina e paládio de forma cilíndrica e em placas foram polidos mecanicamente com alumina 0,25 µm, seguida de eletropolimento em solução 0,5 mol.dm⁻³ de ácido sulfúrico em água ultrapura. Detalhes acerca dos parâmetros empregados no eletropolimento podem ser encontrado nas referências [85,86].

¹⁵ Estearato de zinco é utilizado como lubrificante, para diminuir o atrito entre as

3.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

3.6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia e espessura de camada dos filmes, bem como sua composição química qualitativa, foram investigadas com uma microsonda de EDAX acoplada a um microscópio eletrônico de varredura, da marca Phillips, modelo NEW XL30 144-2,5. Não foi necessário recobrimento das amostras por *sputtering* de ouro, em virtude da boa condutividade das amostras.

O equipamento de microscopia eletrônica de varredura [87] consiste de uma unidade de detecção, com detector de estado sólido (silício) montado num dispositivo criogênico de alto-vácuo. O dispositivo também contém um transistor de efeito de campo (FET) e uma fina janela para raio-X e manutenção de vácuo. Externamente a esse dispositivo, há um pré-amplificador e um *dewar* para nitrogênio líquido.

A Figura 19 corresponde a uma representação esquemática do princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura acoplado a uma microsonda de EDAX, conforme a referência [88].

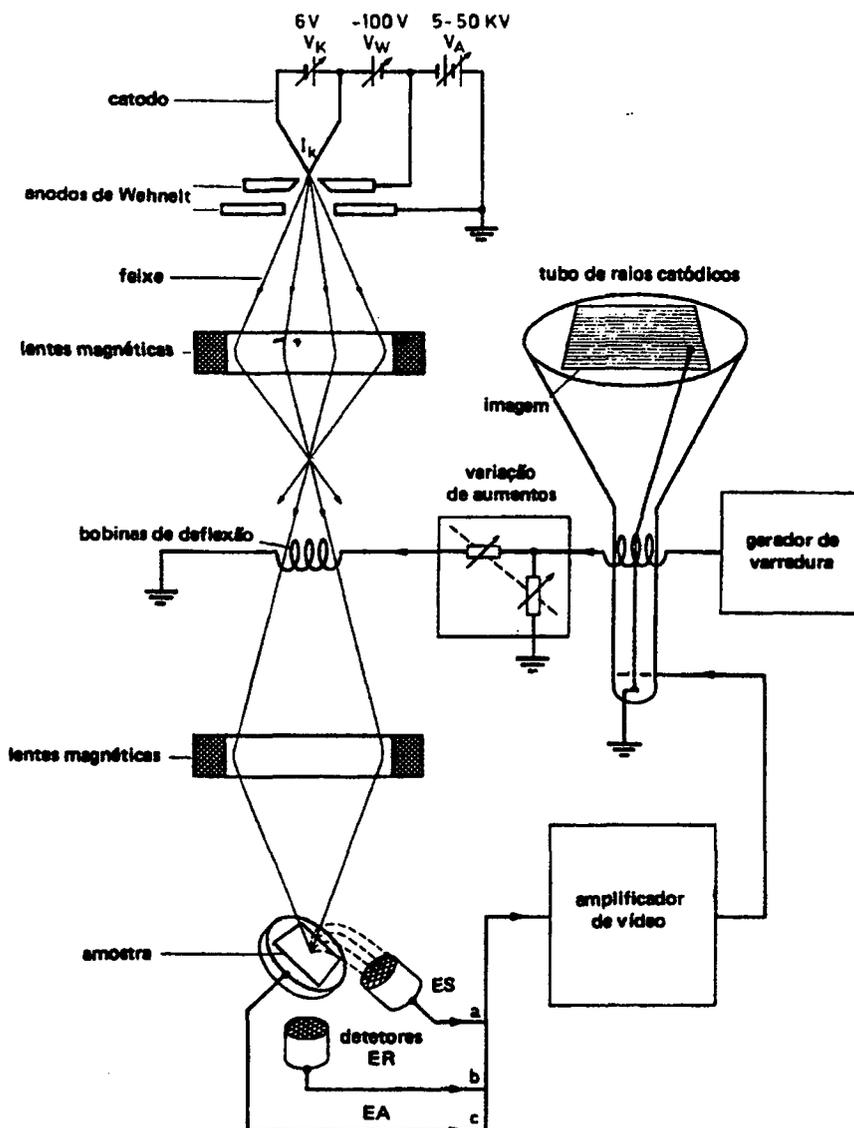


FIGURA 19: Diagrama de funcionamento de um Microscópio Eletrônico de Varredura [88].

3.6.2 ADERÊNCIA

Fator determinante para possibilitar o uso desses filmes como revestimento para proteção contra corrosão, é sua aderência ao substrato. Assim, testes de aderência de filmes aos respectivos substratos foram realizados de acordo com a norma técnica ABNT P-MB-985, que normaliza os ensaios de aderência em tintas e revestimentos similares. O método tem por

objetivo avaliar a aderência de uma ou mais camadas de tintas (sistemas de pinturas) sobre sua base, aderência entre camadas e também a sua flexibilidade. O método consiste basicamente em sulcar a superfície revestida com um gabarito padrão e aplicar uma fita adesiva. A fita é então arrancada e observa-se a área de filme que é removida. Os resultados dos ensaios serão apresentados e discutidos adiante.

3.6.3 ESPESSURA DE CAMADA

Embora possa parecer trivial, medidas de espessura de camada para filmes redox podem muitas vezes, se tornar algo bastante complicado. A preparação das amostras para análise por microscopia eletrônica de varredura exige o corte do substrato para observação da superfície perpendicular ao filme. O corte é feito por um disco de diamante, que muitas vezes danifica a interface substrato-filme, dificultando ou impossibilitando qualquer medida. Outro procedimento consiste no emprego de equipamento bastante simples, cujo método é descrito a seguir. O aparelho possui uma ponteira magnética que é calibrada (zerada) num substrato padrão. A seguir, faz-se a leitura direta da espessura de camada, pondo-se a ponteira sobre o sistema substrato-filme. Utilizou-se um *Digital Coating Thickness Gauge*, modelo Elcometer 345, gentilmente cedido pela BRAMETAL - Brandão Metalúrgica LTDA. Os resultados mostraram excelente concordância com os obtidos por microscopia eletrônica de varredura. Entretanto, este equipamento só permitiu medidas em substratos ferromagnéticos.

Os cortes em eletrodos sinterizados foram executados com auxílio de máquina de corte Isomet 2000 da Buehler, gentilmente cedida pelo Centro de Tecnologia Cerâmica (CTC).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPLEXO *trans*-[RuCl₂(pmp)₄]

O uso de complexos do tipo *trans*-[RuX₂(L)₄] em sistemas catalíticos é promissor. Uma vantagem adicional para esses complexos é a possibilidade de utilizar um ligante L de acordo com necessidades específicas. Neste trabalho, o ligante 3-(pirrol-1-metil)piridina foi escolhido pela possibilidade de sofrer eletropolimerização via fragmento pirrólico, possibilitando o complexo *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] atuar como centro redox na superfície de um eletrodo inerte. Filmes polipirrólicos são amplamente empregados na preparação de eletrodos modificados para eletrocatalise, biossensores e dispositivos eletrocromáticos.

Nesse sentido, o referido complexo pode ser empregado na preparação de copolímeros do tipo poli-{pirrol / *trans*-[RuCl₂(pmp)₄]}, aliando num único material, as propriedades redox do rutênio e a considerável condutividade da matriz polipirrólica.

A seguir, serão descritos os resultados obtidos para a síntese e caracterização espectroscópica e conduta eletroquímica em solução para o monômero. Finalmente, serão apresentados os resultados referentes à otimização de parâmetros eletroquímicos, geração de filmes e caracterização de eletrodos modificados por poli- *trans*-[RuCl₂(pmp)₄].

4.1.1 SÍNTESE

O uso do precursor azul de rutênio rende como produto principal de síntese, o complexo *trans*-[RuCl₂(pmp)₄], cuja estrutura proposta é mostrada na Figura 20. Tal proposição se baseia nos resultados de: análise elementar de CHN, espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C, espectroscopia eletrônica e espectroscopia vibracional. A adição de uma pequena quantidade de hidroquinona (100mg) ao meio reacional parece ser fundamental para o sucesso desta síntese. Ao que tudo indica, a hidroquinona atua como inibidor radicalar, prevenindo a polimerização intramolecular e intermolecular do fragmento pirrólico do ligante durante a reação de formação

do complexo. O pirrol, em meio ácido, é suscetível a ataque eletrofílico na posição α do anel [1], catalisando a reação de polimerização.

Soluções de azul de rutênio apresentam pH em torno de 1,5, favorecendo o ataque do anel pirrólico. Nesse sentido, a adição de hidroquinona é necessária para garantir a integridade do sítio eletropolimerizável. A adição é fundamental para capacitar o uso do complexo na preparação de eletrodos modificados. Sem adição de hidroquinona, a reação apresenta um rendimento muito baixo, produzindo grande quantidade de composto verde, de composição desconhecida e insolúvel na maioria dos solventes testados. Esse produto é formado, provavelmente, pela polimerização cruzada¹⁵ entre os anéis pirrólicos. Tentativas anteriores de sintetizar o complexo $\text{RuCl}_2(2\text{-vinilpiridina})_2$, relatadas por Wilkinson e colaboradores [10], levaram a formação de espécies altamente insolúveis, possivelmente de natureza polimérica.

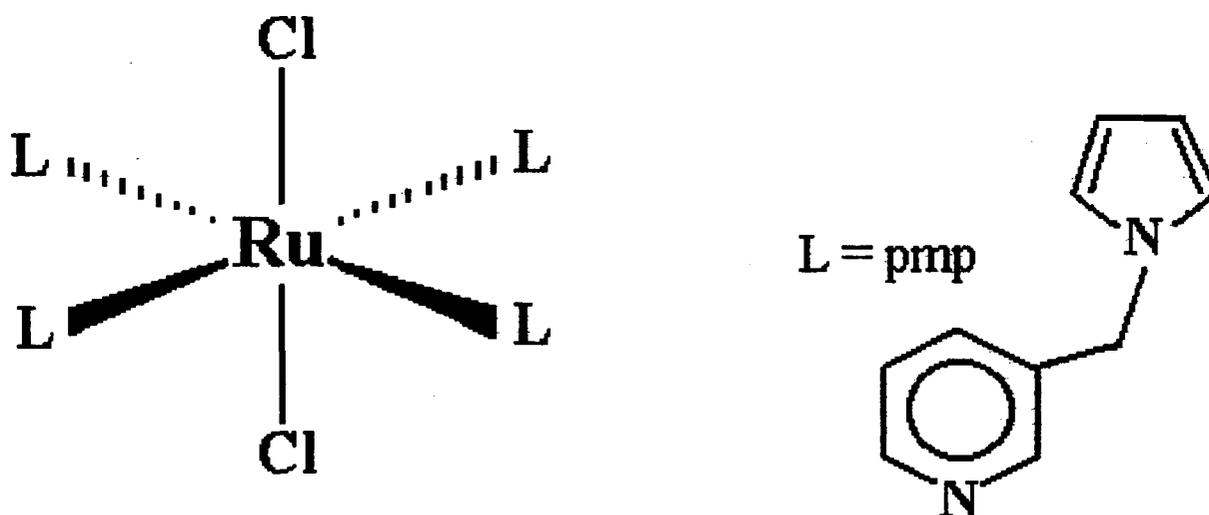


FIGURA 20: Estrutura proposta para o complexo *trans*-[RuCl₂(pmp)₄].

¹⁵ Este tipo de polimerização é comumente chamada de *cross-linked*.

4.1.2 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

O espectro eletrônico do complexo em clorofórmio apresenta uma banda intensa em 404 nm, e outra (em forma de ombro), de menor intensidade, situada em 475 nm. Essas bandas foram observadas por Poddar [89] em complexos correlatos (*trans*-[RuCl₂(py)₄]) e correspondem a transições eletrônicas do tipo $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$.

Para o produto de síntese, obtido sem adição de hidroquinona, observou-se uma banda com absorção máxima em 666 nm. Outro subproduto verde (660 nm) foi observado durante a filtração (resíduo de filtração) e também nas soluções oriundas do processo de recristalização. Subprodutos análogos foram observados em sínteses de complexos correlatos [13]. Uma solução do complexo em CH₂Cl₂ ou CH₃CN apresenta cor amarela, tornando-se esverdeada (600 nm) ao longo do tempo (mais de 48 horas). Após adição de agente redutor (amálgama de zinco em meio ácido), surge uma nova banda em 404 nm, atribuída ao *trans*-[RuCl₂(pmp)₄]. Taube [11] reportou que o complexo *cis*-[RuCl₂(py)₄] em cloreto de metileno torna-se verde quando exposto ao ar.

4.1.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

O espectro de infravermelho para esse complexo difere suavemente em relação ao ligante livre [90], o que sugere a preservação da maioria dos modos vibracionais após a coordenação. Pequenos deslocamentos em direção a maiores ou menores comprimentos de onda foram detectados. As principais bandas características estão localizadas a 723 cm⁻¹, sendo atribuída a deformação angular assimétrica no plano do grupo CH₂. A banda em 910 cm⁻¹ é atribuída a deformação angular simétrica fora do plano do C-H. As mudanças mais proeminentes correspondem às bandas situadas em 632 cm⁻¹ e 450 cm⁻¹, sendo atribuídas ao anel piridínico coordenado. As mesmas bandas no ligante livre, isto é, não-coordenado, estão localizadas em

605 cm^{-1} e 405 cm^{-1} , respectivamente. Deslocamentos análogos foram relatados por Clark [91] para o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$, tendo sido atribuídos a mudanças na simetria do complexo.

4.1.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H E ^{13}C

Taube e Raichart [11] demonstraram que a geometria (*cis* ou *trans*) de complexos de fórmula geral $[\text{RuX}_2(\text{L})_4]$ pode ser estabelecida com base nos espectros de RMN ^1H , já que os prótons vicinais ao nitrogênio do anel piridínico são sensíveis ao centro metálico e ao halogênio. Para complexos de geometria *cis* observa-se a presença de dois sinais de RMN ^1H com intensidade relativa 1:1. Para geometria *trans*, somente um pico é observado. Tal raciocínio pode ser aplicado na interpretação dos espectros de RMN ^{13}C .

Os espectros de RMN ^1H sugerem fortemente que o complexo apresenta geometria *trans*, mostrando um sinal para H1 em δ 7,30 e outro para H5 em δ 7,10, correspondendo a 4 prótons, respectivamente. A diferença nos deslocamentos químicos entre esses prótons pode ser racionalizada em termos da quebra de simetria do ligante, causada pela presença do grupo CH_2 na posição 3 do anel piridínico. Além do mais, os sinais mostraram um padrão “fino”, que são típicos de complexos diamagnéticos, corroborando com um sistema d^6 , baixo-spin. Isso foi confirmado por espectroscopia de EPR. A integração relativa dos picos mostram a presença de 40 prótons e os sinais dos prótons pirrólicos claramente indicam a integridade do anel, descartando uma possível polimerização intra- ou inter- molecular, via ataque das posições α ou α' .

Espectros registrados antes da recristalização do complexo, mostram um alargamento dos sinais na região de campo baixo, sugerindo a presença de impurezas paramagnéticas, provavelmente espécies Ru^{3+} (d^5).

O espectro de RMN ^{13}C , mostrado na Figura 21, está em concordância com os resultados de RMN ^1H , confirmando a integridade do fragmento pirrólico após a síntese, podendo ser observada pelo pico em δ 121,33 (C7 e C10) bem como δ 109,71 (C8 e C9). Os sinais dos carbonos C1 e C5 estão deslocados para campo baixo quando comparados ao ligante não-coordenado. Medidas realizadas no grupo com o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ também mostraram deslocamento (em torno de 8 ppm para C1 e C5) após a coordenação. Átomos distantes do centro metálico de rutênio, conforme esperado, não foram afetados.

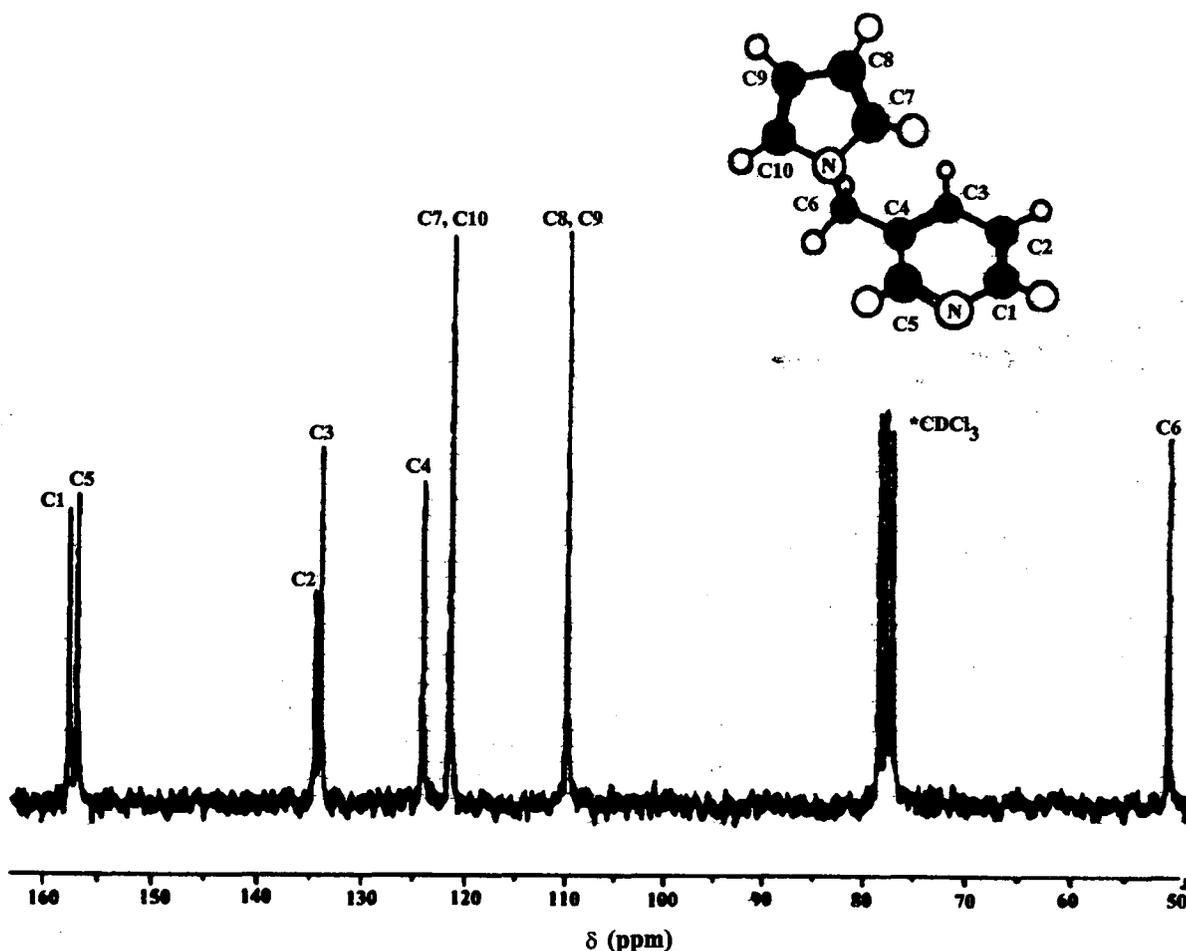


FIGURA 21: Espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{pmp})_4]$.

4.1.5 ESPECTROSCOPIA ELETROQUÍMICA

Estudos espectroeletroquímicos foram realizados de acordo com procedimento descrito anteriormente por Franco e Paula [79]. O potencial foi variado, sistematicamente de $-0,35$ a $0,30$ V vs. Ag-Ag⁺, com passos de 25 mV. O intervalo de leitura entre cada espectro foi de 2 minutos. À medida que a oxidação se processa, verifica-se o gradual desaparecimento das bandas localizadas em 404 e 475 nm, conforme pode ser visto na Figura 22. O surgimento de nova banda em 302 nm se deve à formação do *trans*-[RuCl₂(pmp)₄]⁺. O ponto isoeletrônico em 340 nm indica que não há formação de quaisquer intermediários durante o processo redox.

Quando o potencial aplicado atinge 0,30 V, todo o complexo em solução está completamente oxidado e não se verifica mudança nos perfis dos espectros. Quando o potencial aplicado é revertido para $-0,35$ V, isto é, menor que o $E_{1/2}$, o espectro correspondente à espécie reduzida é prontamente restabelecido. O sistema obedece à Equação de Nernst, com valor de $E_{1/2} = 0,07$ V vs. Ag-Ag⁺, que foi obtido a partir do traçado gráfico de E_{aplicado} vs. $\log[\text{O}]/[\text{R}]$. A inclinação da curva é de 50 mV, e corresponde a processo redox que envolve um elétron. O $E_{1/2}$ assim determinado está em boa concordância com o obtido nas medidas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial.

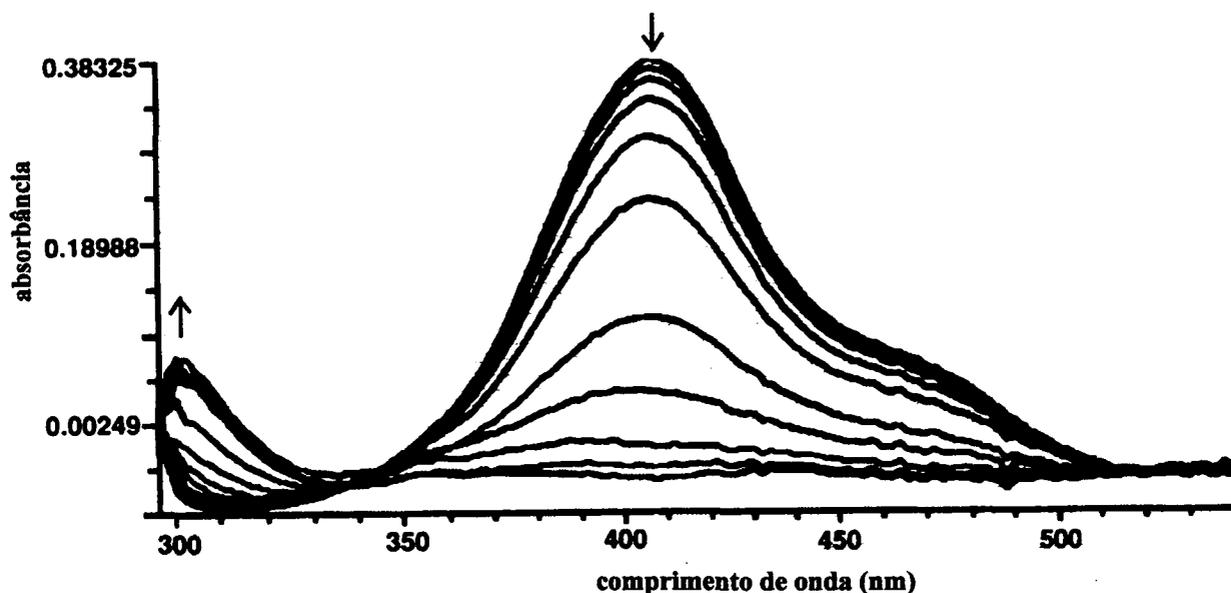


FIGURA 22: Espectros eletrônicos para a oxidação do *trans*-[RuCl₂(pmp)₄].

4.1.6 ELETROQUÍMICA DO MONÔMERO

Antes de iniciar a preparação de eletrodos modificados, foi efetuado um rigoroso estudo das propriedades redox do monômero em solução. A Figura 23 corresponde a um voltamograma cíclico típico, obtido em CH₂Cl₂/HTBA 0,10 mol.dm⁻³, registrado a uma velocidade de variação de potencial de 500 mV.s⁻¹. No intervalo de -0,35 a 0,50 V observa-se apenas uma onda, com potencial de pico anódico $E_{pa} = 0,08$ V. Essa onda corresponde ao processo redox *trans*-[RuCl₂(pmp)₄]^{0/+}, enquanto que a onda com potencial de pico catódico $E_{pc} = -0,03$ V corresponde ao processo redox *trans*-[RuCl₂(pmp)₄]^{+ /0}. Varreduras realizadas no sentido das regiões negativas de potencial não revelaram a presença de ondas voltamétricas. Tal comportamento foi observada anteriormente por Mukaida [16] com o complexo *trans*-[RuCl₂(py)₄]. Outros complexos análogos, sintetizados no LSI, que contém ligantes piridínicos carboxilados [13,15] também exibiram os mesmos resultados. A influência da velocidades de variação de potencial foi investigada num intervalo variando de 25 a 500 mV.s⁻¹ e mostrou que: (i) a relação entre as corrente de pico catódica e pico anódica (i_{pc}/i_{pa}) é próxima da unidade; (ii) a intensidade de

corrente em função da raiz quadrada da velocidade de variação de potencial ($i_{pa}/v^{1/2}$) permanece substancialmente constante (ver inserção na Figura 23); (iii) a separação de pico-a-pico (ΔE_p) progressivamente aumenta de 92 para 150 mV, sugerindo energia de reorganização acompanhada de transferência de elétrons com significativa reorganização estrutural. A resistência não compensada (R_u) foi corrigida, usando-se o algoritmo CONDECON [92], de modo que o ΔE_p , elevado para altas velocidades de variação de potencial, não pode ser atribuído à resistência da solução.

A integração da área sob as ondas anódicas (Q_a) e catódicas (Q_c) mostraram relação Q_a/Q_c próxima da unidade em todo intervalo de velocidade estudado. O valor de $E_{1/2} = 0,02$ V vs. Ag-Ag⁺ foi obtido por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Esse valor é cerca de 170 mV mais positivo que o encontrado [16] para o complexo *trans*-[RuCl₂(py)₄]. Os voltamogramas cíclicos experimentais correlacionam-se muito bem com os analisados e simulados no poderoso algoritmo COOL [93] (Figura 23) para um mecanismo eletroquimicamente *quasi*-reversível.

Os dados da Tabela II mostram os parâmetros teóricos usados no ajuste da curva experimental. A constante heterogênea para a transferência de elétrons, $2,31 \times 10^{-4}$ cm.s⁻¹, foi estimada a partir dos parâmetros $\log(\kappa \sqrt{t_p})$ que estão relacionadas à constante heterogênea de transferência de elétrons, k_{sh}^0 , através de κ :

$$\kappa = k_{sh}^0 / (D_{ox}^{1-\alpha} D_{red}^{\alpha}) \quad (1)$$

onde a constante de difusão, D , é referente às espécies eletroativas oxidadas e reduzidas; α é o coeficiente de transferência de carga e está associado a um processo redox *quasi*-reversível.

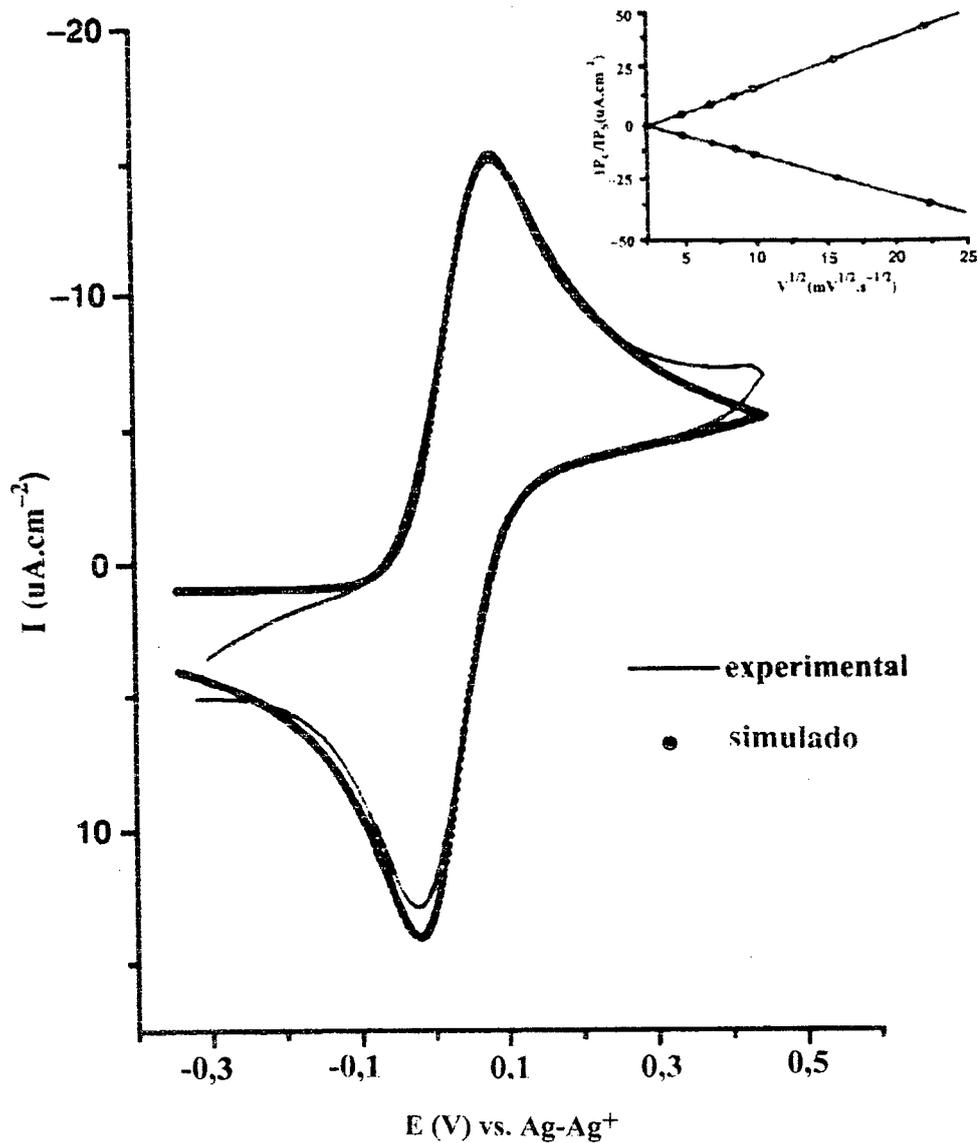


FIGURA 23: Voltamograma cíclico obtido para o processo redox do $trans-[RuCl_2(pmp)_4]^{0/+}$ em CH_2Cl_2 em solução $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ HTBA (linha pontilhada) e simulado pelo algoritmo COOL (linha sólida).

O parâmetro t_p é o *step time*, obtido a partir do experimento de voltametria cíclica. Os valores de $D_{ox} = D_{red} = 1,73 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ foram encontrados a partir da inclinação da inserção da Figura 23 e da Equação de Randles-Sevick (8) [94], onde i_p é a corrente de pico (A); n é o número de elétrons transferidos; A é a área do eletrodo (cm^2); D é o coeficiente de difusão das espécies reduzidas e oxidadas ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e C^0 é a concentração ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) de espécie eletroativa no seio da solução. Finalmente, v é a velocidade de variação de potencial ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C^0 v^{1/2} \quad (2)$$

TABELA II: Parâmetros teóricos, simulando um processo *quasi-reversível* para voltamogramas cíclicos do *trans*-[RuCl₂(pmp)₄].

Velocidade de varredura, v ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\log(\kappa \cdot \sqrt{t_p})$	$\bar{\kappa}$	(1-coef. corr) $\times 10^3$	α	$t_p \times 10^3 \text{ s}$	$k_{st}^0 \times 10^4$ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
50	0,523	1,495	8,22	0,365	40	1,97
250	0,752	1,980	7,98	0,346	8	2,60
500	0,947	1,788	8,90	0,378	4	2,35

4.1.7 PREPARAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS

Experimentos preliminares foram realizados a fim de obter filmes poliméricos com o monômero *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] em eletrodos de diferentes naturezas, como por exemplo: ouro, prata, platina e paládio, bem como em diversos sistemas de solventes. Filmes de poli-{*trans*-[RuCl₂(pmp)₄]} puderam ser crescidos por repetidas varreduras cíclicas em eletrodos inertes de platina e paládio. Deposições galvanostáticas foram conduzidas em eletrodos opticamente transparentes (EOT) dopados com óxido de índio e estanho, e em placas de platina. Um fator determinante para o sucesso das eletrodeposições mostrou ser o sistema de solvente escolhido.

Eletropolimerizações são relativamente difíceis de serem efetuadas em acetonitrila pura, possivelmente devido à baixa solubilidade do monômero (menor que 10^{-3} mol.dm⁻³). Tentativas repetidas de empregar diclorometano puro, no qual o monômero é altamente solúvel, mostraram a produção de um alto percentual de oligômeros, de cadeia curta. Eletrodos modificados preparados nessas condições não mostraram boa resposta eletroquímica após serem transferidos para uma solução limpa (sem monômeros) de solvente/eletrólito. O sistema acetonitrila/diclorometano (4:1) mostrou ser mais apropriado, devido à boa solubilidade do monômero e baixa solubilidade dos oligômeros formados, reunindo as condições necessárias para a produção de um filme na superfície do eletrodo.

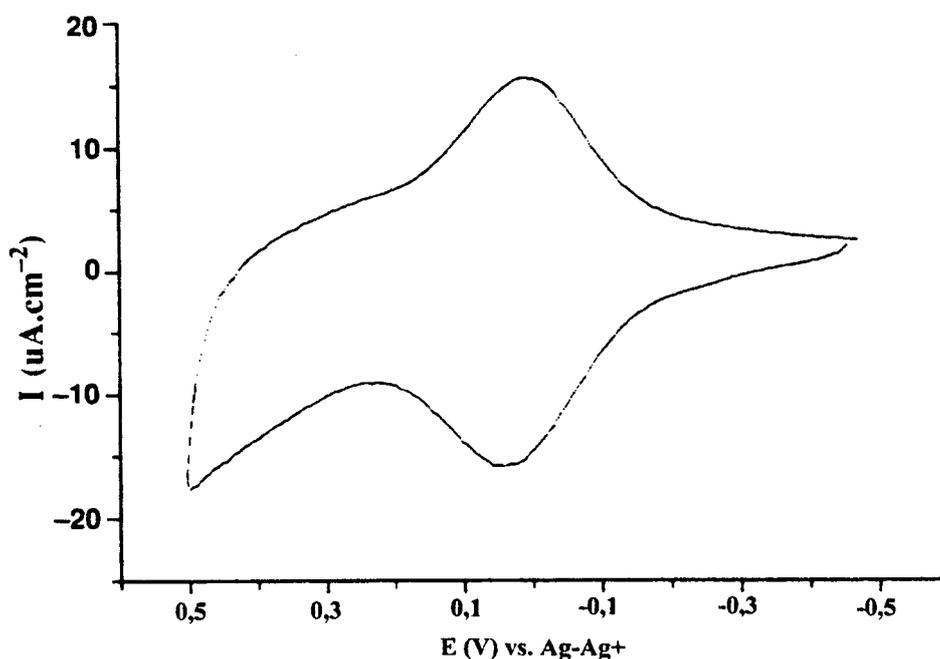


FIGURA 24: Voltamograma cíclico de um eletrodo de Pt modificado por poli-{*trans*-[RuCl₂(pmp)₄]} em CH₃CN/HTBA 0,10 mol.dm⁻³. Velocidade de varredura: 50 mV.s⁻¹. $\Gamma_T^{\text{aparente}} \sim 7,3 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻². O filme foi crescido em CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:1) / HTBA 0,10 mol.dm⁻³. Velocidade de varredura: 50 mV.s⁻¹.

Varreduras repetidas, num intervalo apropriado de potencial, resultam num contínuo aumento no tamanho dos picos voltamétricos correspondentes ao par $\text{Ru}^{3+/2+}$, indicando a formação de um filme eletroativo na superfície do eletrodo. O aumento no tamanho das ondas voltamétricas claramente demonstra a formação e crescimento de um polímero na superfície do eletrodo. Após um certo número de varreduras, o eletrodo torna-se recoberto por um fino filme polimérico amarelo, o qual, quando transferido para uma solução de acetonitrila HTBA 0,1 M, revela o perfil voltamétrico mostrado na Figura 24.

4.1.8 OTIMIZAÇÃO DO POTENCIAL DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO

De acordo com a literatura [35], a escolha do limite de potencial superior para a varredura determina o sucesso de uma eletropolimerização. Para estabelecer os parâmetros ótimos para produzir um bom filme polimérico utilizando a técnica de voltametria cíclica, seguiu-se a evolução de voltamogramas com E_{ls} , que foi sistematicamente mudado de 0,70 a 1,50V *versus* Ag/AgNO_3 . A intensidade das correntes de pico anódicas e catódicas para os pares $\text{Ru}^{3+/2+}$ foram monitoradas.

Os casos mais ilustrativos são mostrados na Figura 25 para dois ciclos de varredura. A presença de um fraco pico catódico a aproximadamente 0,10V é atribuída à redução do fragmento pirrólico do ligante pmp¹⁶. Quando o valor de E_{ls} aumenta para 1,45V, a intensidade dos picos de corrente anódica e catódica começam a crescer. A eletropolimerização do ligante pmp não ocorre até potenciais abaixo de 0,95V, que é significativamente mais alto que o valor observado para o pirrol puro [95,96].

Observa-se na Figura 25(a), o aparecimento de um aumento na corrente anódica a 0,80V, que corresponde à oxidação do esqueleto de polipirrol, e a correspondente onda catódica a 0,10V. A Figura 25(b) mostra um filme gerado a $E_{ls} = 1,25\text{V}$ em vários ciclos. Os picos são

usualmente dependentes do número de varreduras. Esses são observados quando o limite de potencial superior excede 1,40V.

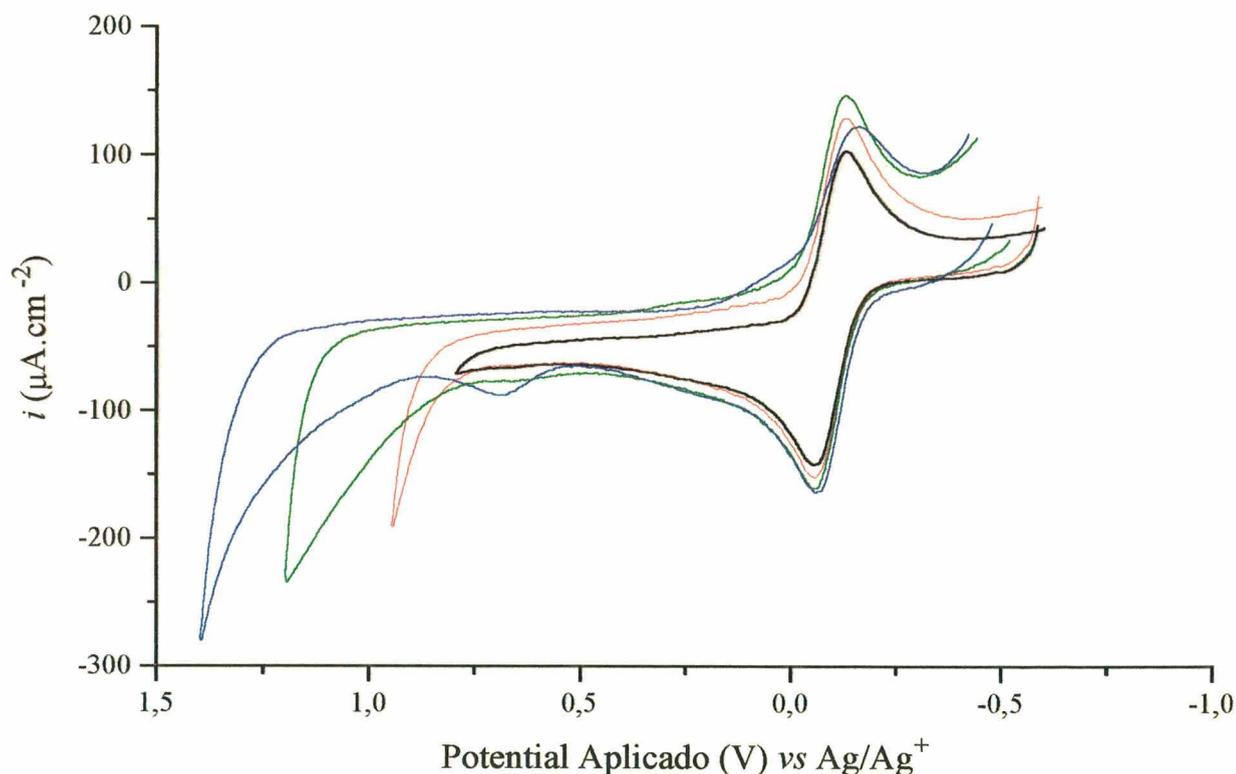


FIGURA 25(a): Voltamogramas cíclicos para a polimerização oxidativa do *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] 0,1 mM num eletrodo de disco de platina (0,115 cm²) em HTBA 0,1 M CH₃CN/CH₂Cl₂ (4:1). Velocidade de varredura 50 mV.s⁻¹ para E_{1s} variando de 0,80 a 1,40 V: — 0.80V; — 0.95V; — 1.20V; — 1.40V.

¹⁶ O potencial de oxidação para o pmp no *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] é 1,5 V.

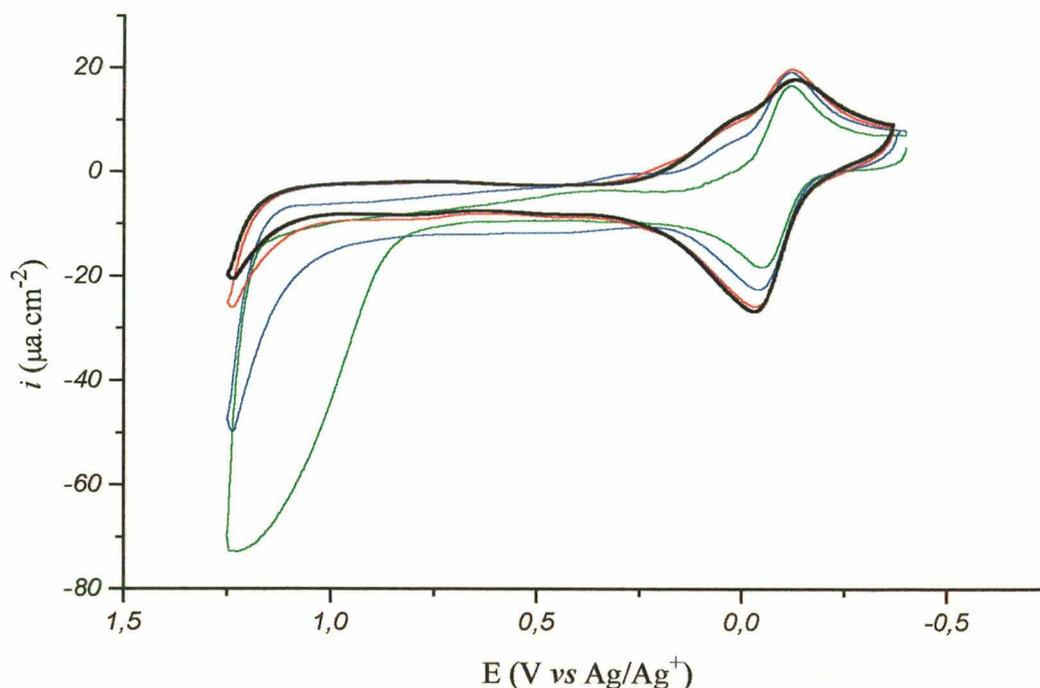


FIGURA 25(b): Voltamogramas cíclicos para o crescimento a vários ciclos ($E_{ls} = 1,25$ V). — 1º ciclo; — 3º ciclo; — 7º ciclo; — 9º ciclo.

A Figura 26 mostra a taxa de recobrimento superficial aparente¹⁷ ($\Gamma_T^{aparente}$) de eletrodos modificados em uma solução que contém apenas eletrólito/solvente em função do E_{ls} . Diferenças significativas na intensidade das correntes de pico anódica não foram observadas para valores de E_{ls} no intervalo de 0,60 a 0,90V (não mostrado na Figura 26). Em adição, para varreduras de potencial com E_{ls} de 0,95V, um aumento na taxa de recobrimento aparente foi observado, atingindo um máximo no intervalo de 1,35 a 1,45 V. O valor de $\Gamma_T^{aparente}$ aumenta

¹⁷ O parâmetro de recobrimento superficial aparente ($\Gamma_T^{aparente}$) é utilizado freqüentemente na caracterização e ainda mais, na avaliação da eficiência dos filmes formados, sendo definido como: $\Gamma_T^{aparente} = Q/nFA$, onde Q é a carga total (C); n é o número de elétrons envolvidos no processo redox; F é a constante de Faraday, e A , é a área do eletrodo (cm^2).

para sucessivas varreduras, indicando a deposição continuada de polímero no eletrodo. O resultado mostrado na Figura 26 corresponde a dois ciclos de varredura.

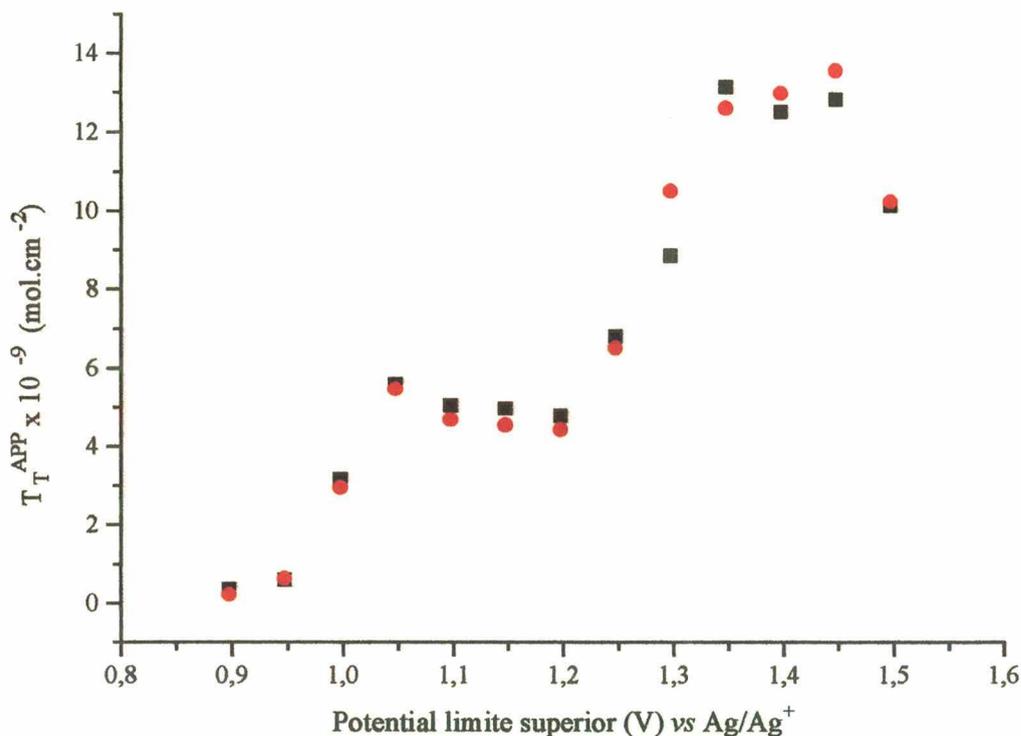


FIGURA 26: Traçado gráfico de $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ vs. E_{ls} para *trans*-[RuCl₂(pmp)₄]. Cada ponto foi obtido a partir de um eletrodo modificado, crescido numa solução monomérica recém-preparada, e transferido para uma solução de eletrólito/solvente (sem monômero): ● $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ catódico; ■ $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ anódico.

Para potenciais superiores (em torno de 1,45V) o valor de $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ diminui abruptamente. De fato, com valores de E_{ls} próximos de 1,50 V, o *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] não polimeriza. Foi estabelecido, a partir da Figura 26, que o intervalo de potencial de 1,35 a 1,45V é ótimo para crescimento de filmes poliméricos de poli-{*trans*-[RuCl₂(pmp)₄]} em eletrodos inertes de platina e paládio. Entretanto, as observações são válidas somente para deposições em dois ciclos de varredura. A mesma conduta não é observada para números de ciclos maiores. Para tais casos, os

resultados ótimos são atingidos para um E_{ls} no intervalo de 1,05 a 1,20V. Nessa faixa, o crescimento por ciclo é menor, mas persiste acima de 25 ciclos. Assim, antes de estabelecer o valor ótimo de E_{ls} , o número de ciclos deve ser determinado. É observado que um cuidadoso controle de ambos, potencial limite superior aplicado e número de ciclos, se reflete no valor de $\Gamma_T^{\text{aparente}}$.

Para aumentar a eficiência da eletrodeposição, experimentos foram conduzidos para investigar a relação entre a formação de filme e o número de varreduras voltamétricas para um E_{ls} de 1,25V. O aumento nos valores de $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ claramente indica a formação e o crescimento do filme polimérico na superfície do eletrodo.

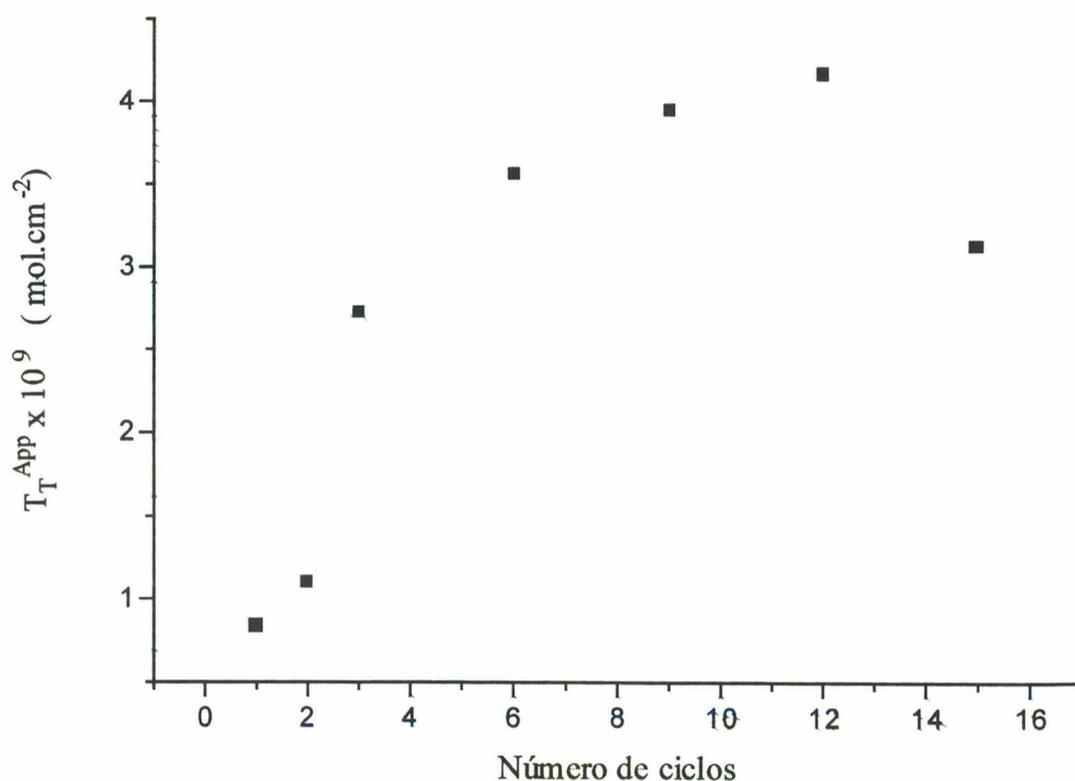


FIGURA 27: Traçado gráfico do $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ vs. número de ciclos de varredura para o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{pmp})_4]$ para um E_{ls} de 1,25 V. Cada ponto foi obtido de um eletrodo modificado a partir de uma solução monomérica recém-preparada, e então transferida para uma solução de eletrólito limpa.

Valores típicos de $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ são mostrados na Figura 27. Um traçado gráfico de $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ versus número de ciclos revela um crescimento do número de monocamadas até 12 ciclos e então, diminuição.

O número de monocamadas aumenta abruptamente nos primeiros seis ciclos, crescendo lentamente após atingir um platô. Para ciclos que excedem o valor máximo, é sugerida uma redução de condutividade, para explicar a diminuição observada no valor de $\Gamma_T^{\text{aparente}}$. Stilwell e Park [97] observaram a mesma conduta para o crescimento de filmes de polianilina. Conduta similar também foi encontrada para velocidades de varredura na faixa de 50 a 200mV.s⁻¹. Acredita-se que a principal causa para a não-linearidade do traçado gráfico da Figura 27 não seja a limitação de transporte de carga imposta pelo aumento na espessura de camada do filme. O colapso da corrente de pico catódico não foi causado pela depleção de monômeros na solução, que foi renovada para cada varredura. A diminuição no $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ para números de ciclos superiores a 12, correspondente a oxidação, pode ser racionalizado em termos da formação de *cross-linked* e outros produtos de degradação na matriz polimérica, resultando num filme com baixa cinética de transferência de carga. Associadas à lenta transferência de carga, estão as distorções causadas pela capacitância e queda ôhmica [97].

A Tabela III mostra os principais parâmetros eletroquímicos para o poli-{*trans*-[RuCl₂(pmp)₄]} eletroquimicamente formado a uma velocidade de variação de potencial de 50mV.s⁻¹ na faixa de -0,40 a 1,25 V. Na Tabela III é visto que o $E^0_{\text{superfície}}$ para o par redox Ru^{3+/2+} desloca-se suavemente para potenciais mais positivos à medida que a espessura do filme aumenta. Tais deslocamentos são mais proeminentes em filmes crescidos com número de ciclos maiores que seis.

TABELA III: Parâmetros eletroquímicos para o poli- *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] em Pd.

n° de ciclos	E ^{0'} _{superfície} (V)	ΔE _p (mV)	Γ ^{app} (mol.cm ⁻²)	FWHH (mV)	n° de monocamadas ^(a)	x ^(b)
1	-0,052	28,80	8,35x10 ⁻¹⁰	166,30	10,44	1,000
2	-0,048	24,80	1,09x10 ⁻⁹	179,70	13,68	0,993
3	-0,048	27,10	2,72x10 ⁻⁹	192,30	34,10	0,995
6	-0,042	34,80	3,55 x10 ⁻⁹	216,50	44,48	0,975
9	-0,039	31,40	3,95 x10 ⁻⁹	227,00	49,39	0,972
12	-0,039	32,20	4,16 x10 ⁻⁹	237,20	52,08	0,893
15	-0,038	99,70	3,12 x10 ⁻⁹	218,20	39,10	0,652

(a) O cálculo do número de monocamadas é baseado no modelo de esfera rígida para um complexo do tipo Ru/polipiridina, de acordo com a referência [35].

(b) x é a inclinação da curva obtida de um traçado gráfico de log(*i*_{pa}) vs. log(*v*), considerando-se *i*_{pa} = A*v*^x, onde A é uma constante de proporcionalidade, conforme a referência [98].

4.1.9 ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA

Eletropolimerização galvanostática provou ser uma técnica eficiente para a preparação de eletrodos modificados, empregando-se o monômero *trans*-[RuCl₂(pmp)₄]. Eletrodeposições galvanostáticas de *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] foram realizadas em lâminas de ITO e placas de platina. A densidade de corrente foi mantida a um valor de -4,35 x 10⁻⁵ A.cm⁻² durante 5000 s. O potencial sobe rapidamente de -0,50 para 0,75V durante os primeiros segundos de experimento. Subseqüentemente, aumenta suavemente acima de 1,36V, e, então, permanece constante em 1,75V. Todos os filmes foram analisados por MEV/EDAX. O espectro eletrônico dos filmes depositados na superfície do OTE/ITO mostraram uma banda característica de poli-{*trans*-

[RuCl₂(pmp)₄] em 400 nm, que corrobora com o valor encontrado para o espectro do monômero em acetonitrila [36].

4.1.10 COMPORTAMENTO REDOX DOS ELETRODOS MODIFICADOS

Repetidas varreduras de potencial durante a formação de filme na faixa de -0,40 a 1,25 V vs. Ag/Ag⁺ em um eletrodo de paládio num sistema 0,10 mol.dm⁻³ HTBA acetonitrila/diclorometano (4:1) resulta num contínuo aumento nas ondas voltamétricas para o par Ru^{3+/2+}. Se, após certo número de ciclos, o eletrodo é copiosamente lavado e transferido para uma solução limpa de eletrólito (0,10mol.dm⁻³ HTBA/2-butanona), ou seja, sem monômero, as ondas voltamétricas para o par Ru^{3+/2+} persiste. A presença de um perfil voltamétrico característico (Figura 28) confirma que o filme polimérico na superfície do eletrodo foi obtido. Muitos ciclos de varredura podem ser repetidos sem qualquer mudança nos voltamogramas cíclicos, indicando a estabilidade do filme formado. A estabilidade do filme formado foi observada para vários dias e mostra apenas suaves mudanças nas propriedades redox, mesmo para números de ciclos superiores a 100, na faixa de -0,40 a 0,30 V. Quando o E_{is} é aumentado para 1,10 V, um contínuo aumento no ΔE_p e uma diminuição na corrente de pico são observados. A razão para o fenômeno pode ser a sobre-oxidação do esqueleto polimérico, com conseqüente perda de condutividade. Em adição, filmes com valores de Γ_T^{aparente} maiores que 3,55 x 10⁻⁹ mol.cm⁻² mostraram um suave deslocamento nos valores de E⁰_{superfície} para a região de potencial catódico, com o aumento da velocidade de variação de potencial.

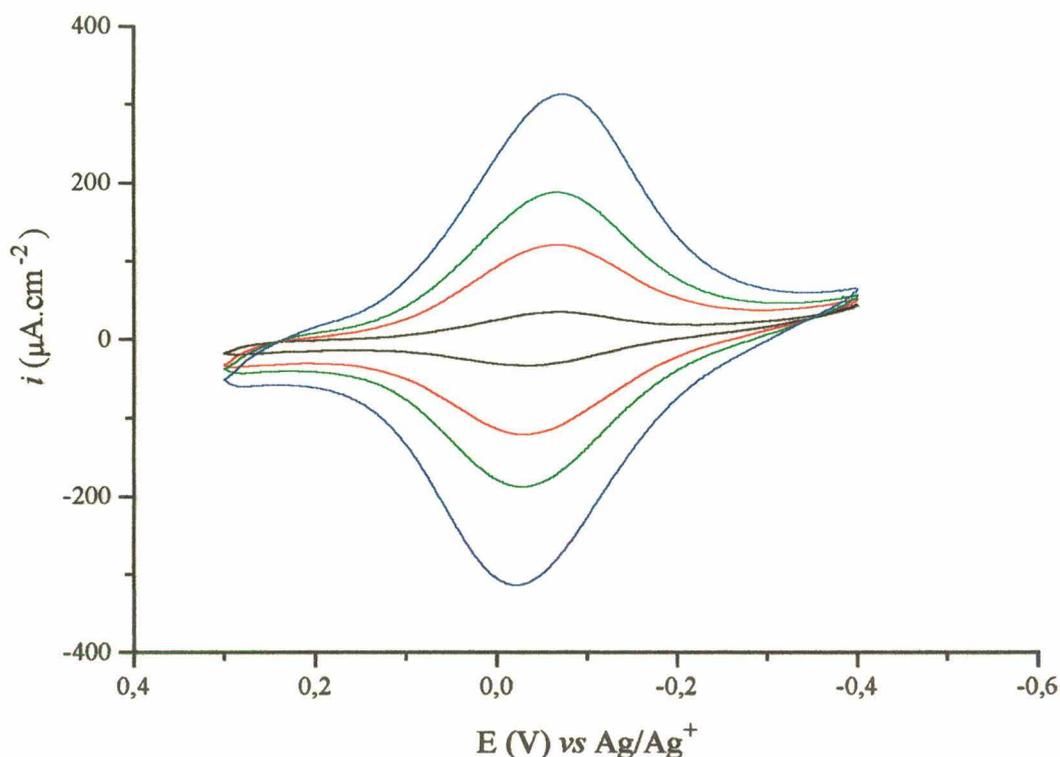


FIGURA 28: Voltamogramas cíclicos do poli- $\{trans-[RuCl_2(pmp)_4]^{0/+}\}$ em eletrodo sólido de paládio após 20 varreduras, lavado copiosamente com acetona e transferido para outra célula, com solução de eletrólito, 0.1 M HTBA/2-butanona, mostrando a dependência do ΔE_p , i_{pc} e i_{pa} com a velocidade de varredura. $\Gamma_T^{aparente} = 7.63 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$. — 50 mV.s^{-1} ; — 150 mV.s^{-1} ; — 250 mV.s^{-1} ; — 400 mV.s^{-1} .

Para longos períodos de tempo, a imersão do filme em acetonitrila mostrou ser instável, com uma possível solubilidade do filme, bem como a formação de produtos de degradação, como é sugerida pelos resultados preliminares de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica¹⁸.

¹⁸ Os dados não serão apresentados. Um estudo detalhado de EIE para copolímeros pirrol/- $trans-[RuCl_2(pmp)_4]$ pode ser encontrado na referência [74].

Interpretação mais detalhada dos resultados de EIE deverá ser assunto de trabalhos futuros. Filmes espessos puderam ser destacados do eletrodo sob lavagem com acetona. O solvente 2-butanona mostrou-se eficiente para a caracterização dos filmes, possivelmente pela sua baixa volatilidade, reduzindo contrações no polímero causadas pela perda de solvente por evaporação. O valor de $E_{\text{superfície}}^{0'}$ foi constante e independente do número de ciclos sobre um conjunto de velocidade de variação de potencial e número de ciclos estudados para um mesmo E_{1s} . Para várias velocidades de variação de potencial e diferentes números de ciclos, todos os filmes mostraram $E_{\text{superfície}}^{0'}$ deslocados para potenciais catódicos (Tabela III) quando comparados ao monômero em solução. A observação pode ser racionalizada em termos de variações sensíveis na energia de ligação entre o centro metálico de rutênio e o ligante pmp no esqueleto polimérico. Por outro lado, o valor de $E_{1/2}$ para este complexo¹⁹ mostra uma forte dependência com os grupos substituintes atachados ao ligante piridínico. Entretanto, as mudanças químicas no fragmento pirrólico devido à eletropolimerização não afetam dramaticamente a ligação Ru-piridina. O suave deslocamento no valor de $E_{\text{superfície}}^{0'}$ pode ser originado da influência eletrostática, associada com cargas positivas na cadeia polipirrólica [95]

O valor de FWHH foi estimado na faixa de 166 a 218 mV, que é mais elevada que o teoricamente esperado 90,6 mV, considerando-se processo de transferência de um elétron correspondente ao par redox $\text{Ru}^{3+/2+}$ na monocamada. Os valores de FWHH mostrados na Tabela III, mostram forte dependência da velocidade de variação de potencial. Tem sido encontrado na literatura [99-101] que valores de FWHH são tipicamente mais elevados que o esperado. Uma interpretação reside na hipótese que, as monocamadas formadas pelos centros redox imobilizados, são sensíveis a variações na estrutura, solvatação e ambiente, levando ao

¹⁹ Estudos com complexos $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{L})_4]$, onde L é um derivado de ácido piridina carboxílico efetuados por Franco e colaboradores, apontam forte dependência entre o $E_{1/2}$ e a natureza e posição do grupo substituinte no anel piridínico.

aparecimento de um largo espectro de distintos valores de E^0 , muito próximos uns dos outros. O desvio da simetria de sino do voltamograma (Figura 28) foi evidente pelo valor de ΔE_p de 46 mV, indicando a ausência de uma monocamada. O desvio encontrado também depende das condições nas quais o filme foi formado, por exemplo, o número de ciclos. A Tabela III mostra vários valores de ΔE_p , que variam de 28,8mV (primeiro ciclo) a 99,7 mV (décimo quinto ciclo). A variação indica que o número de monocamadas aumenta com o número de ciclos. Filmes poliméricos depositados na superfície de eletrodos, usualmente, mostram grande variedade de ondas voltamétricas [102]. Reações eletroquímicas nestas interfaces são mais complexas que as encontradas em eletrodos modificados por monocamadas.

Nesse caso, o mecanismo de transferência de elétrons e o transporte de massa através da camada de filme, especialmente aqueles centros redox que estão distantes da superfície do eletrodo, desempenham um diferente papel na simetria voltamétrica. Para o caso de filmes do tipo poli- $\{trans-[RuCl_2(pmp)_4]\}$, as cadeias polipirrólicas provavelmente são curtas e amplamente separadas umas das outras pelo volume dos grupos polipiridinil Ru(II). Assim, os processos redox são mediados pela transferência de elétrons entre os centros redox da cadeia. Outro fator a ser considerado são os prováveis deslocamentos do esqueleto polimérico. Devem adaptar-se ao movimento de espécies eletroativas dentro do filme, incluindo os efeitos de contra-íons, bem como das moléculas do solvente durante o processo redox. As ondas voltamétricas irão ser determinadas pela ação conjunta de todos os fatores mencionados acima. As curvas voltamétricas de alguns experimentos com cobertura de camadas eletroquimicamente espessas também mostram conduta típica, sugerindo o carregamento e descarregamento de um capacitor, notadamente pela larga capacitância de dupla camada a potenciais mais altos que os encontrados para o par $Ru^{3+/2+}$. O mesmo efeito não foi observado para filmes finos, mas foi observado para filmes de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$, que serão descritos adiante. A análise dos traçados gráficos de $\log(i_{pa})$ vs $\log(v)$ para diferentes filmes eletrogerados, sob as condições descritas na Tabela

III, mostra correlação entre i_{pa} e v , típica para processos não difusionais em monocamadas. O valor de $x = 0,96$ foi encontrado para polipirrol puro [98]. Na Tabela III pode-se ver que, para números de ciclos superiores a 9, o valor de x diminui sistematicamente, correspondendo a uma reação redox de regime controlado por difusão linear semi-infinita ($x = 0,65$ para 15 ciclos). O fato indica que o aumento do número de monocamadas influencia o mecanismo de transporte de carga dentro do filme.

4.1.11 ANÁLISE MICROGRÁFICA

Amostras de poli- $\{trans-[RuCl_2(pmp)_4]\}$ são difíceis de ser mecanicamente destacadas da superfície do eletrodo. Assim, análises morfológicas empregando microscopia eletrônica de varredura foram realizadas diretamente em eletrodos de platina e ITO recobertos pelos filmes. Não houve necessidade de recobrimento por *sputtering* de ouro, como é usualmente recomendado para aumentar a condutividade do material. Isso demonstra uma condutividade relativa dos filmes. Após varredura eletrônica, alguns filmes queimam²⁰ sob o feixe eletrônico, indicando alguma resistividade.

As micrografias obtidas por MEV para um filme de poli- $\{trans-[RuCl_2(pmp)_4]\}$ gerados galvanostaticamente e voltametricamente são mostradas na Figura 29. Análises químicas qualitativas, com o uso de microsonda de EDAX revelam a presença de rutênio, confirmando as expectativas. A presença de carbono claramente indica que o filme é formado por pmp. Fósforo e flúor também foram encontrados, indicando que HTBA também está presente no filme redox, provavelmente como dopante. Análises realizadas em diferentes regiões dos filmes não mostraram diferenças significativas. Para filmes finos, a presença de platina (substrato) é

²⁰ O termo queimar denota degradação do filme sob o feixe eletrônico. Para feixes de intensidade superiores a 20kV, o efeito é mais pronunciado.

evidente nos espectros de EDAX. Para filmes mais espessos, o pico correspondente à platina não é observado, indicando a maior espessura do filme. Filmes puderam ser gerados em diversas espessuras de camada, basicamente entre 5 μm e 20 μm .

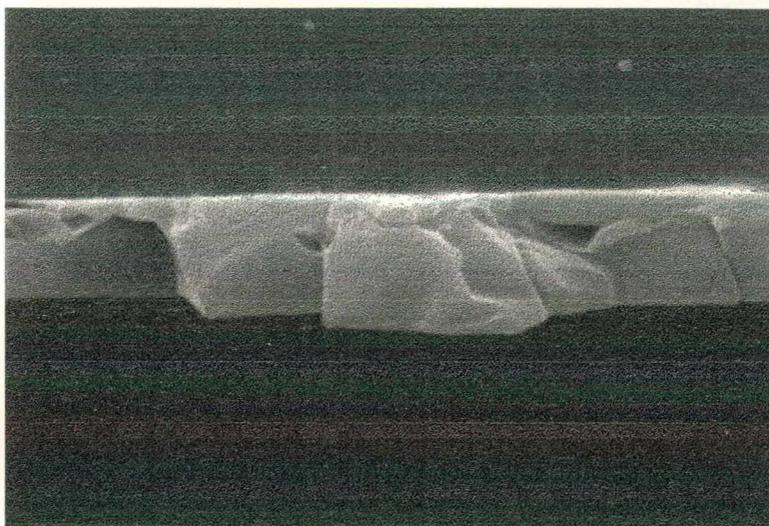


FIGURA 29(A): Micrografias de MEV de um corte transversal de eletrodo de (ITO) coberto com filme gerado galvanostaticamente. Aumento de 4000x. Feixe de energia de 20.0 kV;

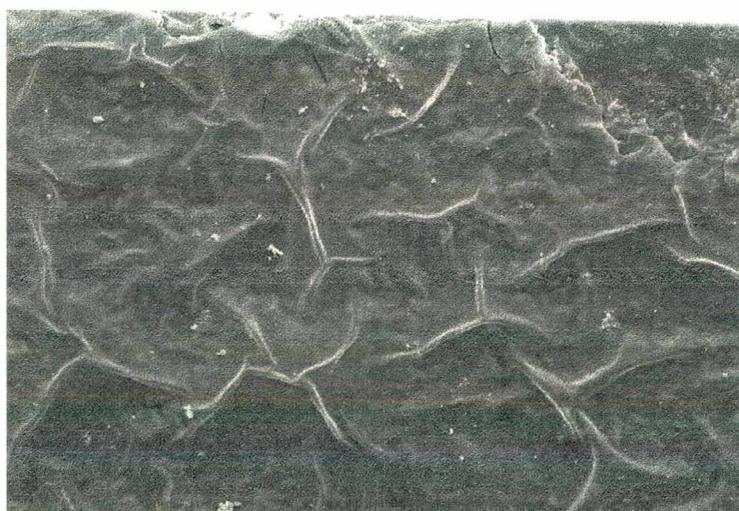


FIGURA 29(B): Micrografia de MEV de um eletrodo de placa de Pt, revestido galvanostaticamente por poli- $\{trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{pmp})_4]\}$. Aumento: 400x. Feixe de energia: 20.0 kV.

4.2 COMPLEXO *trans*-[RuCl₂(vpy)₄]

A eletrodeposição de filmes poliméricos com centros redox apresenta perspectivas promissoras para aplicação em proteção contra corrosão e eletrocatalise, em que metais de baixo estado de oxidação, adicionados a matriz polimérica atuam como anodos de sacrificio. Além do mais, quando aplicado sobre um substrato poroso, o material resultante pode atuar com catalisador de leito fixo. Vários relatos de eletrodeposição oxidativa de filmes para proteção contra corrosão podem ser encontrados na literatura [103-109]. Não obstante, eletrodeposição oxidativa mostra uma desvantagem quando aplicada em metais ativos e ligas, uma vez que dissolução anódica do substrato pode ocorrer, caso o potencial para a reação de eletropolimerização tenha valor similar ao da dissolução.

De modo a superar tais dificuldades, um novo complexo da família *trans*-[RuCl₂(L)₄] com L contendo sítios eletropolimerizáveis redutivamente foi sintetizado e caracterizado. A estrutura molecular proposta para esse complexo é mostrada na Figura 30. Por processo eletrorredutivo, filmes são gerados na região de potencial de proteção catódica do substrato, conferindo alta estabilidade ao metal durante o processo de eletropolimerização.

No presente item, serão mostrados os resultados referentes à síntese, caracterização espectroscópica e propriedades eletroquímicas desse complexo, além da preparação e caracterização eletroquímica de eletrodos inertes de Pd e Pt, bem como eletrodos sinterizados de Fe+5%Ni e Fe+10%Ni modificados por poli-*{trans*-[RuCl₂(vpy)₄]. Também serão abordados aspectos referentes à eficiência dos filmes contra a corrosão dos eletrodos sinterizados.

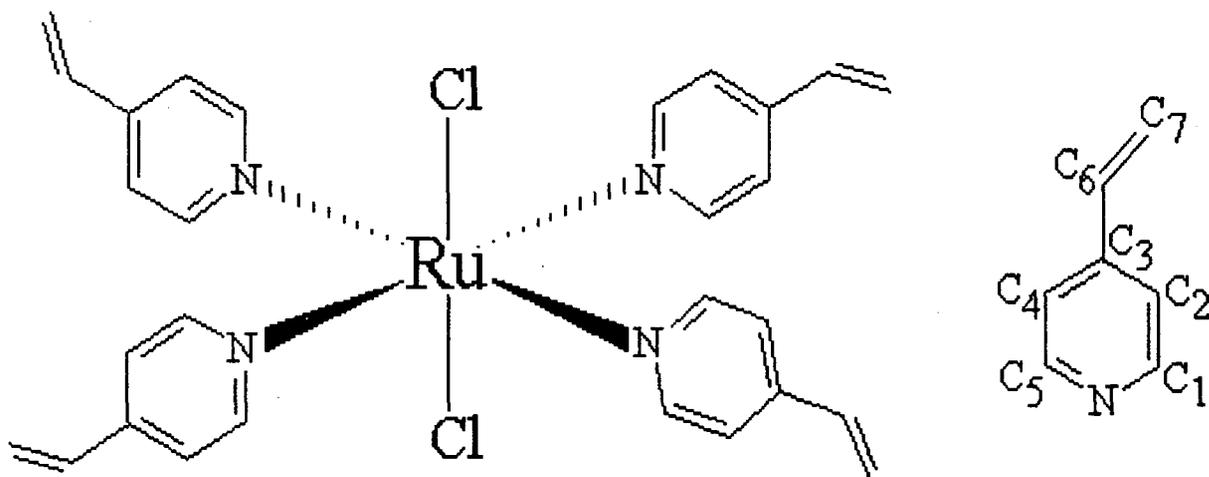


FIGURA 30: Estrutura proposta para o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄].

4.2.1 SÍNTESE

A rota sintética aqui empregada, via solução de azul de rutênio, tem apresentado sucesso na síntese de complexos correlatos, com altos rendimentos, conforme descrito anteriormente para o *trans*-[RuCl₂(pmp)₄]. A chave para o sucesso dessas sínteses tem sido aparentemente, a adição de pequenas quantidades de hidroquinona, que possivelmente atua como inibidor radicalar, prevenindo ambas, polimerização intra- e intermolecular do ligante no meio reacional.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

O espectro eletrônico para o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄], obtido em diclorometano acusa a presença de uma banda intensa, situada em 446 nm e outra, menos intensa, na forma de um ombro, localizada 500 nm. De acordo com Poddar [88], essas bandas devem corresponder a transições eletrônicas do tipo ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ e ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$.

Para o complexo *trans*-[RuCl₂(py)₄], observa-se uma banda com absorção máxima em 398 nm (em CHCl₃). Esse deslocamento das bandas para a região do vermelho (desvio batocrômico) de cerca de 48 nm se deve à presença do grupo vinílico substituinte, na posição 4 do anel piridínico. O efeito de grupos substituintes na posição 4 do anel apresentam maior influência sobre a densidade eletrônica do heteroátomo (N). Comparando o espectro do *trans*-[RuCl₂(py)₄] com o do *trans*-[RuCl₂(pmp)₄], cujo substituinte se encontra na posição 3 do anel, não são observadas diferenças significativas.

Nesse sentido, o espectro eletrônico para o *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] está em concordância com os obtidos para o complexo análogo *trans*-[RuCl₂(inic)₄], onde inic é o ácido 4-piridinacarboxílico, que apresenta $\lambda_{\text{máx}}$ em 464 nm [13]. A Tabela II da referência [73] resume dados espectrofotométricos e eletroquímicos para diversos complexos de fórmula geral *trans*-[RuCl₂(L)₄].

4.2.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

O espectro de infravermelho do complexo difere muito pouco do ligante livre (não-coordenado) [10], com pequenas diferenças nos valores dos comprimentos de onda das principais bandas de absorção, indicando que a maioria dos modos vibracionais são preservados após a coordenação do ligante 4-vinilpiridina ao centro metálico de rutênio. Três bandas principais têm sido identificadas para o complexo: a de 925 cm⁻¹, 995 cm⁻¹ e 1630 cm⁻¹. As duas primeiras bandas são finas e intensas, enquanto que a intensidade da última é menor. Tais bandas são típicas de grupos vinílicos substituintes [110]. Uma banda de intensidade média, típica de grupos vinílicos, foi encontrada a 1419 cm⁻¹, resultante da vibração de deformação angular simétrica no plano do metileno terminal. A modificação mais proeminente observada consiste de duas bandas posicionadas em 640 cm⁻¹ e 426 cm⁻¹, correspondendo ao anel piridínico

coordenado. As mesmas bandas no ligante não coordenado são observadas a 605 cm^{-1} e 405 cm^{-1} , respectivamente. Conforme foi descrito no item 4.1.3. esses desvios também foram observados por Clark [91] em outros complexos octaédricos.

4.2.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H E ^{13}C

A distinção entre as geometrias *cis* ou *trans* é baseada na análise dos picos de RMN ^1H dos prótons próximos ao nitrogênio do anel piridínico. A Tabela IV apresenta os resultados correspondentes aos espectros de RMN ^1H e ^{13}C para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]$, obtidos em CDCl_3 .

O espectro de RMN ^1H claramente sugere geometria *trans* para o complexo. Conseqüentemente, é esperado que o espectro de RMN ^{13}C apresente apenas um sinal para o par C1-C5 e outro, correspondente ao par C2-C4. Isso é coerente, uma vez que os carbonos C1-C5 e C2-C4 são equivalentes. Não obstante, uma diferença de 3,6 ppm foi observada entre os picos C1 e C5 e 3,1 ppm entre C2 e C4. Não foi possível ainda, elucidar a razão para essas diferenças espectrais. A existência de diferentes ambientes resultantes de uma possível conformação radial inclinada dos anéis piridínicos em torno do centro metálico pode ser uma justificativa plausível. Além do mais, a rota sintética empregada, via azul de rutênio, tem sido utilizada com sucesso por vários grupos [10,13,16,36], resultando sempre em compostos de geometria *trans*.

TABELA IV: Dados de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C para *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]$ em CDCl_3 .

^1H δ (ppm)	Atribuição	^{13}C δ (ppm)	Atribuição
8,52	2H_2 , H-Ar, dd, 2.0 e 7.6Hz	160,2	C1
7,30	2H_3 , H-Ar, dd, 1.5 e 7.6Hz	136,5	C2
6,70	1H_X , -CH=, dd, 11 e 18Hz	116,0	C3
5,71	1H_B , =CH ₂ , dd, 2 e 11Hz	133,4	C4
5,69	1H_A , =CH ₂ , dd, 2 e 18Hz	156,6	C5
		122,7	C6
		119,5	C7

4.2.5 ESPECTROSCOPIA ELETROQUÍMICA

Medidas de espectroscopia eletroquímica foram realizadas segundo procedimento descrito na literatura [79], num intervalo de potencial entre -0,30 e 0,30 V vs. Ag/AgNO_3 . A Figura 31 corresponde aos espectros eletrônicos registrados durante o processo de oxidação. As características espectrais foram similares às de outros complexos correlatos [13,36]. A principal banda de absorção, localizada em 446 nm desaparece gradualmente durante a oxidação do centro metálico, como pode ser visto na Figura 31. Simultaneamente, surge uma nova banda, com absorção máxima em 310 nm, correspondendo a formação de Ru^{3+} . A presença de um ponto isobéstico em 370 nm sugere a ausência de qualquer espécie intermediária no processo de desaparecimento do *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]^0$ e o surgimento do *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]^+$. Para potenciais aplicados menores que $E_{1/2}$, os espectros correspondente às espécies reduzidas são prontamente restabelecidos. O sistema segue a equação de Nernst, com $E_{1/2} = -0,10$ V vs. Ag/Ag^+ , obtido a partir de um traçado gráfico do E_{aplicado} vs. $\log ([\text{O}]/[\text{R}])$. A inclinação do traçado gráfico é de aproximadamente 59 mV, correspondendo a um processo redox envolvendo um elétron. Esse resultado corrobora o obtido pela análise do FWHH, estabelecido pela técnica

de voltametria de pulso diferencial, ou seja, 100,0 mV. O desaparecimento da banda de transferência de carga metal ligante, localizada em 446 nm e o surgimento de uma nova banda em 310 nm também pode ser observada por titulação volumétrica, com o uso de alíquotas de Br_2 dissolvido em diclorometano. O que ocorre nesse caso, é a oxidação do centro metálico por um agente químico, o Br_2 . As espécies, resultantes nesse caso, são presumivelmente, o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]^+$. O espectro da espécie reduzida *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]^0$, é prontamente restabelecido após redução da solução de amálgama de zinco em ácido sulfúrico.

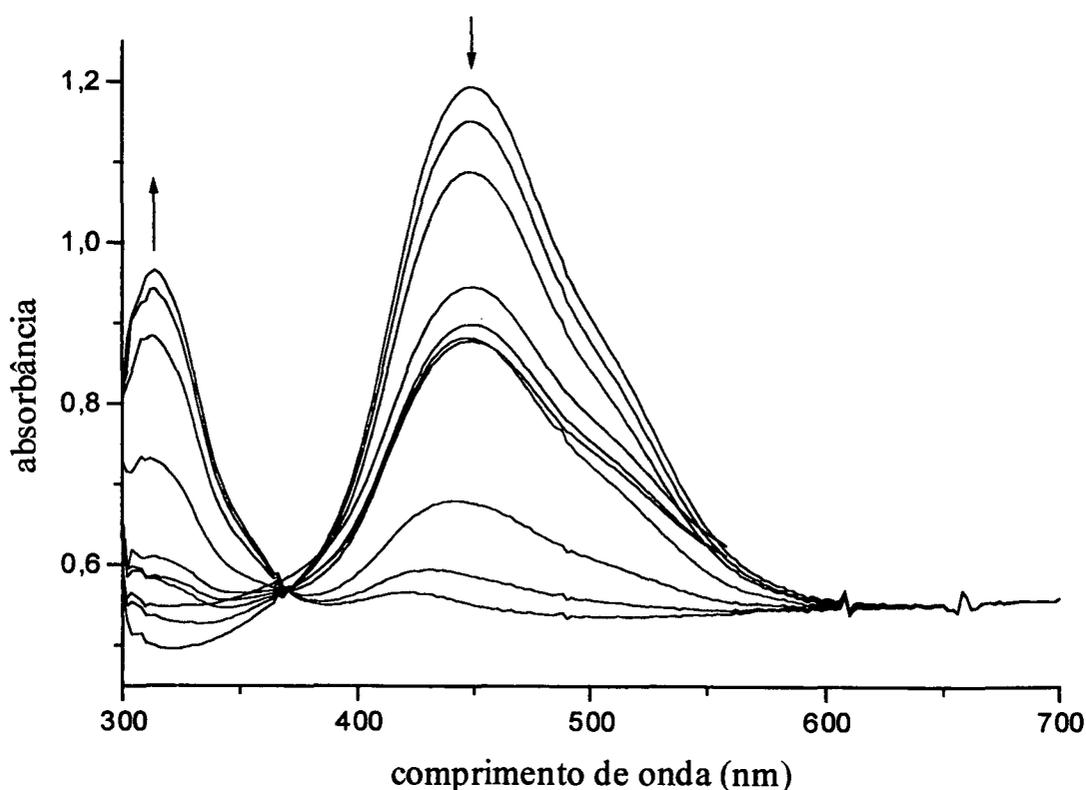


FIGURA 31: Espectro eletrônico da oxidação do *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]$ em EOT/ITO obtido na faixa de potencial de $-0,30$ a $0,30$ V vs. Ag/Ag^+ em $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (9:1 v/v) $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HTBA.

4.2.6 ELETROQUÍMICA DO MONÔMERO *trans*-[RuCl₂(vpy)₄]

Na tentativa de correlacionar as propriedades redox do centro metálico do complexo de rutênio em solução e fixado na matriz polimérica, o comportamento eletroquímico do monômero foi amplamente investigado. A Figura 32 mostra um voltamograma cíclico, registrado numa velocidade de variação de potencial de 100 mV.s⁻¹.

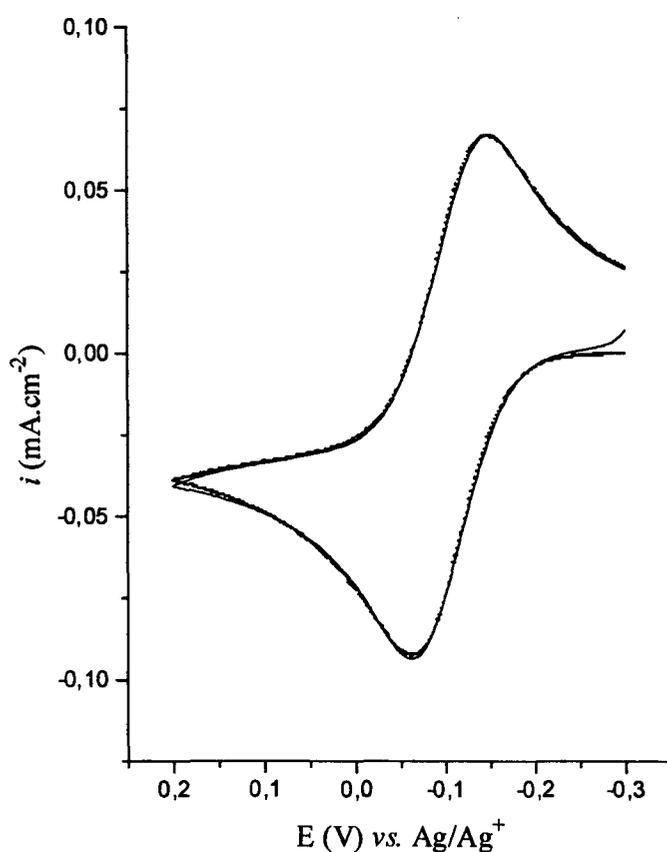


FIGURA 32: Voltamograma cíclico obtido para o processo redox *trans*-[RuCl₂(vpy)₄]^{0/+} ($5,0 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) em CH₃-CH₂Cl₂ (9:1) 0,1 mol.dm⁻³ HTBA (linha sólida) e simulada pelo COOL (linha pontilhada).

Os dados foram obtidos com a concentração de monômero de $5,0 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ em solução acetonitrila/diclorometano (9:1 v/v) contendo HTBA 0,1 mol.dm⁻³. A onda com E_{pa} em

-61,19 mV é atribuída ao processo redox $\text{Ru}^{2+/3+}$, ao passo que a onda observada em $E_{\text{pc}} = -145,8$ mV corresponde ao processo redox $\text{trans}[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]^{+/0}$. O valor para $E_{1/2}$ de -103,5 mV vs. Ag/Ag^+ é similar ao valor encontrado por Mukaida e colaboradores [16] para o $\text{trans}[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$. Valores similares também foram obtidos para complexos similares [13,36]. Convém assinalar que, embora tanto o $\lambda_{\text{máx}}$, quanto o $E_{1/2}$ sejam fortemente afetados pela natureza e posição dos grupos substituintes presentes nos ligantes, para esse complexo, o valor de $E_{1/2}$ não foi afetado.

Uma série de voltamogramas cíclicos, registrados a várias velocidades de variação de potencial mostram linearidade nos traçados gráficos de i_{pa} vs. $v^{1/2}$, seguindo a equação de Randles-Sevick. Após correção de queda ôhmica de 50Ω , ΔE_p assume valor de 84,61 mV. O FWHH, obtido pela técnica de voltametria de pulso diferencial é de 100 mV, e está próximo ao valor teórico de 90 mV, que corresponde a um processo envolvendo a transferência de um elétron. A relação $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ permanece próxima da unidade em toda faixa de velocidade de variação de potencial investigada. Varreduras consecutivas em torno do par redox $\text{Ru}^{3+/2+}$ mostrou que o perfil voltamétrico permanece constante durante todo o tempo. Isso demonstra a estabilidade do complexo em solução. Os voltamogramas experimentais mostram boa correlação com os simulados pelo algoritmo COOL [93] para um mecanismo eletroquímico envolvendo um processo redox *quasi*-reversível.

A região de potencial negativo (catódica), em que ocorre a redução do grupo vinílico também foi investigada. O perfil voltamétrico mostrado na Figura 33, corresponde a uma varredura registrada a $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, iniciando em $-0,40 \text{ V}$ e finalizando em $-2,80 \text{ V}$, retornando então para $0,30 \text{ V}$ e, finalmente, parando em $-0,40 \text{ V}$. Em $-1,49 \text{ V}$ observa-se uma onda irreversível de redução (onda I). A segunda onda, também irreversível e de menor intensidade, é observada em $-2,38 \text{ V}$ (onda II). Essa onda é atribuída à redução do ligante. Essa observação está em concordância com os resultados obtidos nas deposições potenciostáticas, que serão

apresentados adiante. A onda III, localizada em $-0,60$ V, corresponde, provavelmente, à oxidação do esqueleto polimérico. As ondas IV e V correspondem à oxidação e redução do centro metálico, respectivamente. É interessante observar que em $-2,56$ V ocorre o fenômeno de *trace-crossing*, típico de nucleação de filmes [5].

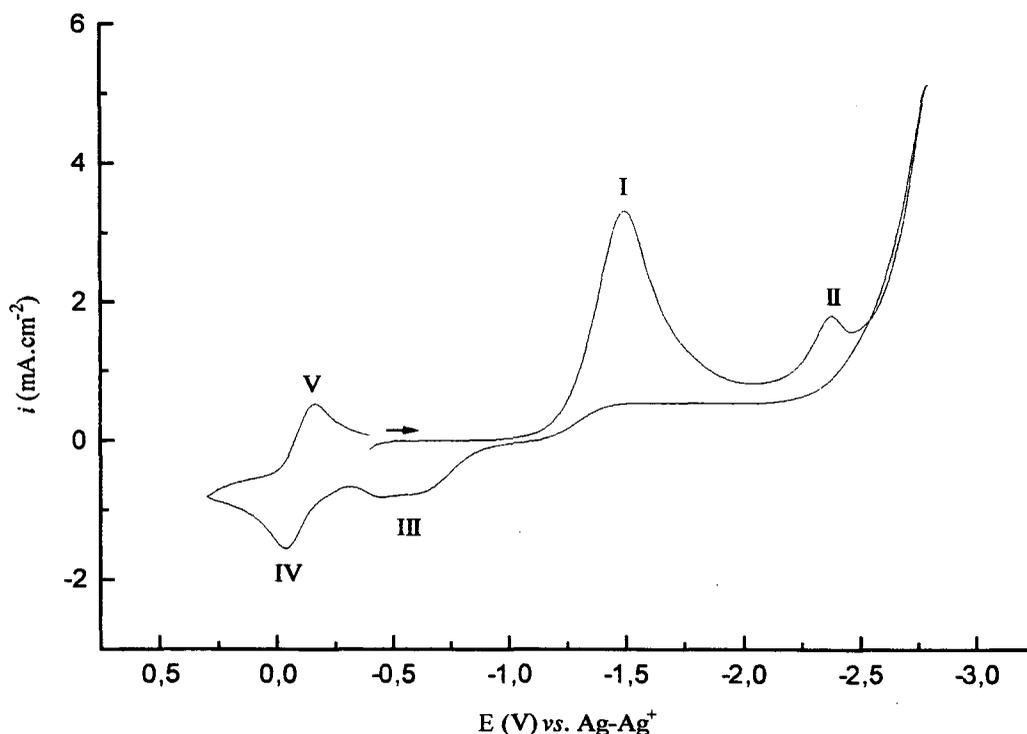


FIGURA 33: Voltamograma cíclico para o *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] (5×10^{-3} mol.dm⁻³) registrado a 200 mV.s⁻¹ em eletrodo de Pd ($0,115$ cm²). CH₃CN-CH₂Cl₂ (4:1). HTBA $0,1$ mol.dm⁻³.

4.2.7 ELETRODEPOSIÇÃO

Tem sido sugerido, na literatura, que a polimerização de vinilpiridina pode ser anionicamente iniciada [64]. Sucessivas adições de monômeros seguem a geração de um carbânion, resultando num ânion com elevado peso molecular. Nesse ponto, é essencial que um solvente polar aprótico estabilize o carbânion intermediário. Solventes próticos não são

recomendados, uma vez que qualquer reação que possa destruir o carbânion deve interromper a eletropolimerização. Um aspecto chave no sucesso da eletropolimerização está na escolha do sistema de solvente adequado. Assim, o sistema binário acetonitrila/diclorometano (4:1) tem sido usado por satisfazer ambas condições, solvente aprótico e solubilização do monômero. Filmes redox de poli *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] puderam ser preparados usando diferentes técnicas, em várias condições.

i - ELETRODEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA

Filmes foram gerados potenciostaticamente em eletrodos inertes de platina, paládio, ouro, carbono e carbono vítreo, bem como em eletrodos sinterizados de Fe-5%Ni e Fe-10%Ni. Dentre os eletrodos inertes, os que apresentaram maior eficiência foram Pd e Pt. A quantidade de material eletrodepositado num potencial aplicado específico pode ser ajustada, controlando-se o tempo de deposição ou a quantidade de carga consumida no processo. Após eletrodeposição, eletrodos foram lavados em banho de acetona em ultra-som e transferidos para uma célula contendo solvente/eletrólito (2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³). Então, os eletrodos modificados foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica. Filmes foram gerados potenciostaticamente em diferentes tempos e potenciais. Para potenciais menores que -2,20 V não se observa formação de filme, mesmo para tempos de deposição superiores a 45 minutos. No intervalo de -2,20 V a -2,30 V, os filmes formados são muito finos. Algumas vezes, não chegam a se formar. Acima de -2,40 V, crescem facilmente, até potencial de -2,80 V. Acima desse potencial, ocorre decomposição do sistema solvente-eletrólito.

Conforme foi demonstrado anteriormente para o complexo *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] o potencial limite empregado afeta sensivelmente as características dos filmes formados. Assim, de modo a estabelecer os parâmetros ótimos de crescimento, o potencial de polimerização foi

variado sistematicamente de $-2,0$ a $-2,8$ V, para tempos de deposição de 15, 30 e 45 minutos. Para potenciais abaixo de $-2,4$ V, os filmes formados são muito finos e os perfis voltamétricos mal definidos. Acima desse valor, ocorre o rápido crescimento, atingindo um patamar no intervalo de $-2,6$ a $-2,8$ V. Os principais resultados obtidos para esses filmes são apresentados na Tabela V. Os resultados obtidos em eletrodos de platina (não mostrados) são análogos.

Com base nesses dados, pode-se afirmar: (a) para um determinado potencial de polimerização, o $E_{1/2}$ permanece constante em toda faixa de velocidade estudada (25 a 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), entretanto, desloca-se catodicamente cerca de 20 mV, à medida que o potencial de polimerização se torna mais negativo.

(b) O $E_{\text{superfície}}^{0'}$ é próximo ao do monômero em solução (-103 mV), sugerindo que o centro metálico de rutênio não é significativamente afetado pela eletropolimerização. Estudos prévios [34,35,61,63,65] que reportam a preparação de filmes redox derivados de unidades monoméricas à base de complexos metálicos de ferro e rutênio, com ligantes substituídos por grupos vinílicos revelam resultados semelhantes. Resultados análogos foram obtidos para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{pmp})_4]$, conforme descrito anteriormente no item 4.1.10; (c) O valor de ΔE_p para determinada velocidade de varredura aumenta consideravelmente à medida que o potencial de polimerização se torna mais negativo, conforme pode ser observado na Tabela V. Tais valores para ΔE_p não podem ser atribuídos somente a efeitos de queda ôhmica, que são consideráveis, e não podem ser desprezados em altas velocidades de variação de potencial. Nesse caso, entretanto, eles devem ser racionalizados em termos da cinética de transferência de elétrons; (d) para um determinado potencial de polimerização, o ΔE_p cresce linearmente com o aumento da velocidade de varredura; (e) as inclinações das retas obtidas a partir dos traçados gráficos de $\log(i_{pa})$ vs. $\log(v^{1/2})$, são próximas da unidade para filmes menos espessos (menor número de monocamadas). À medida que os filmes se tornam mais espessos (maior número de monocamadas), tendem a $0,50$, forte indicativo de mudança de mecanismo no processo redox;

(f) varreduras consecutivas em torno do potencial de oxidação do centro metálico mostraram que a eletroatividade dos filmes não é afetada, mesmo quando o número de ciclos excede a 500; (g) a relação i_{pa}/i_{pc} , bem como Q_a/Q_c , permanece constante e próxima da unidade em toda faixa de velocidade estudada.

TABELA V: Parâmetros eletroquímicos para eletrodos de Pd modificados por poli-*{trans-[RuCl₂(vpy)₄]}*. Velocidade de varredura 75 mV.s⁻¹. 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. Tempo de deposição de 15 minutos.

E_{pol} (V)	$E^{0'}_{superfície}$ (mV)	ΔE_p (mV)	$\Gamma_T^{aparente}$ (mol.cm ⁻²)	nº de monocamadas	a
-2,4	-162,9	57,5	$5,14 \times 10^{-9}$	64,25	0,95
-2,5	-163,5	62,4	$1,22 \times 10^{-8}$	152,5	0,87
-2,6	-173,1	196,2	$4,44 \times 10^{-8}$	555	0,67
-2,7	-174,7	185,9	$4,68 \times 10^{-8}$	585	0,68
-2,8	-179,7	197,0	$5,00 \times 10^{-8}$	625	0,58

Vários eletrodos de platina e paládio foram usados para avaliar as propriedades redox num sistema solvente/eletrólito contendo ferroceno. A onda típica do par ferroceno/ferrocínio foi essencialmente bloqueada. Após polimento mecânico do eletrodo para remoção do filme, o perfil voltamétrico do ferroceno foi prontamente restabelecido. Isso corrobora os resultados de microscopia eletrônica de varredura que revelam o recobrimento uniforme da superfície do eletrodo.

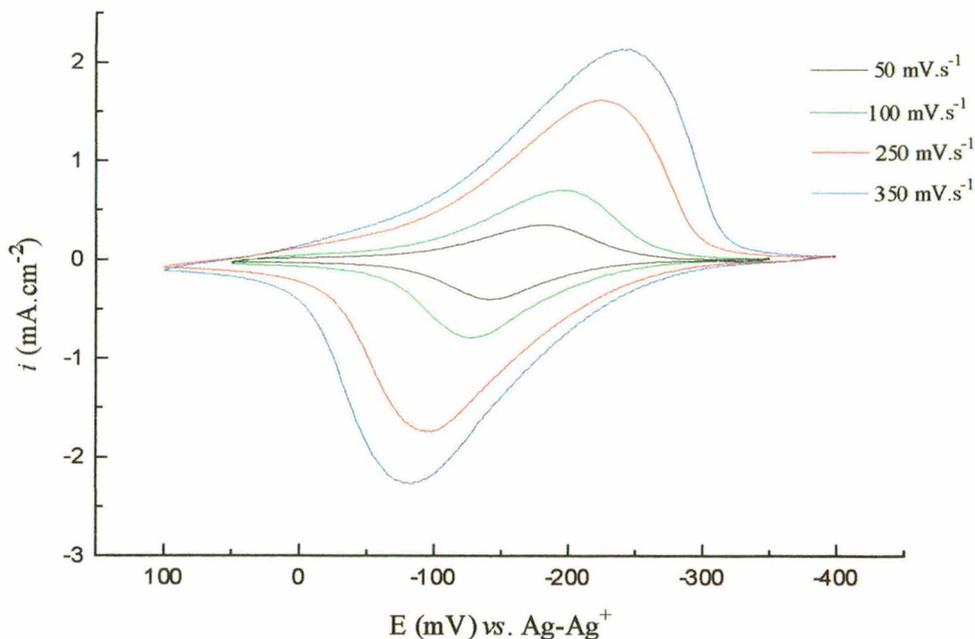


FIGURA 34: Perfil voltamétrico para um eletrodo de Pd modificado por poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$. 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. — 50 mV.s⁻¹; — 100 mV.s⁻¹; — 250 mV.s⁻¹; — 350 mV.s⁻¹

Os resultados obtidos pela técnica de voltametria de pulso diferencial revelam valor de FWHH em torno de 200mV. Os valores de $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ foram obtidos pela integração das ondas voltamétricas, de acordo com o modelo proposto na literatura [64]. O modelo considera o valor de $8,3 \times 10^{-11}$ mol.cm⁻² para uma monocamada.

Em caráter ilustrativo, a Figura 34 apresenta os perfis voltamétricos registrados em diversas velocidades de variação de potencial, para filme gerado potenciostaticamente a -2,40 V, durante 15 minutos em eletrodo de paládio

A Figura 35 corresponde a um traçado gráfico do E_{aplicado} vs. $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ para eletrodos de paládio modificados por filmes de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ gerados potenciostaticamente durante 15 minutos em vários potenciais. É nitidamente perceptível que a maior taxa de deposição ocorre quando o potencial aplicado é igual ou superior a -2,6 V, corroborando com o

ponto de *trace-crossing* mostrado na Figura 33. Além do mais, acima desse valor, não ocorre substancial aumento na eficiência de deposição. A deposição só ocorre de maneira considerável, para potenciais iguais ou maiores que $-2,4$ V. Esse potencial é muito próximo ao da onda II do voltamograma da Figura 33, o que sugere que essa onda de redução corresponde ao processo de polimerização do monômero. Entretanto, em alguns casos, foi possível obter filmes, mesmo que de péssima qualidade, em potenciais um pouco mais baixos, ou seja, entre os valores de potencial entre as ondas I e II. Resultados análogos foram obtidos por diversos autores, em estudos com complexos contendo ligantes do tipo vinil-bipiridina [34,35]. Assim, o potencial de $-2,6$ V foi estabelecido como sendo o melhor para deposições potencioestáticas em eletrodos de Pd e Pt.

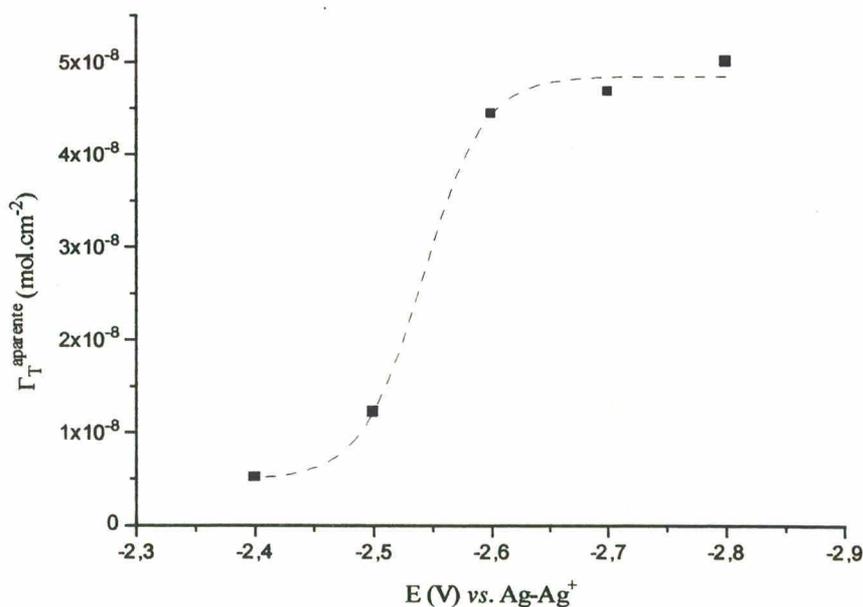


FIGURA 35: Traçado gráfico do E_{aplicado} vs. $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ para filmes de poli- $\{trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]\}$ crescidos sobre Pd, gerados potencioestaticamente. Tempo de deposição de 15 minutos.

A partir da curva apresentada na Figura 35, selecionou-se o potencial de $-2,6$ V para se estudar o efeito do tempo de polimerização. Filmes foram crescidos em tempos de 15, 30 e 45 minutos. Os eletrodos modificados foram caracterizados voltametricamente. A Figura 36 mostra

voltamogramas cíclicos típicos, registrados a 100 mV.s^{-1} . A análise dos traçados gráficos revelam que as correntes de pico aumentam linearmente com o tempo de deposição. Entretanto, diferenças sensíveis são observadas entre os filmes gerados em 15 minutos e os gerados em 30 e 45 minutos. Filmes crescidos em 15 minutos sofrem menor variação de ΔE_p em função do aumento da velocidade de varredura, ou seja, 56 mV para velocidade de 25 mV.s^{-1} e 150 mV para velocidade de 500 mV.s^{-1} . Filmes crescidos durante 30 e 45 minutos sofrem maior variação de ΔE_p em função do aumento da velocidade de varredura. Para ambos, ΔE_p a 25 mV.s^{-1} é da ordem de 56 mV, e a 500 mV.s^{-1} , 336 mV. Aqui também se observa um deslocamento catódico para $E_{1/2}$, à medida que o tempo de deposição aumenta, indo de -170 mV para tempos de 15 minutos e -203 mV para tempos de 30 e 45 minutos. Em todos os casos, $E_{1/2}$ se mostrou independente da velocidade de variação de potencial.

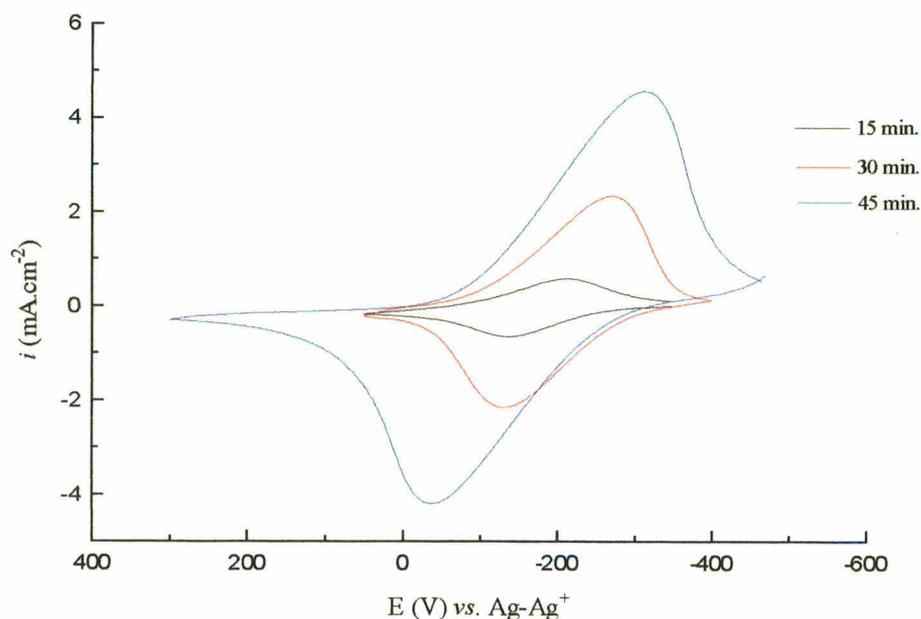


FIGURA 36: Voltamogramas cíclicos de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ crescidos sobre Pd em diferentes tempos, a $-2,6 \text{ V}$. Velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} . 2-butanona/HTBA $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$.

ii - ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA

Em adição ao crescimento potencioestático, filmes também foram gerados galvanostaticamente numa variedade de eletrodos, incluindo os convencionais (ou inertes) de platina e paládio, bem como em eletrodos cilíndricos sinterizados de Fe-5%Ni e Fe-10%Ni. Não foi observado crescimento de filmes para densidades de corrente abaixo de $0,50 \text{ mA.cm}^{-2}$, mesmo para longos períodos de deposição (maior que 90 minutos). Densidades de corrente superiores a $5,00 \text{ mA.cm}^{-2}$ resultaram em filmes com propriedades indesejáveis, ou seja, frágeis e pouco aderentes. Os melhores resultados foram obtidos quando as deposições foram conduzidas com o emprego de densidades de corrente no intervalo de $1,00$ a $5,00 \text{ mA.cm}^{-2}$.

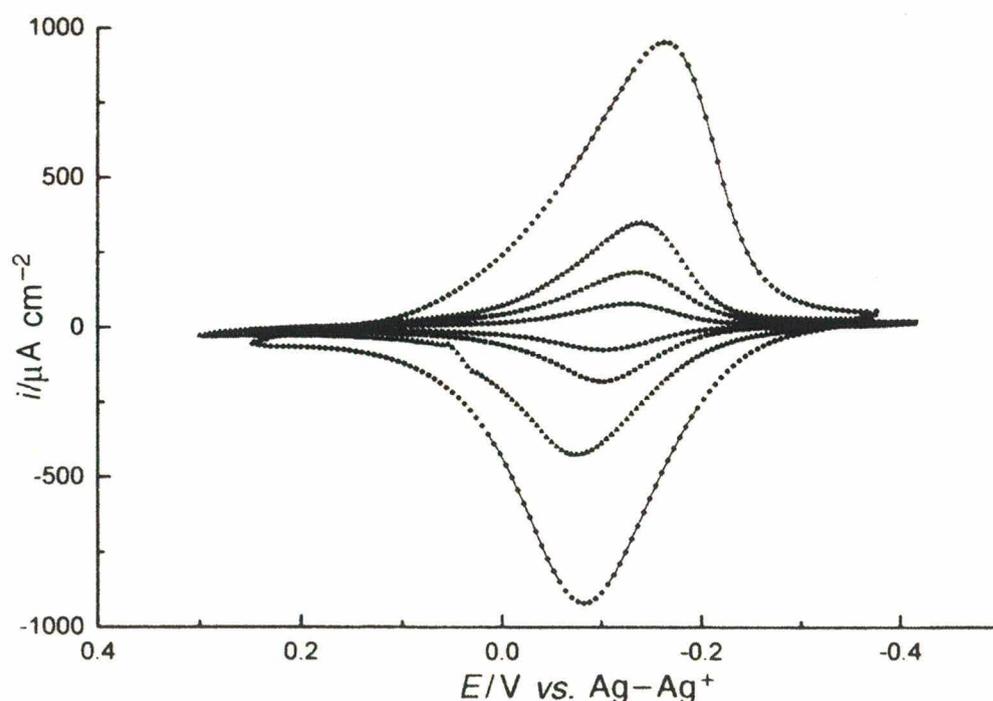


FIGURA 37: Voltamogramas cíclicos para um filme de poli- $\{trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]\}$ crescido galvanostaticamente num eletrodo de Pd durante 10 minutos. Densidade de corrente: $4,30 \text{ mA.cm}^{-2}$. 2-butanona/HTBA $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. (●) 50 mV.s^{-1} ; (■) 100 mV.s^{-1} ; (▲) 200 mV.s^{-1} ; (◆) 500 mV.s^{-1} .

A Figura 37 mostra o perfil voltamétrico obtido a várias velocidades de variação de potencial de filmes gerados galvanostaticamente em eletrodos de paládio com densidade de corrente de $4,30 \text{ mA.cm}^{-2}$, durante 10 minutos.

Traçados gráficos obtidos a baixas velocidades de variação de potencial mostram perfil sinoidal, com ΔE_p próximo de 20 mV. O aumento na velocidade de variação de potencial distorce o perfil. O valor de $E_{1/2}$ obtido (-120 mV) é compatível ao obtido para filmes crescidos potenciostaticamente, indicando que as propriedades redox dos filmes formados são independentes das técnicas empregadas, conforme esperado. Em geral, as propriedades redox dos filmes crescidos potenciostaticamente ou galvanostaticamente foram similares, sugerindo que as características dos filmes são mais pronunciadamente dependentes de parâmetros tais como solvente, concentração de espécie eletroativa, potencial aplicado, tempo e densidade de corrente. A natureza do eletrodo ou o método de deposição apresentam importância menor. A Figura 38 mostra um traçado gráfico do $\log(i_{pa})$ vs. $\log(v)$. A inclinação das curvas foi calculada por ajuste linear, resultando num valor próximo ao da unidade, indicando que o processo de transferência de elétrons foi caracterizado por adsorção de espécies eletroativas no eletrodo. Processos controlados por difusão usualmente apresentam inclinações próximas de 0,5. O $\Gamma_T^{\text{aparente}}$ foi de $1,7 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$, correspondente a 21 monocamadas²¹. Para filmes crescidos em diferentes densidades de corrente, a inclinação das curvas diminui de 1 para cerca de 0,5 com o aumento da taxa de recobrimento, e conseqüentemente, com o aumento da densidade de corrente. Tais resultados podem ser indicativos da ocorrência de processo de multicamadas.

²¹ Considerando o valor para uma monocamada correspondente a $8,3 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$, de acordo com a referência [64].

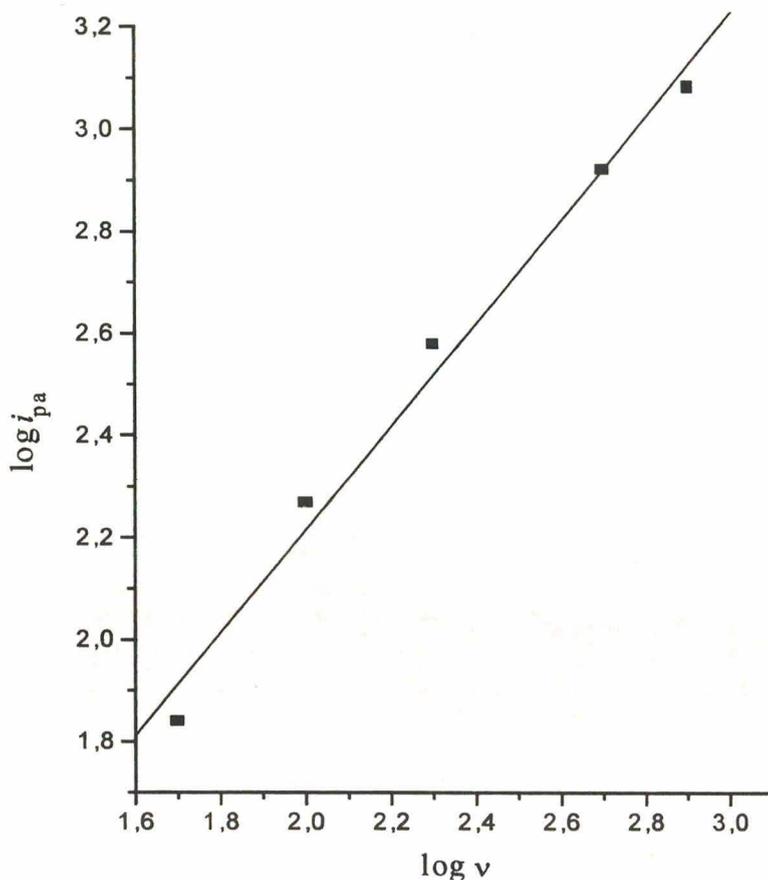
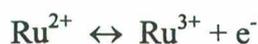


FIGURA 38: Traçado gráfico do $\log(i_{pa})$ vs. $\log(v)$, correspondente ao filme correspondente à Figura 37. (—) teórico; (□) experimental.

4.2.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Medidas de impedância eletroquímica foram feitas para o filme de poli- *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]$ coulometricamente depositados sobre eletrodos de Pt e Pd, em diferentes potenciais em torno da onda voltamétrica do par redox $\text{Ru}^{3+/2+}$. A onda voltamétrica do monômero em solução apresenta um pico anódico e outro catódico, com características *quasi*-reversíveis, representativas do par redox:



Após a deposição do filme sobre Pt ou Pd, a mesma onda se desloca para valores mais negativos de potencial, provavelmente devido à queda ôhmica dentro do filme ou à maior dificuldade de intercalação elétron-contra íon. Também é observada variação no grau de reversibilidade, aumentando no Pd e diminuindo na Pt.

A aplicabilidade de eletrodos modificados pela presença de filmes poliméricos eletroativos é muitas vezes limitada por fatores como transporte de carga no filme e reações de transferência de carga nas interfaces eletrodo/filme e filme/solução, o que torna sua investigação importante. A técnica de impedância eletroquímica permite avaliar esses fatores, se o filme polimérico em estudo exibe uma distribuição dos tempos de relaxação. A Figura 39 apresenta os diagramas de impedância obtidos. Os gráficos de Nyquist apresentam uma variação em função dos potenciais em que foram gerados.

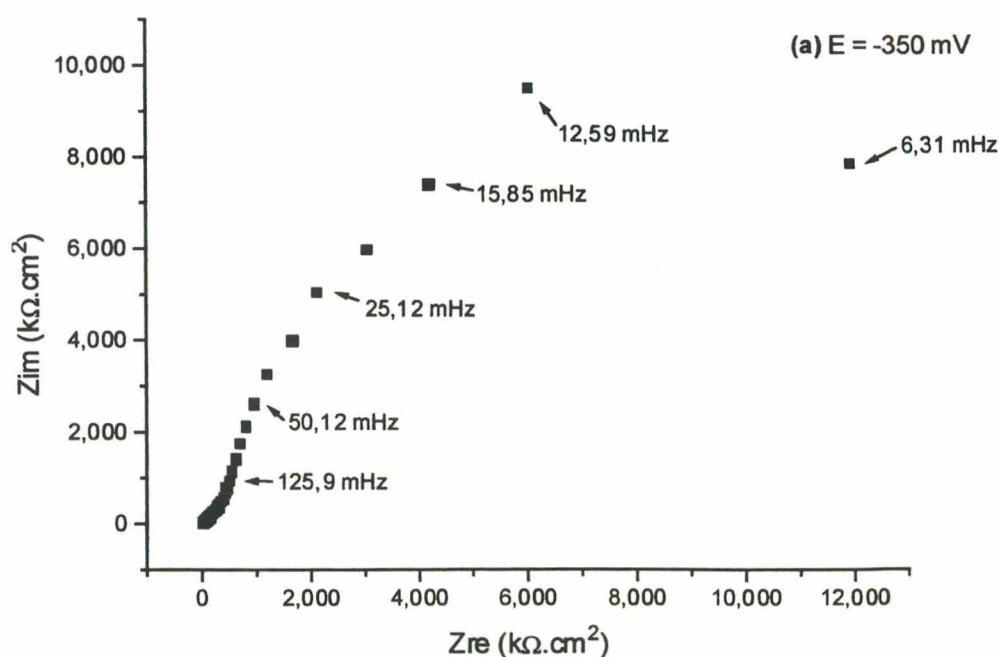


FIGURA 39(A): Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pt/poli-{*trans*-[RuCl₂(vpy)₄]} em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -350 mV.

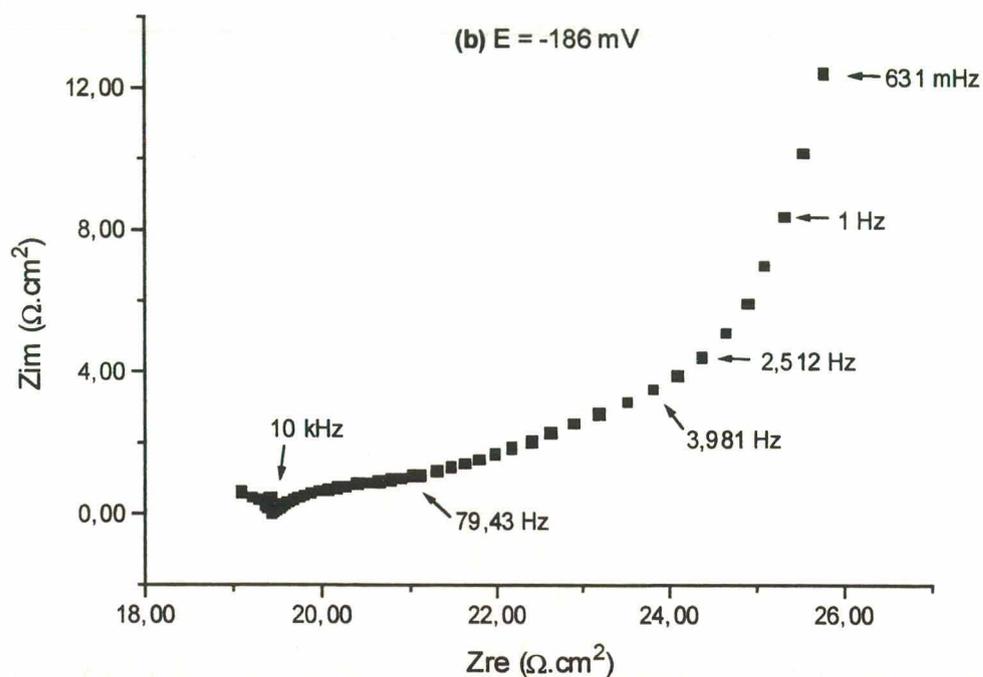


FIGURA 39(B): Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. $E = -186 \text{ mV}$.

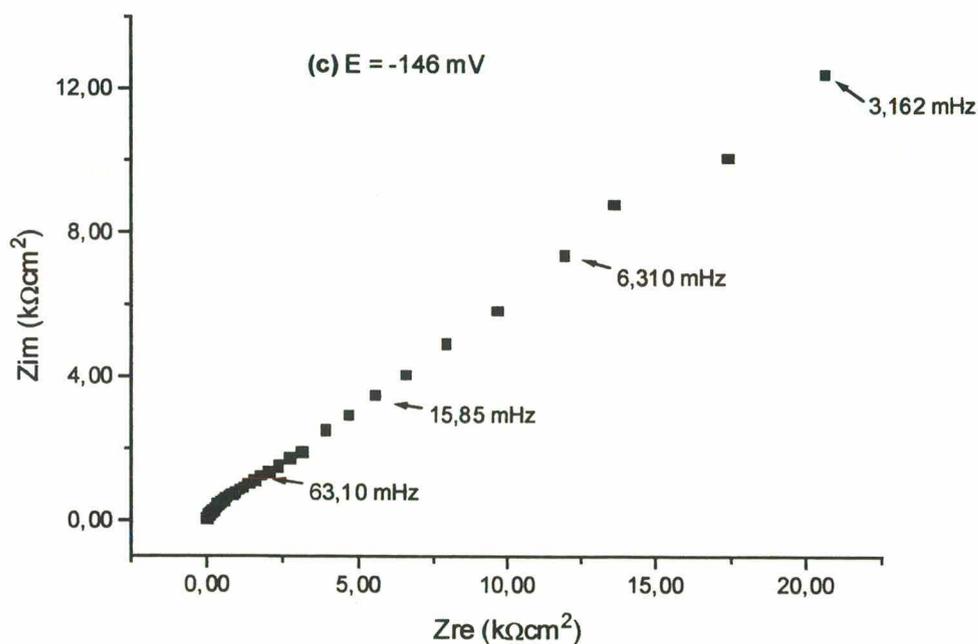


FIGURA 39(C): Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. $E = -146 \text{ mV}$.

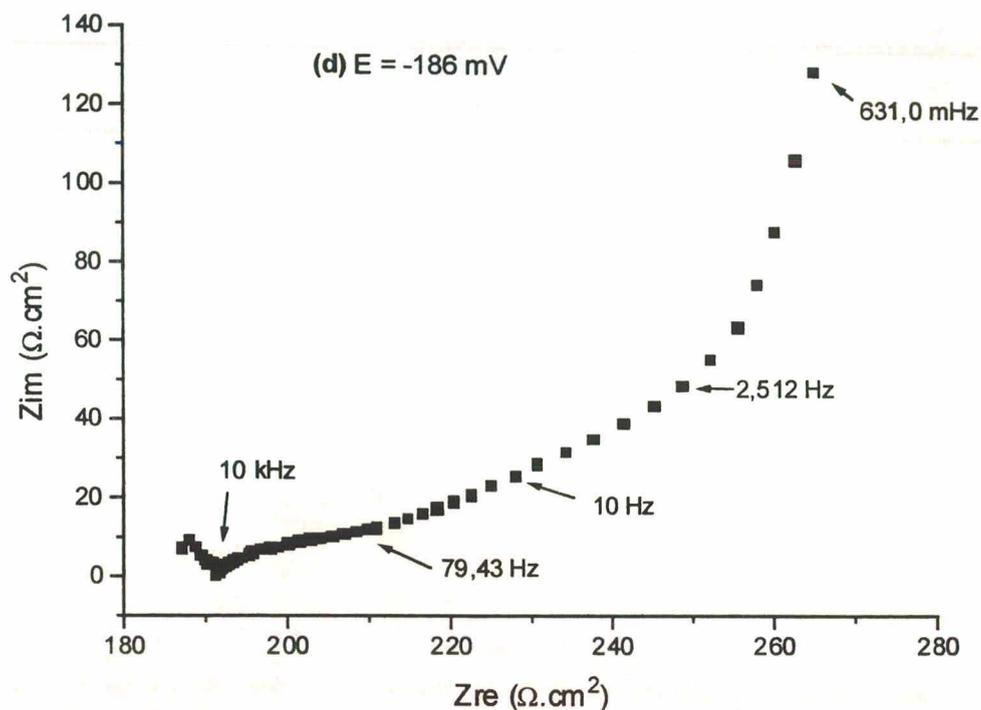


FIGURA 39(D): Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. $E = -186 \text{ mV}$.

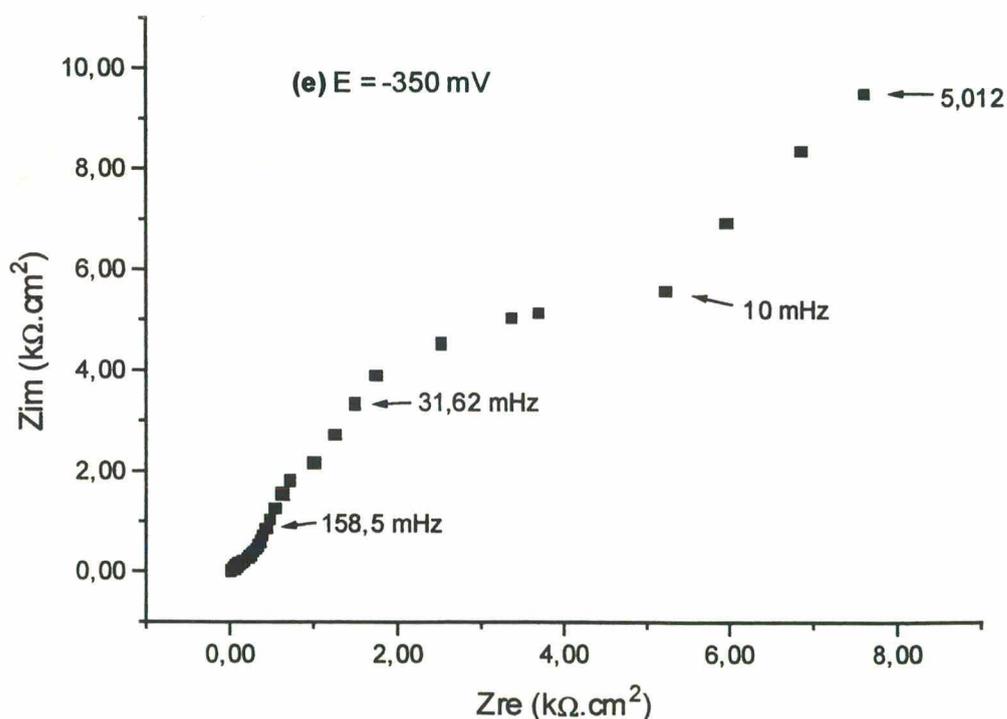


FIGURA 39(E): Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. $E = -350 \text{ mV}$.

Na Figura 39(A), o potencial de -350 mV corresponde a um valor baixo para que ocorra a oxidação do Ru^{2+} , presente inicialmente no filme, para Ru^{3+} . Dois arcos capacitivos, sobrepostos e inseparáveis são observados, que devem representar as interfaces Pt/polímero e polímero/solução, bem como o próprio filme polimérico. A capacitância do filme é avaliada por:

$$C_{\text{filme}} = 1/2\pi f_{\text{máx}} R_{\text{tc}}$$

é $618 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Essa capacitância corresponde à soma em série das capacitâncias das duplas camadas nas interfaces Pt/polímero e polímero/solução, bem como a capacitância do próprio filme. Em (1), $f_{\text{máx}}$ ($12,59$ mHz) corresponde à frequência no ponto máximo do arco capacitivo e R_{tc} ($20,8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) é a resistência à transferência de carga, obtida a partir da intersecção do arco com o eixo real do diagrama de Nyquist.

Na Figura 39(B), no potencial de -186 mV e que corresponde ao $E_{1/2}$ do par redox $\text{Ru}^{2+/3+}$ estará ocorrendo oxidação do Ru^{2+} à Ru^{3+} . O diagrama de Nyquist obtido possui quatro regiões distintas: em altas frequências, acima de 10 kHz, um pequeno arco mal definido, seguido por um arco capacitivo entre 10 kHz e $79,4$ Hz; uma região linear com inclinação próxima a 45° entre $79,4$ Hz e $2,5$ Hz, e, finalmente, uma linha vertical em baixas frequências, abaixo de $2,5$ Hz.

Diagramas de impedância para filmes poliméricos apresentando arco capacitivo em altas frequências, seguido de região linear de inclinação próxima a $\pi/4$ e outra, próxima a $\pi/2$, são descritos na literatura [111,112].

O arco capacitivo observado entre 10 kHz e $79,4$ Hz representa os processos de transferência de carga através das interfaces: saída de elétrons para a Pt através da interface Pt/polímero e entrada de contra-íon PF_6^- através da interface polímero/solução, de modo a garantir a eletroneutralidade do filme. A capacitância avaliada pela equação (9), com R_{tc} igual a $4,4 \Omega\cdot\text{cm}^2$ e $f_{\text{máx}}$ igual a $63,10$ Hz é de $573 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esse valor é alto para capacitâncias de dupla

camada ($< 100 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) e pode estar refletindo um acoplamento com a reta de inclinação próxima a 45° . Essa reta, observada entre 75,4 e 2,5 Hz, indica que, nessa faixa de frequência, o controle do processo de oxidação do centro metálico ocorre por transporte difusional, de elétrons ou de contra-íons através do filme. A inclinação de 0,8 (39°) e o coeficiente de correlação linear de 0,9966 apontam um comportamento próximo à difusão de Warburg. Em frequências menores que 2,5 Hz, a reta adquire inclinação próxima a 90° , mostrando um comportamento capacitivo. Isso indica que ocorreu uma saturação de carga do filme polimérico, devido a sua pequena espessura. O arco mal definido, observado acima de 10 kHz, pode estar associado à condutividade eletrônica da fase polimérica. A resistência eletrônica do filme está em série com a resistência da solução, provocando queda ôhmica no sistema. Esse fato é comprovado pela intersecção do arco com o eixo da impedância real, cujo valor de resistência obtida é de $22,3 \Omega\cdot\text{cm}^2$, enquanto que o obtido para a Pt pura, sem filme, no mesmo meio, é de $12,1 \Omega\cdot\text{cm}^2$.

O diagrama de impedância da Figura 39(C) foi obtido a -146 mV cc , potencial que ainda favorece a oxidação do Ru^{2+} a Ru^{3+} , por se encontrar próximo do E_p anódico. O diagrama apresenta um arco capacitivo, ao qual se sobrepõe uma reta com ângulo aproximado de 31° , e correlação linear de 0,9984. Nesse potencial, a oxidação do centro metálico do polímero possui um controle cinético em altas frequências, representado pela transferência de carga nas interfaces Pt/filme e filme/solução, com R_{tc} igual a $3,8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ e C_{filme} de $415,6 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$. O valor da capacitância também pode estar refletindo um acoplamento com a região de controle difusional de elétrons ou contra-íons dentro do filme, representada pela reta em baixas frequências. A Figura 39(D) mostra o diagrama de impedâncias também obtido a -186 mV dc , mas agora com o filme inicial de Ru^{3+} se reduzindo a Ru^{2+} . Seu aspecto é idêntico ao da Figura 39(B), igual a um arco real definido em altas frequências, cuja resistência reflete a queda ôhmica do sistema, provocada pela resistência não-compensada da solução e a resistência eletrônica do filme ($22 \Omega\cdot\text{cm}^2$); um segundo arco capacitivo representativo da transferência de elétrons ou de contra-íons

nas interfaces Pt/filme e filme/solução. Trata-se de uma região de controle difusional de cargas dentro do filme e em uma região de baixas frequências, com comportamento capacitivo, devido à saturação de carga do filme polimérico. Esse resultado demonstra a reversibilidade dos processos redox dentro do filme. O diagrama da Figura 39(E) foi obtido também a -350 mV cc, a partir de um filme de Ru^{2+} . Esse diagrama é semelhante ao da Figura 39(A), igual a dois arcos capacitivos acoplados com constantes de tempo RC próximas, e que representam a soma em série das capacitâncias do filme e das duplas-camadas nas interfaces Pt/filme e filme/solução. A C_{filme} obtida para R_{tc} igual a $16,1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ e $f_{\text{máx}}$ de 10 mHz foi de $983,5 \text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Os diagramas de impedância obtidos para o filme depositado sobre Pd, em potenciais cc ao redor da onda voltamétrica do par redox $\text{Ru}^{2+/3+}$ foram semelhantes aos obtidos para o filme gerado sobre Pt e estão apresentados na Figura 40. A Tabela VI resume os valores encontrados para ambos os filmes depositados sobre Pt e Pd, a partir das medidas de impedância.

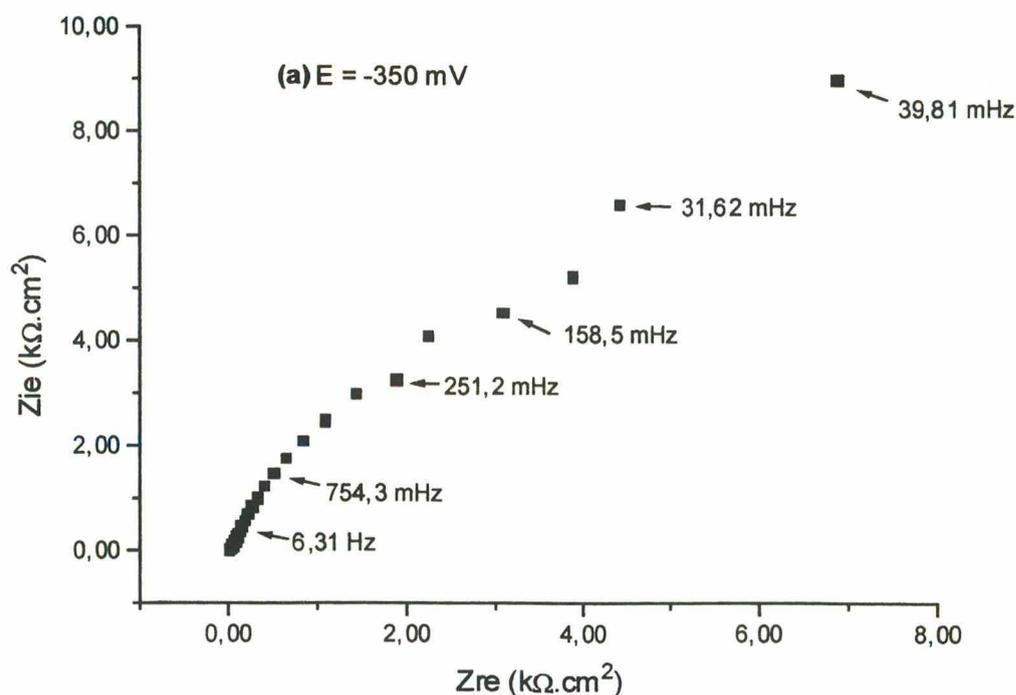


FIGURA 40(A): Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pd/poli-{*trans*-[$\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4$]} em 2-butanona/HTBA $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. E = -350 mV.

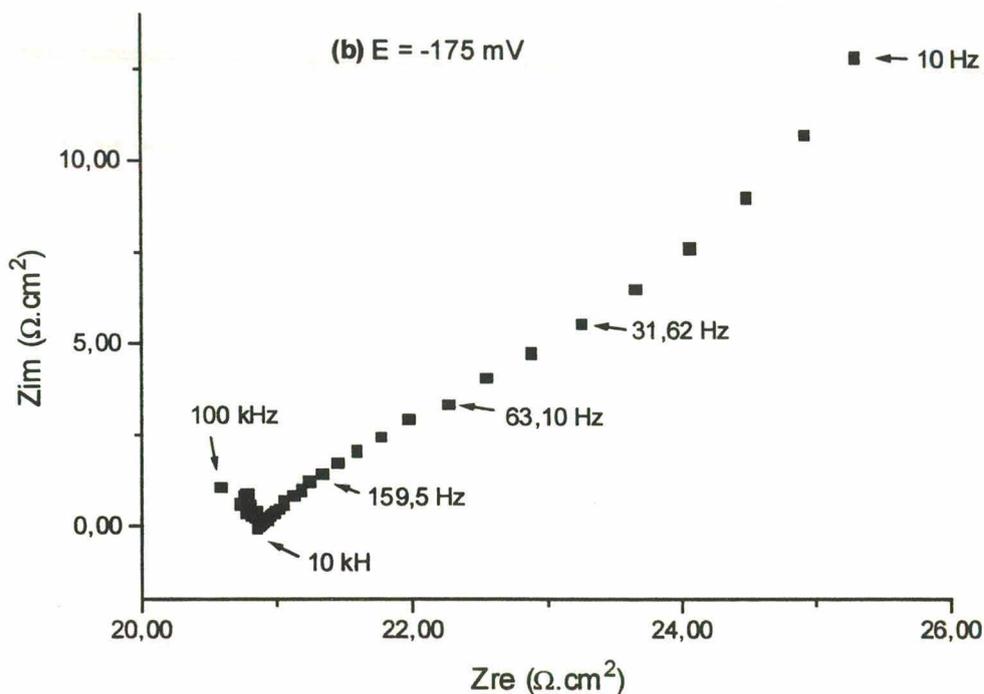


FIGURA 40(B): Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pd/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. $E = -175 \text{ mV}$.

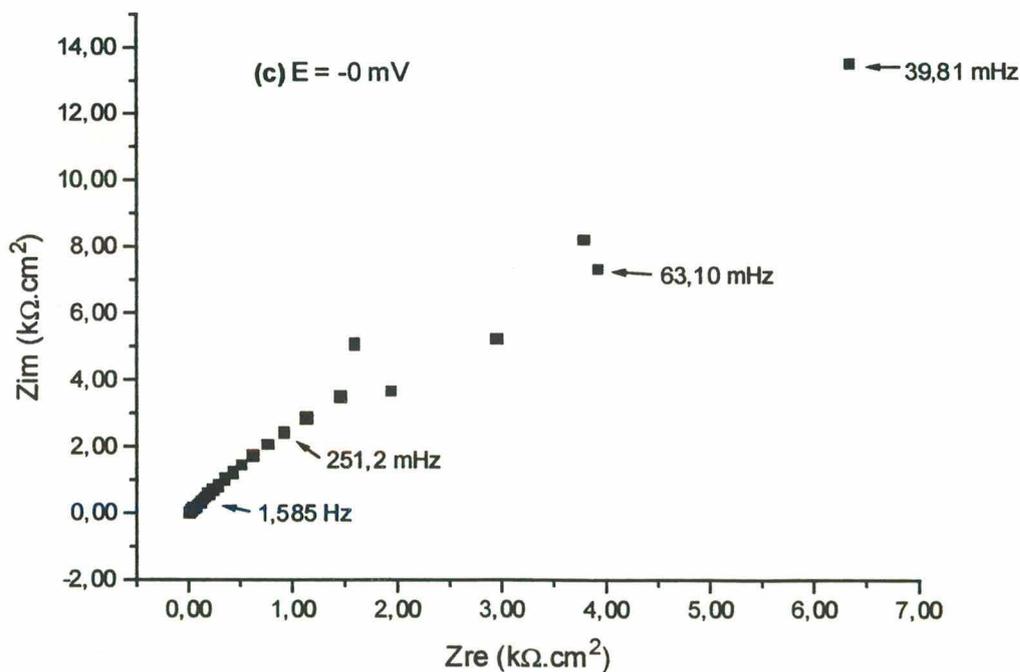


FIGURA 40(C): Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pd/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. $E = -0,0 \text{ mV}$.

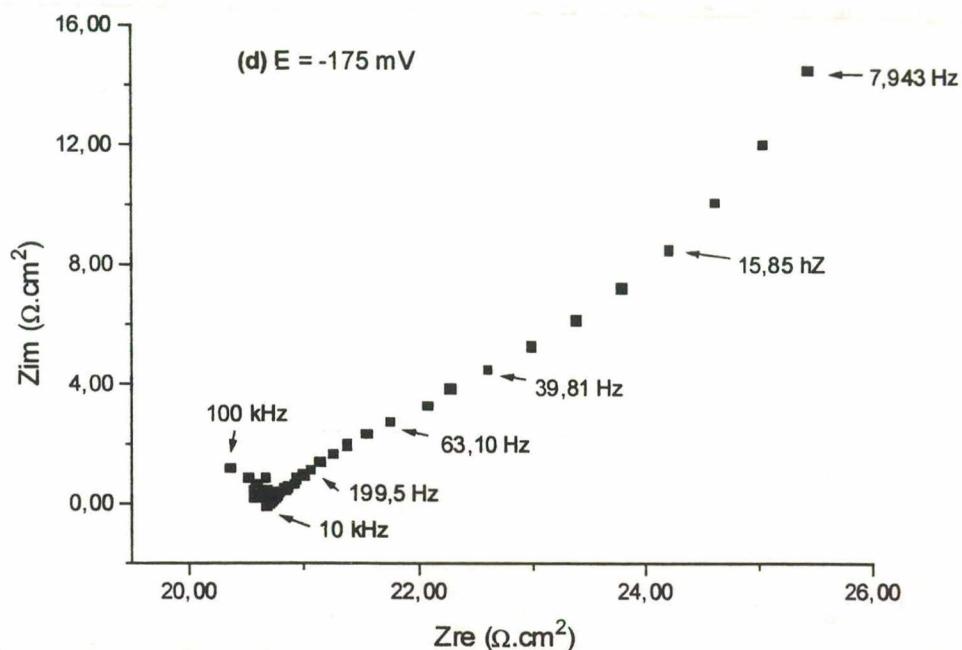


FIGURA 40(D): Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pd/poli-{*trans*-[RuCl₂(vpy)₄]} em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -175 mV.

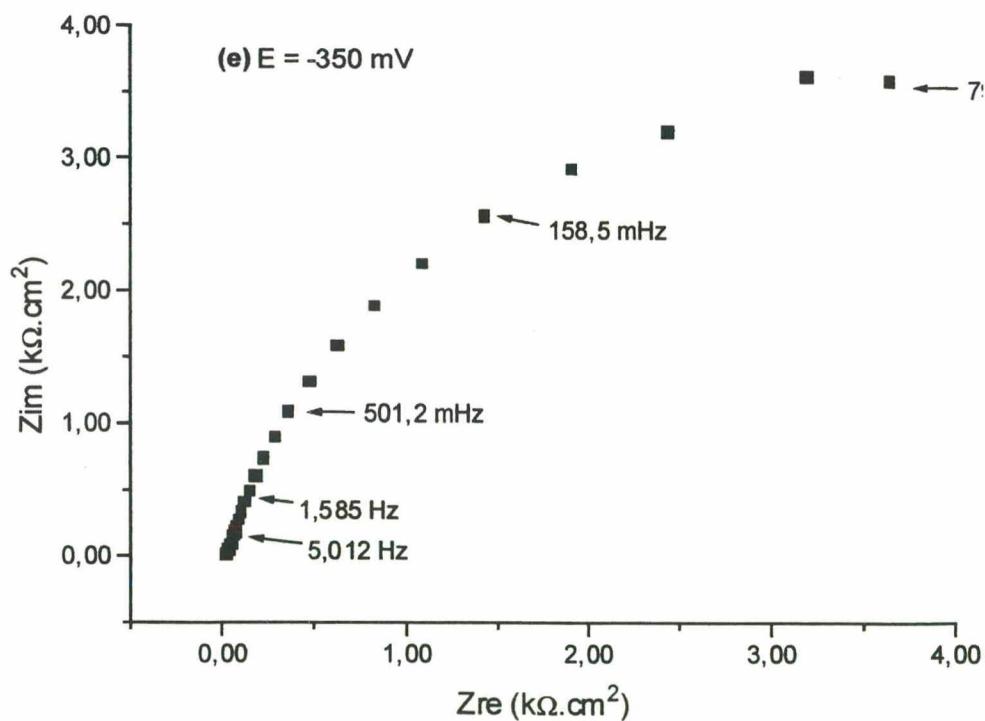


FIGURA 40(E): Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pd/poli-{*trans*-[RuCl₂(vpy)₄]} em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³. E = -350 mV.

TABELA VI: Dados de impedância para eletrodo/poli-*trans*-[RuCl₂(vpy)₄] em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³.

SUBSTRATO	POTENCIAL (mV)	R _Ω (Ω.cm ²)	R _{tc} (Ω.cm ²)	C _{filme} (μF/cm ²)	RETA DE DIFUSÃO		RETA CAPACITIVA	
					Inclinação	correl. linear	Inclinação	correl. linear
Pt	-350	22,2	20,8.10 ³	618	-----	-----	-----	-----
	-186	22,3	5,1	573	39°	0,9966	85°	0,9331
	-146	20,7	3,9.10 ³	416	31°	0,9984	-----	-----
	-186	22,0	25,9	255	42°	0,9950	86°	0,9868
	-350	20,8	16,4.10 ³	985	-----	-----	-----	-----
Pd	-350	57,5	13,4.10 ³	750	-----	-----	-----	-----
	-175	24,0	61,5	425	67°	0,9965	83°	0,9985
	0	42,9	19,6.10 ³	132	-----	-----	-----	-----
	-175	23,8	30,6	412	67°	0,9969	84°	0,9893
	-350	35,7	10,3.10 ³	771	-----	-----	-----	-----

Na Tabela VI, pode ser observado que:

- 1 – Nos potenciais de $E_{1/2}$ para o par redox $\text{Ru}^{2+/3+}$ (-186 mV na Pt e -175 mV no Pd), predomina um diagrama de impedância com quatro diferentes tempos de relaxação: um arco mal definido em altas frequências, que mostra a queda ôhmica do sistema (R_{Ω}), incluindo solução e condutividade eletrônica do filme; um arco na região de frequências onde predomina controle cinético, onde R_{tc} é a resistência à transferência de elétrons na interface Pt e, no caso do Pd/filme, R_{tc} é a resistência à transferência de contra-íon na interface filme/solução. C_{filme} é a capacitância das duplas camadas com alguma sobreposição do elemento de impedância associado a processos difusionais; uma reta de inclinação próxima a 45° , associada à difusão do tipo Warburg, representando o transporte de elétrons ou contra-íon dentro do filme. A inclinação da reta é maior no filme depositado sobre Pd do que aquele em Pt. Isso mostra que o filme na platina é mais rugoso [113] (ângulos menores que 45° , levando a um arco capacitivo com depressão) e o depositado sobre Pd apresenta maior controle difusional (ângulo maior que 45°). Finalmente, em baixas frequências, o diagrama apresenta uma reta com inclinação próxima a 90° , mostrando um comportamento capacitivo do filme polimérico, devido à saturação de carga.
- 2 – Em potenciais afastados dos picos da onda voltamétrica (-350 mV e 0 mV), os diagramas apresentam um arco capacitivo, demonstrando que nesses potenciais, os tempos de relaxação dos diferentes processos que estão ocorrendo no sistema, são semelhantes, o que ocasiona um acoplamento dos elementos de impedância. A intersecção do arco no eixo real em alta frequência representa a resistência ôhmica, R_{Ω} , associada às resistências não compensadas da solução e do filme. Seu valor sofre influência do substrato, sendo maior no Pd do que na Pt. Na segunda intersecção do arco com o eixo da impedância real, uma resistência associada à transferência de carga nas interfaces possui valor 1000 vezes maior que as R_{tc} dos diagramas obtidos no $E_{1/2}$. No máximo do arco capacitivo, o valor de C_{filme} representa a soma em série das capacitâncias do filme e das duplas camadas nas interfaces substrato/filme e filme/solução.

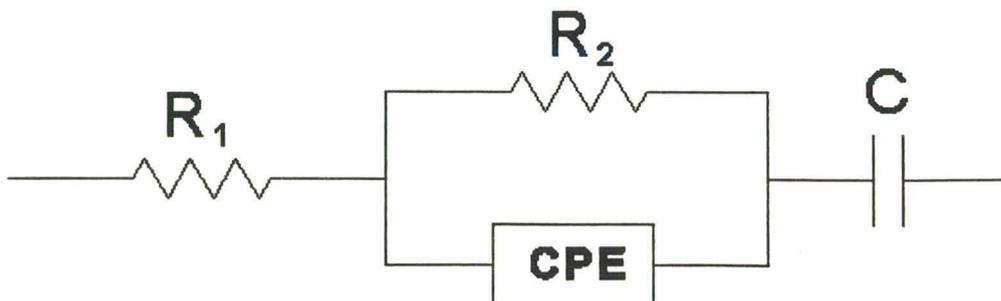
Após cada medida de impedância foi feita uma voltametria cíclica do sistema entre os potenciais da onda do par redox $\text{Ru}^{2+/3+}$. Entre o primeiro e o último experimento de impedância, os voltamogramas cíclicos apresentaram uma diminuição de ΔE_p , o que indica aumento da reversibilidade do par redox nos filme. Os potenciais de pico, E_{pc} e E_{pa} se deslocaram para valores maiores e menores, respectivamente, mostrando despolarização das reações de redução e de oxidação. Por outro lado, a carga anódica e, principalmente catódica, sofrem uma diminuição, o que pode ser um indicativo de um aumento do controle difusional dentro da fase polimérica. Os dados de impedância mostrados na Tabela VI, confirmam essa tendência. O ângulo de inclinação, tanto da reta de Warburg, quanto da reta capacitiva, aumentam com a seqüência dos experimentos, em um mesmo potencial cc.

i- CIRCUITO EQUIVALENTE

Com o auxílio do algoritmo computacional *Equivalent Circuit* EG&G PAR 3-95, foi feita uma simulação dos experimentos de impedância obtidos no potencial cc de -186 mV, para a reação:



O circuito que melhor se ajustou ao diagrama de impedância foi $R_1(R_2Q)C$, representado por:



A diferença (%) em relação aos valores experimentais para os valores obtidos na simulação para cada elemento de circuito é apresentada na Tabela VII.

TABELA VII: Valores dos elementos de circuito obtidos por simulação para o eletrodo de Pt/poli-*trans*-[RuCl₂(vpy)₄] em -186 mV cc.

Elemento	Valor	%
R ₁	21,8 Ω.cm ²	0,33
R ₂	12,9 Ω.cm ²	11,20
Q	30,8 x 10 ³ μF.cm ⁻²	12,86
n	0,4	5,70
C	20,7 x 10 ³ μF.cm ⁻²	2,36

Uma comparação entre esses resultados e aqueles obtidos experimentalmente e apresentados na Tabela VI pode levar à seguinte interpretação:

1° – R₁ representa R_Ω, a queda ôhmica não compensada do sistema, que inclui a solução e a resistência eletrônica do filme polimérico.

2° – R₂ representa R_{tc}, a resistência à transferência de carga (elétron e contra-íon) através das interfaces.

3° – Q representa a impedância de um CPE, isto é, um elemento de fase constante. Esse CPE está associado a uma combinação apropriada de elementos muito simples de circuito, que o

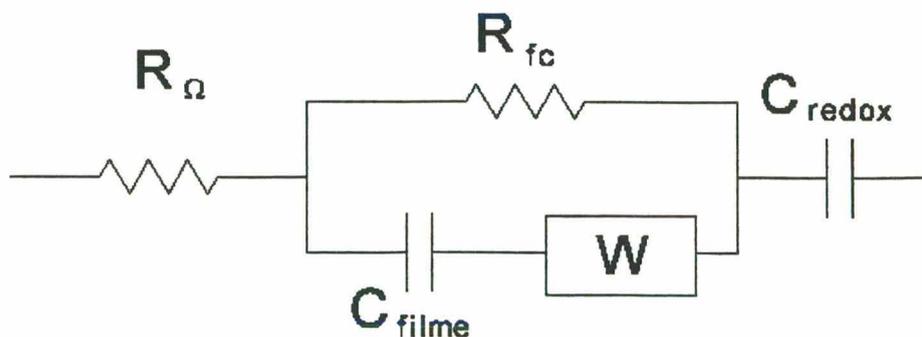
software utilizado não pode separar. O valor de n associado à impedância de um CPE, está relacionado com α , o ângulo que avalia o grau de depressão do arco capacitivo por:

$$n = \alpha/(\pi/2)$$

Quando $n = 1$ e $\alpha = 90^\circ$, CPE pode ser associado a um capacitor. Quando $n = 0,5$ e $\alpha = 45^\circ$, o CPE está relacionado à impedância de Warburg devido ao controle por difusão. No presente caso, $n = 0,4$ e $\alpha = 36^\circ$, o CPE pode estar representando uma combinação entre C_{filme} , associado às interfaces, e W , relacionada à impedância de Warburg. A literatura [113] também cita que um arco com depressão pode estar demonstrando heterogeneidades do filme. Isso explica a diferença entre o valor experimental de C_{filme} e o valor de C , obtido por simulação.

4º – C representa a capacitância redox do filme polimérico, visualizada no diagrama de Nyquist (Figura 39(b)) pela reta em baixas frequências com inclinação próxima a 50° . A capacitância redox observada está relacionada à capacidade redox do filme polimérico, $\rho(E) = (dQ/dE) \cdot V^{-1}$, onde V é o volume do filme e $\rho(E)$ é a quantidade de carga estocada por unidade de volume do filme polimérico. Essa carga é estocada por uma variação infinitesimal no potencial aplicado ao eletrodo coberto com polímero em relação a algum eletrodo de referência.

O circuito equivalente proposto anteriormente, com base nessa discussão, poderia então ser substituído por:



A Figura 41 apresenta os diagramas de Nyquist e de Bode ($|Z|$ vs. $\log(f)$ e $|Z|$ vs. θ) experimental e obtido por simulação, mostrando uma razoável aproximação.

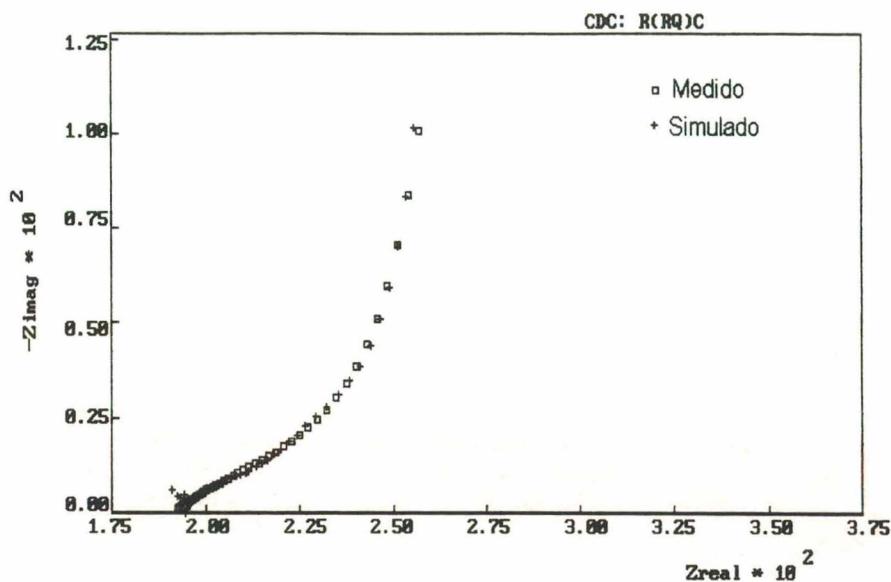


FIGURA 41(A): Diagrama de Nyquist experimental e simulado para o eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³ no potencial cc -186 mV vs. Ag-Ag⁺.

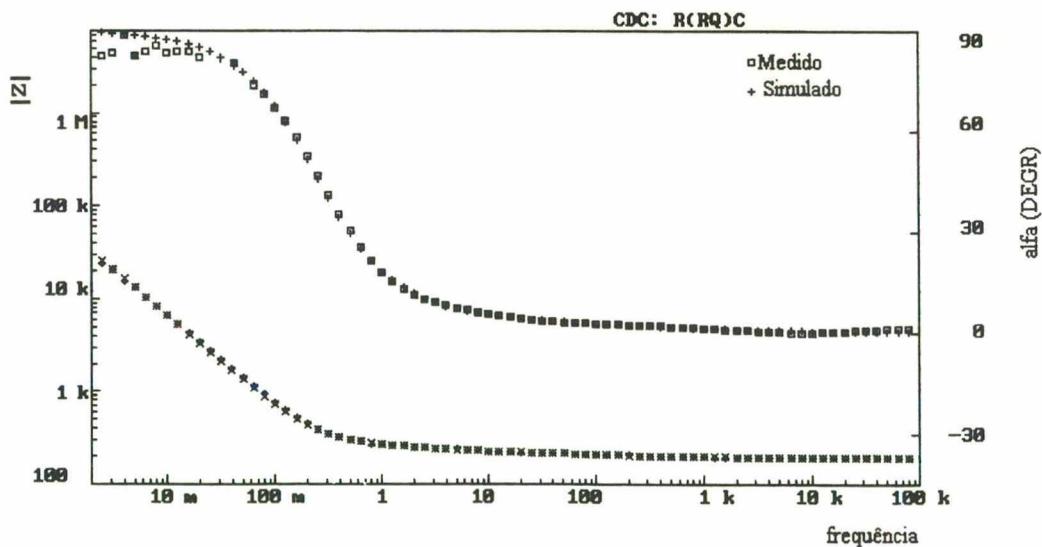


FIGURA 41(B): Diagrama de e Bode experimental e simulado para o eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ em 2-butanona/HTBA 0,1 mol.dm⁻³ no potencial cc -186 mV vs. Ag-Ag⁺.

Com base nos resultados apresentados, é conveniente ressaltar os seguintes pontos:

1° – Os diagramas de impedância obtidos para o filme polimérico *trans*-[RuCl₂(vpy)₄], depositados sobre Pt ou Pd, variam de acordo com o potencial cc, em torno da onda voltamétrica do par redox Ru^{2+/3+}.

2° – Em potenciais iguais ao E_{1/2}, os diagramas apresentam quatro diferentes tempos de relaxação, visualizados no diagrama de Nyquist por um arco com pouca definição em altas frequências, associado à queda ôhmica do sistema, incluindo resistência de solução e resistência eletrônica do filme polimérico; um arco representativo da transferência de carga através das interfaces; uma região linear de aproximadamente 45°, em frequências intermediárias, relacionadas à difusão de elétrons e contra-íons no filme, e uma região linear com inclinação de 90° em baixas frequências, representativa do comportamento capacitivo do filme.

3° – Em potenciais afastados dos picos, na região de patamar de corrente, os diagramas de impedância apresentam um arco capacitivo, onde R_Ω é a queda ôhmica do sistema, C_{filme} é a soma em série das capacitâncias do filme e das interfaces, e R_{tc} é a resistência à transferência de carga nas interfaces.

4° – Os diagramas obtidos para diferentes substratos, Pt e Pd, são semelhantes em formato, mas apresentam diferenças no valor de R_Ω, sendo maior em Pd. Pode ser indicativo de maior queda ôhmica no sistema Pd/filme/solução. A inclinação da reta que representa a difusão de Warburg também é maior no Pd, mostrando que nesse sistema ocorre um controle difusional maior.

5º – O melhor ajuste dos dados experimentais, obtidos em -186 mV dc, foi obtido para um circuito equivalente $R_1(R_2Q)C$, onde R_1 representa R_Ω , ou seja, a queda ôhmica do sistema; R_2 representa R_{tc} , ou seja, a resistência à transferência de carga através das interfaces. Q representa a impedância de um CPE, que talvez esteja associado à combinação apropriada entre C_{filme} , a capacitância das duplas camadas nas interfaces Pt/filme e filme/solução, e W , a impedância do tipo Warburg, referente aos processos difusionais dentro do filme. Finalmente, C é a capacitância redox do filme, associada ao armazenamento de carga.

4.3 ELETRODEPOSIÇÃO EM SUBSTRATOS SINTERIZADOS

Eletrodos modificados por poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ puderam ser preparados a partir de substratos sinterizados de Fe+2%Ni, Fe+5%Ni e Fe+10%Ni. As condições de polimerização empregadas foram selecionadas com base nos resultados obtidos para crescimento de filmes em eletrodos inertes de platina e paládio.

Filmes puderam ser crescidos potenciostaticamente em diferentes tempos e potenciais, com boa eficiência, cujos eletrodos apresentaram revestimento superficial total e uniforme, fortemente aderentes ao substrato, como será descrito adiante. A única diferença é que a faixa de potencial de polimerização, nesse caso, é um pouco menor. O potencial mínimo para polimerização ocorre em potenciais mais negativos, quando comparados aos eletrodos inertes, ou seja, acima de $-2,45$ V. Outro fator importante é o teor de Ni na liga. Substratos com 5 e 10% de Ni puderam ser facilmente revestidos em potenciais em torno de $-2,50$ V, ao passo que isso não se verifica para os eletrodos que contêm 2 % de Ni. Em testes preliminares com eletrodos sinterizados de Fe puro não foi possível depositar nas condições utilizadas. Assim, fica evidente que a presença de elementos de liga em diferentes concentrações afetam dramaticamente o processo de polimerização. Eletrodos Fe+10%Ni podem ser revestidos mais facilmente que os

demais. Para todas as ligas, ficou estabelecido que o melhor potencial de polimerização é de $-2,75$ V com tempo de deposição de 30 minutos. Filmes crescidos em tempos muito longos (maiores que 45 minutos) levam à formação de filme quebradiço e pouco aderente ao substrato, embora a camada seja mais espessa.

Técnica galvanostática também possibilitou a preparação de eletrodos sinterizados modificados, com resultados análogos aos descritos acima para os crescidos potenciostaticamente. O intervalo de densidade de corrente empregado foi igual ao usado para os eletrodos inertes, ou seja, de $1,0$ a 5 mA.cm⁻² em tempos de 15, 30 e 45 minutos. Para tempos de 15 minutos não foi possível obter revestimentos de boa qualidade. Tempo de 30 minutos resultou em bons filmes para todas as ligas. Para tempos de 45 minutos, analogamente aos crescidos potenciostaticamente, formaram-se filmes quebradiços e pouco aderentes.

A Figura 42 ilustra um perfil E vs. t para uma eletrodeposição galvanostática de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ sobre um eletrodo sinterizado de Fe+5%Ni, empregando densidade de corrente de $2,3$ mA.cm⁻².

O perfil E vs. t revela claramente que o potencial de eletrodeposição permanece estável ao longo do tempo, mantendo-se constante em torno de $-2,5$ V. A curva mostra ainda uma característica peculiar para esse tipo de deposição, com a formação de um "joelho" nos primeiros instantes da deposição, onde o potencial atinge um patamar em torno de $-2,6$ V. Esse fenômeno pode ser interpretado, levando-se em consideração a necessidade de um sobrepotencial para iniciar a nucleação do filme sobre o substrato, podendo ser racionalizado em termos de energia livre de Gibbs.

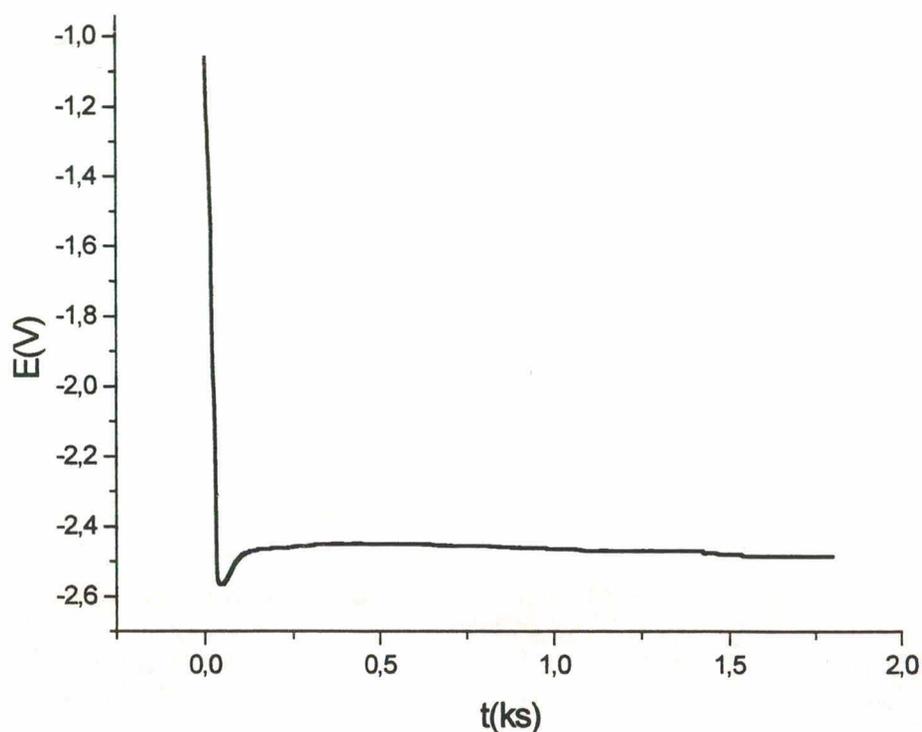


FIGURA 42: Deposição galvanostática de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ sobre eletrodo sinterizado de Fe+5%Ni com densidade de corrente de $2,3 \text{ mA/cm}^2$ durante 1800s. $CH_3CN-CH_2Cl_2$ 0,10 mol.dm^{-3} HTBA. Concentração de monômero: 5 mM.

A Figura 43 corresponde a uma curva obtida para uma eletropolimerização potencioestática conduzida a $-2,6 \text{ V}$, durante 1800s para um eletrodo sinterizado de Fe+10%Ni. Observa-se um fenômeno similar ao que ocorre na deposição galvanostática. (Nos primeiros instantes da deposição há um aumento brusco da densidade de corrente antes do perfil atingir a estabilidade. Isto também é um indicativo de nucleação de filme sobre o substrato.) Após, a densidade de corrente atinge um patamar próximo de $1,40 \text{ mA.cm}^{-2}$, permanecendo constante até o final do processo.

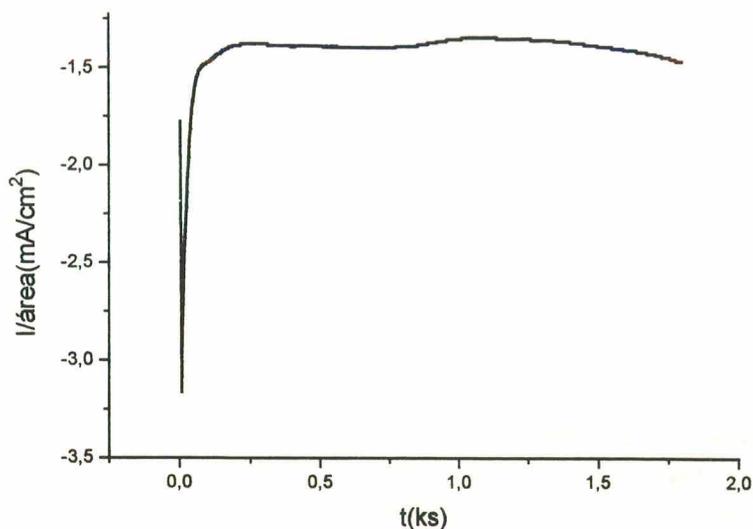


FIGURA 43: Deposição potencioestática de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ sobre eletrodo sinterizado de Fe+10%Ni a um potencial redutivo de -2,6 V durante 1800s. $CH_3CN-CH_2Cl_2$ 0,10 mol.dm⁻³ HTBA. Concentração de monômero: 5 mM.

4.3.1 ENSAIOS DE CORROSÃO DAS LIGAS REVESTIDAS

A fim de avaliar a *performance* desses revestimentos como proteção contra a corrosão, substratos sinterizados não revestidos e revestidos por poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ foram submetidos a diversos ensaios de corrosão eletroquímica, de acordo com o descrito anteriormente na literatura [81,84,115]. Os filmes foram depositados potencioestaticamente a -2,75 V, durante 1800s. As deposições foram conduzidas numa célula eletroquímica típica de três eletrodos. Ensaio de E_{corr} vs. tempo durante 30 minutos precederam aos ensaios potenciodinâmicos, com ao objetivo de estabilizar a interface eletrodo-solução. Os ensaios potenciodinâmicos das ligas sinterizadas Fe-(2,5,10%)Ni com e sem revestimento foram conduzidos em meio eletrolítico de HCl 0,2 M, a 0,8 mV.s⁻¹.

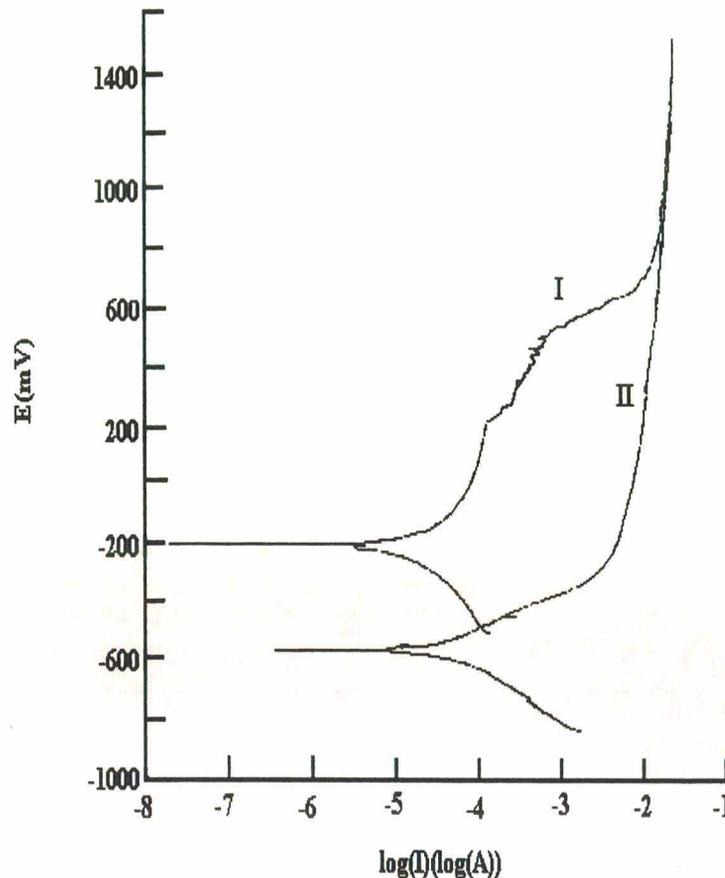


FIGURA 44: Curva potenciodinâmica para um eletrodo sinterizado de Fe+2%Ni em HCl 0,2 mol.dm⁻³ registrada a 0,8 mV.s⁻¹. I eletrodo revestido por poli-{*trans*-[RuCl₂(vpy)₄]; II eletrodo não revestido. E (mV) vs. SCE.

A Figura 44 corresponde ao perfil potenciodinâmico da liga Fe+2%Ni com revestimento (I) e sem revestimento (II). Quando comparadas, apresentam duas diferenças básicas: A curva (I) tem o E_{corr} deslocado cerca de 400 mV para potenciais anódicos, em comparação a curva (II). Além disso, a densidade de corrente é significativamente menor. Além disso, na região entre 200 e 600 mV, observa-se uma região de transição ativo-passivo. O mesmo não ocorre na curva (II), indicando a dissolução do material por completo.

A Figura 45 corresponde ao perfil potenciodinâmico da liga Fe+10%Ni com revestimento (I) e sem revestimento (II). Novamente, observa-se uma diminuição na densidade de corrente do substrato revestido em comparação ao não revestido. O E_{corr} da curva I está deslocado anodicamente cerca de 150 mV em relação a curva II, indicando que o material tornou-se mais nobre.

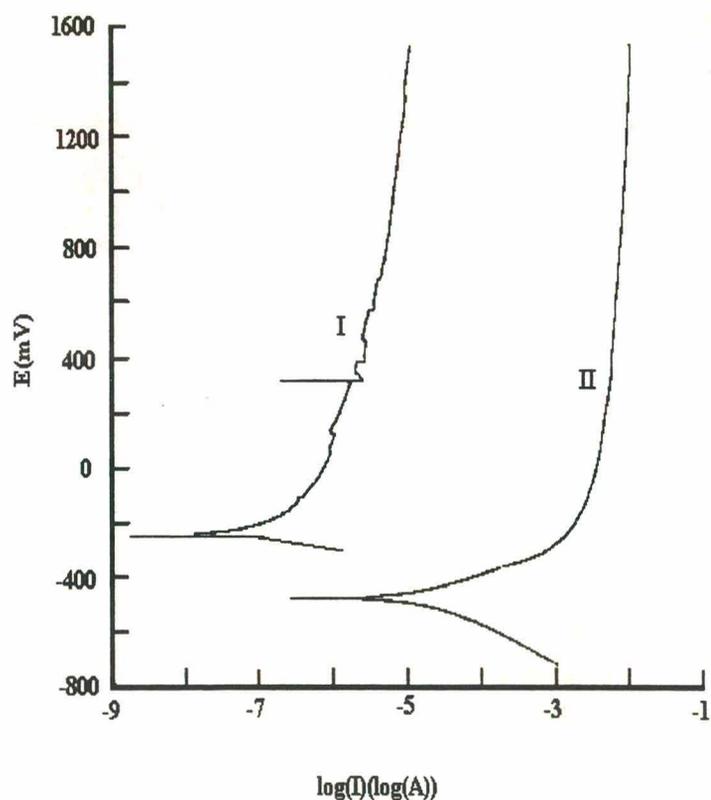


FIGURA 45: Curva potenciodinâmica para um eletrodo sinterizado de Fe+10%Ni em HCl 0,2 mol.dm⁻³ registrada a 0,8 mV.s⁻¹. I eletrodo revestido por poli- $\{trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]\}$; II eletrodo não revestido. E vs. SCE.

Estudos recentes [114] envolvendo a deposição de $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]$ nos aços 316L e 17-4PH moldados por injeção vem revelando perspectivas promissoras na prevenção à corrosão desses substratos.

A Tabela VIII apresenta as taxas de corrosão para eletrodos de Fe+2%Ni, Fe+5%Ni e Fe+10%Ni, revestidos com poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ e não revestidos, em HCl 0,2 mol.dm⁻³, calculadas a partir das curvas potenciodinâmicas.

TABELA VIII: Taxa de corrosão para eletrodos sinterizados de Fe-Ni, revestidos com poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ e não revestidos.

Liga	Taxa de corrosão (mpy)	
	(I)	(II)
Fe+2%Ni	0,012	18,980
Fe+5%Ni	0,099	17,420
Fe+10%Ni	0,019	10,450

Baseado nos dados da Tabela VIII, se observa que a taxa de corrosão para os eletrodos revestidos é cerca de três ordens de grandeza menor que em relação aos mesmos eletrodos não revestidos. Além do mais, as taxas de corrosão dos eletrodos não revestidos, diminuem à medida que o percentual de níquel na liga aumenta, o que já era esperado. A taxa de corrosão para a liga Fe+5%Ni é um pouco superior as demais. A única explicação para isso seria a existência de imperfeições na camada de filme, que expõem o substrato ao meio corrosivo.

Esses resultados indicam perspectivas promissoras para empregos desses filmes como revestimentos contra a corrosão.

4.4 MORFOLOGIA E ADERÊNCIA

A morfologia dos filmes parece estar intimamente relacionada à espessura da camada. Independentemente da natureza dos substratos, filmes finos ($\Gamma_T^{\text{aparente}} \leq 5 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$) resultaram num recobrimento uniforme, caracterizado por brilho metálico amarelo (Figura 46). Por outro lado, filmes mais espessos se mostraram usualmente vermelhos, todavia, opacos e quebradiços. As Figuras 47(A) e 47(B) ilustram a microestrutura de filmes crescidos potenciostaticamente e galvanostaticamente em eletrodos Fe-5%Ni e Fe-10%Ni, não revelando diferenças significativas no aspecto morfológico dos filmes. Apesar das micrografias revelarem trincas na superfície dos filmes, análises de microsonda eletrônica nas regiões das subcamadas trincadas, sugerem um revestimento uniforme, indicando que as trincas se formaram após um longo período de deposição.

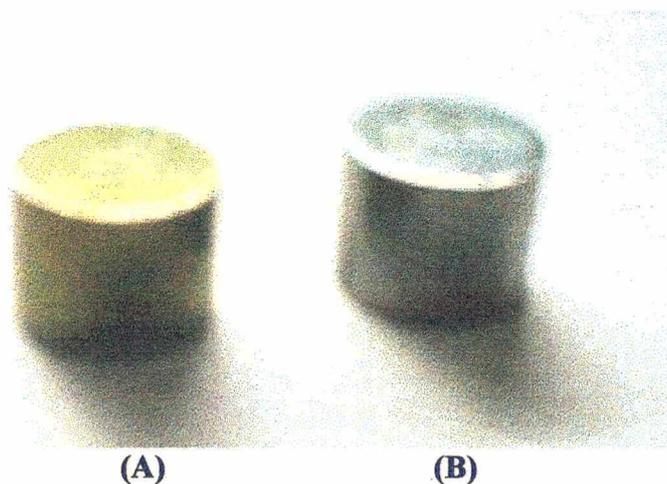
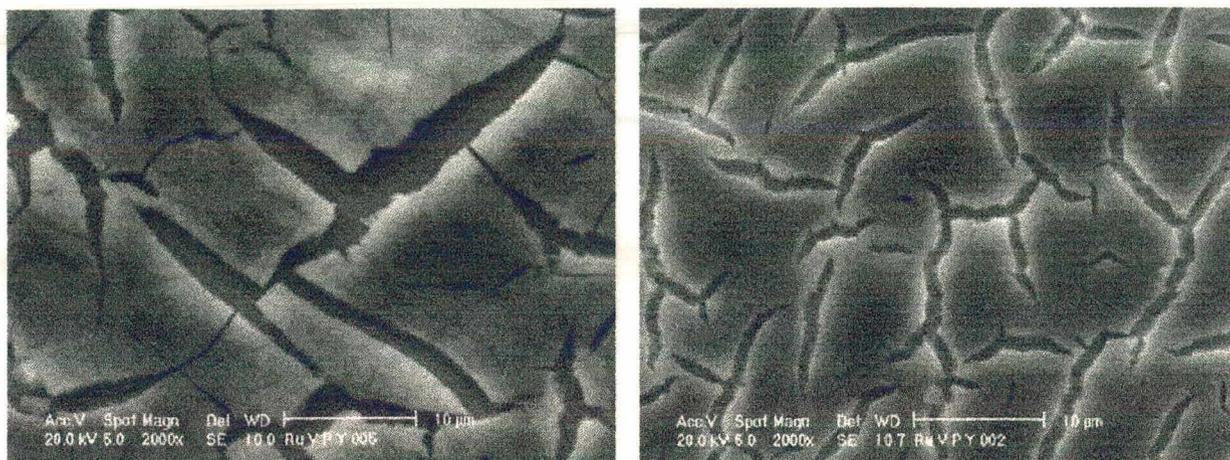


FIGURA 46: Fotografia de um eletrodo Fe+10%Ni: (A) revestido por poli- $\{trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]\}$; (B) não revestido.



(A)

(B)

FIGURA 47: Micrografia obtida por MEV para filmes de poli- $\{trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]\}$ crescidos sobre: (A) Fe+5%Ni, galvanostaticamente durante 30 minutos a $2,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. (B) Fe+10%Ni, potenciostaticamente durante 30 minutos a $-2,75 \text{ V}$. Parâmetros de MEV: Tensão: 20,0 kV; ampliação: 2000 x.

A Figura 48 mostra duas placas de platina, revestidas potenciostaticamente por poli- $\{trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]\}$ empregando parâmetros eletroquímicos idênticos, com exceção da composição do sistema de solvente. O filme da Figura 48(A) foi gerado em sistema binário acetonitrila-diclorometano (4:1), resultando num recobrimento uniforme da superfície. O filme da Figura 48(B) foi gerado em diclorometano puro, apresentando características análogas à da superfície lunar, cheia de crateras. Embora até o momento não tenha sido possível elucidar as causas dessas bruscas diferenças, é razoável supor que haja contração do filme pela evaporação de solvente ocluído na matriz polimérica. Estudos futuros são necessários para melhor caracterizar esse fenômeno.

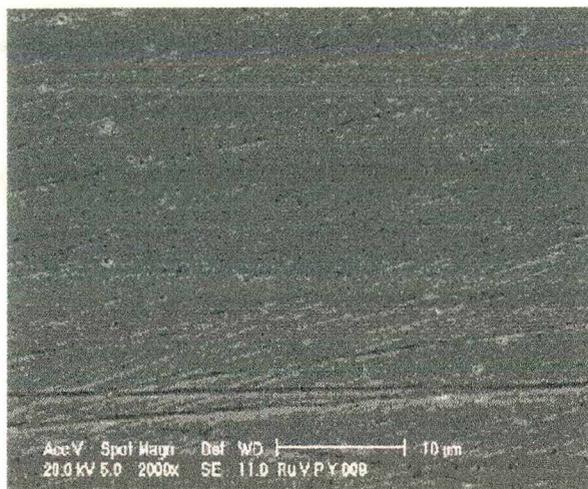


FIGURA 48(A): Micrografia de um filme de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ crescido potestaticamente sobre platina a $-2,60$ V, durante 30 minutos em sistema binário $CH_3CN-CH_2Cl_2$ (4:1). Parâmetros de MEV: Tensão: 20,0 kV; ampliação: 2000x.



FIGURA 48(B): Micrografia de um filme de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ crescido potestaticamente sobre platina a $-2,60$ V, durante 30 minutos em CH_2Cl_2 . Parâmetros de MEV: Tensão: 20,0 kV; ampliação: 520 x.

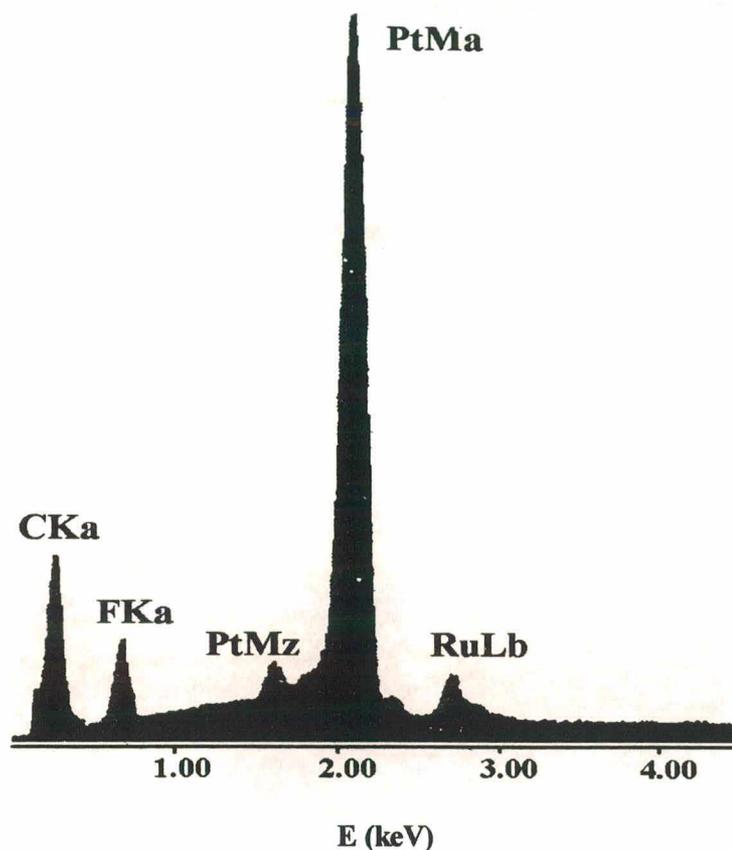


FIGURA 49: Espectro de EDAX para o filme descrito na Figura 48(A).

A Figura 49 apresenta o espectro de EDAX para o filme mostrado na Figura 48(A). Observa-se nitidamente a presença de uma linha em 2,70 keV, correspondente à presença de rutênio, conforme esperado. A presença de carbono e flúor corrobora a natureza orgânica do ligante e a presença de contra-íon (PF_6^-) no filme, respectivamente.

Os resultados dos testes de aderência dos filmes aos substratos inertes e sinterizados mostraram, de maneira geral, quase 100% de aderência (Grau GR0), o que corresponde a máxima aderência. Na verdade, há uma enorme dificuldade de remoção dos filmes após deposição. Somente após vigoroso polimento mecânico é possível removê-los dos respectivos substratos. A Figura 50(A) corresponde a um eletrodo de Fe+10%Ni, após ensaio de aderência. Percebe-se nitidamente que não há falhas no filme, oriundas do processo de arranque da fita adesiva.

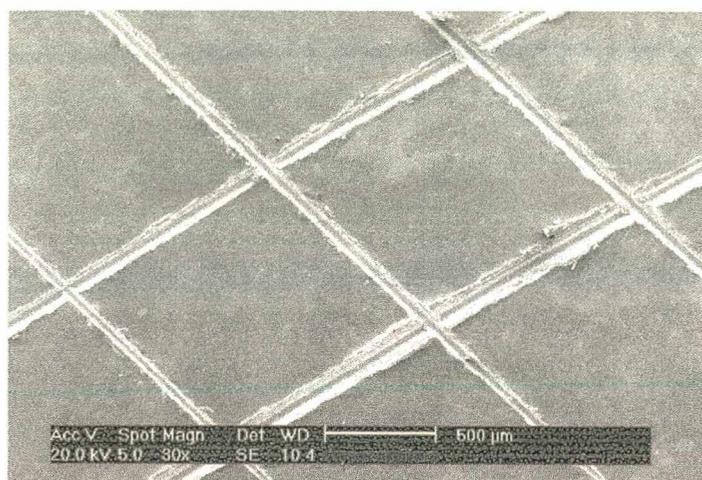


FIGURA 50(A): Micrografia de eletrodo Fe+10%Ni após ensaio de aderência.

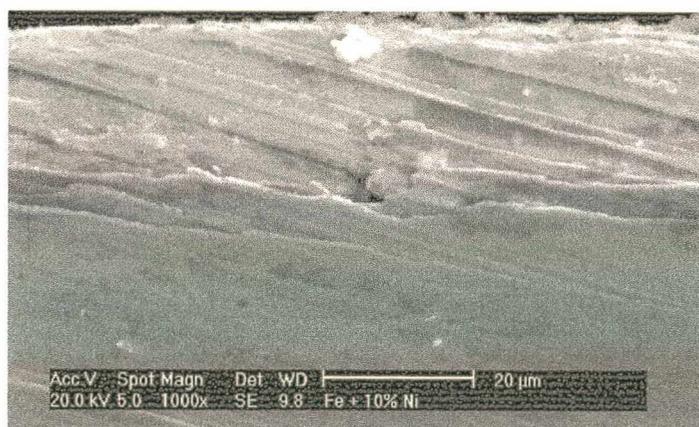


FIGURA 50(B): Micrografia de eletrodo Fe+10%Ni. Corte transversal mostrando a interface substrato-filme.

A micrografia mostrada na Figura 50(B) corresponde a um corte transversal de um eletrodo de Fe+10%Ni visto ao MEV. A espessura do filme corresponde a aproximadamente 26 μm . Filmes crescidos potenciostaticamente em tempos menores, ou em eletrodos com menor percentual de Ni, tiveram espessura de camada inferior. Em média, as espessuras de camada variaram de 5 a 30 μm , apresentando forte dependência com os parâmetros empregados.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

- I – O precursor azul de rutênio demonstrou ser viável para a preparação das unidades monoméricas, em virtude da facilidade, rapidez e rendimento das sínteses. Adição de pequenas quantidades de hidroquinona são fundamentais para obtenção dos produtos desejado. O sucesso das sínteses depende do ajuste e controle das condições do meio reacional, de acordo com o ligante usado.
- II – Resultados das análises espectroscópicas foram compatíveis com as estruturas propostas.
- III – Os complexos são eletroativos e estáveis em solução, revelando processo redox *quasi-reversível* centrado no metal, sendo atribuído ao par *trans*-[RuCl₂(L)₄]^{0/+}.
- IV – O complexo *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] pode ser eletrodepositado na forma de filme em Pt e Pd, voltametricamente, potenciostaticamente ou galvanostaticamente, produzindo polímeros eletroativos. Além do mais, as propriedades redox do Ru em solução e filmes não diferem significativamente. A eficiência do processo de eletropolimerização depende de fatores como: número de ciclos de varredura, intervalo de potencial, tempo de deposição ou densidade de corrente.
- V – O complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] pode ser eletrodepositado na forma de filmes em eletrodos inertes de Pt e Pd, bem como em substratos sinterizados de Fe+2%Ni, Fe+5%Ni e Fe+10%Ni. Filmes podem ser crescidos potenciostaticamente ou galvanostaticamente, com espessuras de camadas, variando em função dos parâmetros eletroquímicos empregados.

- VI -** As taxas de corrosão para os eletrodos revestidos, em comparação aos não revestidos são significativamente menores.
- VII -** Os filmes de poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ aderem fortemente aos substratos, apresentando GR0, segundo norma ABNT para aderência de tintas e filmes.
- VIII -** Os diagramas de impedância obtidos para o filme polimérico *trans*- $[RuCl_2(vpy)_4]$, depositados sobre Pt ou Pd, variam de acordo com o potencial cc, em torno da onda do $Ru^{0/+}$.
- IX -** Diagramas obtidos para diferentes substratos são semelhantes em formato, mas apresentam diferenças no valor de R_{Ω} . Isso pode ser devido a uma maior queda ôhmica no sistema Pd/filme/solução.
- X -** Os complexos sintetizados e caracterizados podem ser empregados na preparação de eletrodos modificados, por diferentes técnicas eletroquímicas. As propriedades finais dos filmes serão função dos parâmetros empregados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - HEINZE, J. *Topics in Current Chemistry, Electrochemistry IV*, Springer-Verlag, Vol. 152, 2 (1990).
- 2 - GENIES, E. *Intrinsically Conducting Polymers From Fundamental to Applied Research*, de M. Aldissi (Editor) de *Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology* NATO ASI Series E: Applied Sciences - Vol. 246 (1992).
- 3 - EVANS, G. P. The Electrochemistry of Conducting Polymers, in H. Gerischer and C. W. Tobias, Editor, *Advances in Electrochemical Science and Engeneering* Vol 1 (1992).
- 4 - SKOTHEIN (ed) HEIDELBERG New York, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York (1986).
- 5 - FRANCO, C. V.; "FILMES POLIPIRRÓLICOS CONDUTORES CONTENDO *trans* – [RuCl₂(3 -{ PIRROL – 1 – METIL } PIRIDINA)₄]. ELETROQUÍMICA, ESPECTROELETROQUÍMICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA" TESE DE TITULAR (UFSC) (1996).
- 6 - BAIZER, M. M. and Lund, H.; *Organic Electrochemistry*. Marcel Deckker, New York (1983).
- 7 - LYONS, M. E.; *Electroative Polymer Electrochemistry*. Vol 1-2; Plenum Press, New York (1996).
- 8 - DOMENECH, S. C.; "Fabricação de Blendas Empregando Polímeros Condutores Eletrônicos. Uma Revisão Bibliográfica." *Disciplina de Estudo Dirigido*. Departamento de Engenharia Mecânica. UFSC, (1999).

- 9 - ABEL, E.W.; Bennett, M.A.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc.* 3178 (1959).
- 10 - WILKINSON, G.; Gilbert, J.D.; Rose, D.; *Inorg. Phys. Theor. J. Chem. Soc. (A)* 2765 (1970).
- 11 - RAICHART, D.W.; Taube, H, *Inorg. Chem.*, **11**, 999 (1972).
- 12 - HEIJDEN, M.; van Vliet, P.M.; Haasnoot, J.G.; Reedijk, J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3675 (1991).
- 13 - FRANCO, C.V.; Paula, M.M.S.; Meier, M.M.; Spoganicz, B.; *J. Coord. Chem.* **46**, 491-504 (1999).
- 14 - FRANCO, C.V.; Meier, M.M; Paula, M.M.S.; Beirith, A.; Pasa, T.B.C.; Calixto, J.B.; *J. Inorg. Biochem.*, **67** (1-4), 144 (1997).
- 15 - FRANCO, C.V.; Paula, M.M.S.; Konzen, M. Seifriz, I.; Sanches, N.; Spoganickz, B; "Synthesis, characterization, potentiometric titration, and electrochemical investigation of new nitric oxide scavenger trans-[RuCl₂(dinic)₄] (dinic = 3,5-pyridinecarboxylic acid)" *Journal of Bioinorganic Chemistry* .Aceito para publicação. **Manuscript Number: JIB 99-0315** (1999).
- 16 - MUKAIDA, M.; Nagao, H.; Nishimura, H.; Kitanaka, Y.; Howell, F.S.; Kakihana, H.; *Inorg. Chem.*, **29**, 1693 (1990).
- 17 - BOTTOMLEY, F.; Mukaida, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1933 (1982).
- 18 - BOTTOMLEY, F.; White, S. P.; Mukaida, M.; Shimura, K.; Kakihana, H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2965 (1988).

- 19 - MUKAIDA, M.; Nagao, N.; Ooyama, D.; Oomura, K.; Miura Y.; Howell, F. S.; *Inorg. Chim. Acta* **225** 111-121 (1994).
- 20 - MATTOSO, L. H. C. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Ano VI nº 3 (1996).
- 21 - CHIANG, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. F.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; *J. Chem. Phys.*, **69**, 5098 (1977).
- 22 - SHIRAKAWA, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977).
- 23 - FEAST, J. A. *Handbook of Conducting Polymers* Ed. Terje A. Skotheim. New York, 1986. Marcell Dekker Inc. V1, p3.
- 24 - MURRAY, R. W., in *Electroanalytical Chemistry*, vol 13 (A. J. Bard, ed.) Marcel Dekker, New York, 1984 pp. 191-368.
- 25 - MURRAY, R. W., *Annu. Ver. Mater. Sci.* **14**, 145 (1984).
- 26 - MURRAY, R. W., *Acc. Chem. Res.* **13**, 135 (1980).
- 27 - ABRUNA, H. D., *Coord. Ch. Re.* **86**, 135 (1988).
- 28 - ABRUNA, H. D., in *Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems*, vol. 1 (T. A. Skotheim, ed.). Marcel Dekker, New York, 1988, pp 98-160.
- 29 - SMYRL, W.H. and Lien, M., in *Applications of Electroactive Polymers* (B. Scrosati, ed.) Chapman and Hall, London, 1993, pp. 29-74.

- 30 - SCHULTZ, M. E. *Processo de Metalização de Termoplásticos Utilizando um Polímero Condutor Eletrônico: O Polipirrol*. Porto Alegre, 1996. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS.
- 31 - ELLIS, C. D.; Margerum, L. D.; Murray, R. W.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **22**, 1283-1291 (1983).
- 32 - GUARR, T. F.; Li, H.; *Synthetic Metals*, **38**, 243-251 (1990).
- 33 - PICKUP, P. G.; Ochmanska, J., *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 83 (1989).
- 34 - MURRAY, R. W.; Abruña, H. D.; Denesevich, P. Umaña, M.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1-5 (1981).
- 35 - DENESEVICH, P.; Abruña, H. D.; Leidner, C. R.; Meyer, T. J.; Murray, R. W., *Inorg. Chem.* **21**, 2153-2161 (1982).
- 36 - FRANCO, C. V.; Paula, M. M. S., *J. Coord. Chem.*, **40**, 71-82 (1996).
- 37 - FRANCO, C. V.; Paula, M. M. S.; 31st International Conference on Coordination Chemistry. Abstracts 4L7, pg. 81 Vancouver – Canadá (1996).
- 38 - PAULA, M. M. S.; Prates, P. B.; Jr. Moraes, V. N.; Franco, C. V.; *Synthetic Metals*, **90**, 81-88 (1997).
- 39 - FRANCO, C. V.; Paula, M. M. S.; X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica pgs. 843-845, VI-10 (1996).

- 40 - FRANCO, C. V.; Jr. Moraes, V. N.; Mocellin, F.; Paula, M. M. S.; *J. Mater. Chem.* **8**(9), 2049-2054 (1998).
- 41 - FRANCO, C. V.; Sobral, A. V. C.; Paula, M. M. S.; M. Ghislandi; *Revestimento polimérico da liga Fe-(2,5 e 10%) Ni obtida por eletropolimerização redutiva do {trans- [RuCl₂(vpy)₄]} onde (vpy = vinil-4-piridina) e o seu comportamento eletroquímico em solução corrosiva. XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Maragogi – Alagoas 5 a 9 de abril de 1999 pg 357 a 360.*
- 42 - SUGAHARA, E.; Paula, M. M. S.; Vencato, I. and Franco, C. V.; *J. Coord. Chem.*, **39**, 59 (1996).
- 43 - FRANCO, C. V.; Paula, M. M. S.; Prates, P. B.; Bandeira, M. C. E.; 32st International Conference on Coordination Chemistry Santiago do Chile – Chile Abstracts 8P8, pg. 130 (1997).
- 44 - TANAKA, M.; Watanabe, A.; Fujimoto, H. and Tanaka, J.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **83**, 1309 (1982).
- 45 - KANAZAWA, K. K.; Diaz, A. F.; Gill, W. D.; Grant, P. M., and Street, B. G.; *Synth. Met.*, **1**, 329 (1979-80).
- 46 - OTERO, T. F.; Rodríguez, J. ; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **379**, 513-516, (1994).
- 47 - STREET, B. G.; Clarke, T. C.; Kroubi, M.; Kanazawa, K.; Lee, V.; Perluger, P.; Scott, J. C.; Weiser, G.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **83**, 1285 (1982).

- 48 - FORD, W. K.; Duke, C. B. and Salaneck, W. R.; *J. Chem. Phys.* **77**, 5030, (1990).
- 49 - BURGMAYER, P. and Murray, R. W. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6139, (1982).
- 50 - GENIES, E. and M. Aldissi (Editor) "Intrinsically Conducting Polymers from Fundamental to Applied Research. Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology" NATO ASI series E: Applied Sciences - vol. 246, 75-86, (1992).
- 51 - BIDAN, G. B.; Divisia-Blohorn, Lapkowski, M.; Jean-Marc Kern and Sauvage, Jean-Pierre; "Preformed by Entwining Ligands on Metallic Centers" *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5986-5994, (1992).
- 52 - BEDIQUI, F. *et al*; *Acc. Chem. Res.* **28**, 30-36 (1995).
- 53 - ASAVAPIRIYANONT, S.; Chandler, G. K.; Gunawardena, G. A. and Pletcher D.; *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 177, (1984).
- 54 - MARCOS, M. L.; Rodiruez, I. and González-Velasco; *J. Electrochem. Acta.*, **32**, 1453, (1987).
- 55 - ASAVAPIRIYANONT, S.; Chandler, G. K.; Gunawardena, G. A. and Pletcher D.; *J. Electroanal. Chem.*, **245**, 177, (1984).
- 56 - EINGEN, M.; Kruse, W.; Maas G. de Maeyer, L.; *in: porter C (ed) Progress in reaction Kinetics, Pergamin, Oxford*, vol. 2, 284, (1964).

- 57 - KRAUSE, R. A.; Synthesis of Ruthenium (II) Complex of Aromatic Chelating Heterocycles: Towards the Design of Luminescent Compounds *Struc. Bonding* Springer-Verlag, Berlin, **67**, 1 (1987).
- 58 - GHOSH, P. K.; Spiro, T. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5543 (1980)
- 59 - BALZANI, V.; Bolletta, F.; Gandolfi, M. T.; Maestri, M. *Top. Curr. Chem.* **75**, 1 (1978).
- 60 - LEIDNER, C. R.; Murray, R. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1606 (1984).
- 61 - PICKUP, P. G.; Kutner, W.; Leidner, C. R.; Murray, R. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1991 (1984).
- 62 - CALVERT, J. M.; Schmehl, R. H.; Sullivan, B. P.; Facci, J. S.; Meyer, T. J.; Murray, R. W.; *Inorg. Chem.*, **22**, 2151 (1983).
- 63 - ELLIOTT, M. C.; Baldy, J. C.; Nuwaysir, L. M.; Wilkins, C. L.; *Inorg. Chem.*, **29**, 389-392 (1990).
- 64 - KALIR, R.; Zilkha, A.; *Eur. Polym. J.*, **14**, 557 (1978).
- 65 - ANSON, F. C.; Guarr, T. F.; *J. Phys. Chem.* **91**, 4037-4043 (1987).
- 66 - BETTELHEIM, A. R.; Chan, H. J. and Kuxana, T.; *J. Electroanal. Soc.*, **93**, 110, (1980).
- 67 - SAMUELS, G. J. and Meyer T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* , **103**, 307, (1981).
- 68 - SKOTHEIM, T. and Inganäs, O.; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2116, (1985).

- 69 - MCGEE, A.; Cassidy, J.F.; Quigley, J. G. Vos; *J. Applied Electrochem.*, **22**, 678, (1992).
- 70 - OTERO, T. F.; Rodríguez, J. and Grande, H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **5**, 3, 179, (1994).
- 71 - HODGINS, D. Catálogo do nariz artificial D., Lab. News, Anacon Científica, nº 5 ano II julho, pg. 04, set. (1995).
- 72 - LEASURE, R. M., Moss, J. A. and Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **33**, 1247 (1994).
- 73 - PAULA, M. M. S.; "*Síntese, Caracterização e Estudos Eletroquímicos de Complexos Polipiridínicos de Rutênio (II), Metalo-Porfirinas e Seus Aductos Moleculares*"
Dissertação de Mestrado - UFSC (1994).
- 74 - BANDEIRA, M. C. E.; "Produção de filmes copoliméricos poli-{pirrol-*trans*-[RuCl₂(pmp)₄]} e caracterização das propriedades físico-químicas". Dissertação de mestrado, UFSC (1998).
- 75 - FORD, P. C. and Vogler, A.; *Acc. Chem. Res.* **26**, 220 (1993).
- 76 - FORD, P. C.; *Coord. Chem. Reviews* **132**, 129 (1994).
- 77 - SHARF, M.; "Determinação Experimental das Constantes de Transferência Heterogênea de Elétrons (k°) para os Complexos de Fe (TPEN)²⁺, Co(TPEN)²⁺ e Cu(TPEN)²⁺ com Técnicas Eletroquímicas de Voltametria Cíclica e Impedância de AC". Tese de Mestrado. UFSC (1992).
- 78 - PERRIN, D.D.; Armarego, W.L.F.; *Purification of Laboratory Chemicals* 3rd Edition; Pergamon Press, Great Britain (1988).

- 79 - PAULA, M.M.S.; Franco, C.V.; *Química Nova*, **17**, 5, 451-453 (1994).
- 80 - HLADKY, K; Callow, L. M.; Dawson, J. L. Corrosion rates from impedance measurements: an introduction. *British Corrosion Journal*, v.15, n.1, p.20-5, (1980).
- 81- SOBRAL, A.V.C: "Caracterização Eletroquímica e Metalográfica de Aços Sinterizados e Nitretados". 1996. *Dissertação de mestrado* Depto. de Química, Universidade Federal De Santa Catarina, SC, Brasil.
- 82 - PARENTE, A C. B.; "Comportamento Eletroquímico e Caracterização Microestrutural de Aços Sinterizados e Nitretados por Plasma Contendo Mo e Ni". Tese de Mestrado. UFSC (1997).
- 83 - BORGES, P. C.; "Resistência à Corrosão de Aços Sinterizados e Nitretados por Plasma". Tese de Doutorado. UFSC (1998).
- 84 - PARENTE, A.C.B.; Sobral, A.V.C.; Klein, A.N.; Muzart, J.L.R.; Franco, C.V.; *Advances in Power Metallurgy & Particulate Materials*, **13**, 167-176 (1996).
- 85 - FORMARO, L.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta.*, **12**, 1457 (1967).
- 86 - CONWAY, B. E.; MacDougall, B.; Argerstein-Kozłowska, H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **68**, 1566 (1972).
- 87 - COPYRIGHT EDAX INTERNATIONAL. All rights reserved to EDAX International; 91 MaKee Drive; Mahwah, N.J. 07430 USA.
- 88 - PADILHA, A F.; filho, F. A. "Técnicas de Análise Microestrutural" Hemus editora Ltda. São Paulo – Brasil (1985).

- 89 - PODDAR, R. K.; Agarwala, U. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 567 (1973).
- 90- PUCHERT, C.J.; *The Aldrich Library of Infrared Spectra*. 3rd ed. Milwaukee: Aldrich Chemical (1981).
- 91 - CLARK, R.J.H.; Williams, G.S.; *Inorg. Chem.*, **4**, 350 (1965).
- 92 - MODEL 710 CONDECON, Cyclic Voltammetry Software, User's Guide EG&G Instruments Corporation (1990).
- 93 - MODEL 271 COOL, Kinetic Analysis Software, User's Guide EG&G Instruments Corporation (1992).
- 94 - KISSINGER, P. T.; Heineman, W. R. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* 3^{ed}. Marcel Dekker, New York (1984).
- 95 - OCHMANSKA, J. and Pickup, P. G.; *J. Electroanal. Chem.*, **83**, 271 (1989).
- 96 - CHIU, H. T.; Lin, J. S.; Shiau, J. N.; *J. Appl. Electrochem.* **22**, 522-527 (1992).
- 97 - STILWELL, D. E.; Park, S. M.; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2254 (1988).
- 98 - ZAPPI, R. A.; De Paoli, M. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **5**, 3187-201 (1994).
- 99 - LAVIRON, E.; *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 263 (1979).
- 100 - SMITH, D.F.; Willman, K.; Kuo, K.; Murray, R.W., *J. Electroanal. Chem.*, **95**, 217, (1979).
- 101 - LENNOX, J.C.; Murray, R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3710 (1978).

- 102 - INZELT, G.; Bacskai, J.; Chambers, J.Q.; Day, R.W., *J. Electroanal. Chem.*, **201**, 301 (1986).
- 103 - TROCH-NAGELS, G.; Winand, R.; Weymeersch, A.; Renard, L.; *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 756 (1992).
- 104 - BECK, F.; *Electrochimica Acta*, **33**, 7, 839 (1988).
- 105 - DE BRUYNE, A.; DelPlancke, J. L.; Winand, R.; *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 867 (1997).
- 106 - DEBERRY, D. W.; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 5, 1022 (1985).
- 107 - BECK, F.; Michaelis, R.; Schloten, F.; Zinger, B.; *Electrochimica Acta*, **39**, 2, 229 (1994).
- 108 - BECK, F.; Michaelis, R.; *J. Coat. Techn.*, **64**, 59 (1992).
- 109 - BECK, F.; Guder, H.; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2416 (1987).
- 110 - SILVERSTEIN, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 3^a ed. (Portuguese Edition) Ed. Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro, Brazil (1979).
- 111 - HUNTER, T. B.; Tyler, P. S.; Smyrl, W. H.; White, H. S.; *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2198-2204 (1987).
- 112 - REN, X.; Pickup, P. G.; *J. Electroanal. Chem.*, **420**, 251-257 (1997).
- 113 - HLADXY, V.; Callow, L. M.; Dawson, J. L.; *Br. Corros. J.*, Londres, v. **15**, nº 1, 20-25 (1980).

- 114 - SOBRAL, A. V. C., Ristow Jr. W.; Domenech, S. C.; Franco, C. V. "Characterization and Corrosion Behavior of Injection Molded 17-4 PH Steel Electrochemically Coated with Poly-*trans*-Ruthenium Dichloro Tetra 4-Vinyl Pyridine". *Submetido ao Journal of Solid State Electrochemistry*. Manuscript No. T-99-210
- 115 - PEREIRA, N. C.; Mittelstadt, F.G.; Spinelli, A., Franco, C. V.; Maliska, A . M.; Klein, A. N. and Muzart, J.L.R., *J. Materials Science*, v. 30, p. 4817-4822 (1995).