



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

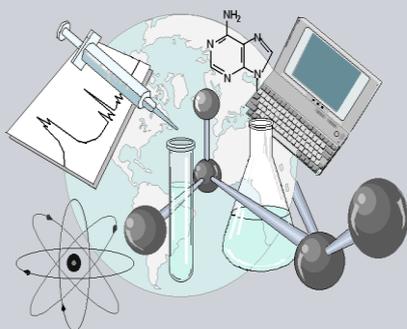
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***“Copolímeros de Anilina
e Amino Derivados de
m-Tetrafenilporfirina”***

Dissertação apresentada por
Guilherme Miranda Pereira ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual de
Maringá como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre
em Química

CEE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, 05/2011

Guilherme Miranda Pereira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Copolímeros de Anilina e Amino
Derivados de m-Tetrafenilporfirina*

Orientador: **Prof. Dr. Adley Forti Rubira**

Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos (GMPC)

Maringá

2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

P436c Pereira, Guilherme Miranda
Copolímeros de anilina e amino derivados de m-Tetrafenilporfirina / Guilherme Miranda Pereira. -- Maringá, 2011.
77 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Adley Forti Rubira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

1. m-Tetrafenilporfirina. 2. Polianilina. 3. Polimerização oxidativa. 4. Copolímeros. 5. Condutividade elétrica. 6. Voltametria diferencial. 7. Fotocorrente. 8. meso-Tetrafenilporfirina (TPP). I. Rubira, Adley Forti, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 21.ed.541.37



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Guilherme Miranda Pereira**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 06 de maio de 2011.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Adley Forti Rubira
Presidente - DQI/UEM

Prof. Dr. Wilker Caetano
Membro - DQI/UEM

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos
Membro - UFRGS

A minha família, especialmente
aos meus pais, Clarice e José,
e a minha namorada Thelma,
pelo amor incondicionalmente
a mim ofertado.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Adley Forti Rubira pela orientação, ensinamentos, confiança, paciência e liberdade.

Ao Prof. Dr. Emerson M. Giroto pela amizade, pelas pescarias e pelos materiais emprestados, inclusive os de pesca.

Aos demais professores do GMPC pelas contribuições ao trabalho.

Aos professores do Departamento de Química pelas contribuições a minha formação acadêmica.

A minha família, especialmente meu pais, Clarice e José, pelo amor, carinho e apoio incondicionalmente ofertados a mim durante todo esse tempo.

A Thelma, minha namorada, pelo amor, carinho, apoio, por sempre estar do meu lado, nos bons e maus momentos e principalmente por aguentar a minha “falta de sensibilidade”.

Aos amigos Jacqueline, Marcos Kunita (“Marcão”), Marcos Leite (“Marquinhos”), Marcos Roberto (“Marcola”) e ao Tiago (“Borra”) pelos momentos de descontração, pelas pescarias e pela ajuda experimental. Em especial ao “Marcão” por ter a paciência “divina” de nos ensinar a pescar, além de disponibilizar o seu equipamento de pesca e todo o conforto de sua casa.

Ao Rafael, pela ajuda sempre muito valiosa no desenvolvimento do trabalho, amizade e pelos ensinamentos.

Ao Ricardo Gonçalves, pela amizade, pelos ensinamentos e por ter me ajudado o tempo em que passei em São Carlos.

Aos companheiros de laboratório: Adriano, Cristiane, Elizangêla, Enandes, Fabiana, Gedalias, Katieli, Marcos Rogério, Rodrigo, Shirani, Vanessa e Vivian, por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável.

Ao Claudemir e à Cristina, da secretaria de pós-graduação, pela prestatividade.

Aos demais colegas do departamento de Química.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

“Não há nada que seja maior evidência de insanidade do que fazer a mesma coisa dia após dia e esperar resultados diferentes.”

Albert Einstein

Resumo

Os derivados de meso-tetrafenilporfirinas (H_2TPP) tem despertado enorme interesse dentre os pesquisadores em razão de suas propriedades eletrônicas com aplicações nas áreas de eletrônica molecular, fotocélulas, armazenamento de energia, entre outras. Neste trabalho foram sintetizados copolímeros ricos em anilina com um derivado aminado do H_2TPP , o BATPP, para estudar do efeito da inserção da porfirina nas propriedades elétricas, eletroquímicas e fotofísicas. O BATPP foi copolimerizado com anilina em proporção de 2,5 e 5% em mol de anilina, gerando a PAni-BATPP2,5 e a PAni-BATPP5. Os copolímeros foram caracterizados através de espectroscopias de FTIR, UV-vis e fluorescência. A condutividade elétrica (σ) dos copolímeros decaiu com o aumento da proporção de BATPP. A PAni-pura apresentou σ de 4,77 S/cm, enquanto que a PAni-BATPP2,5 e a PAni-BATPP5 apresentaram 1,44 e 1,21 S/cm, respectivamente. Esta queda na σ pode estar associada ao aumento nas ramificações do copolímero final, que está diretamente relacionado com o decréscimo na cristalinidade. Nas medidas de voltametria cíclica foi observado uma diminuição nos potenciais de oxidação dos copolímeros em relação à PAni-pura, corroborando com o UV-vis. Este decréscimo foi atribuído a um aumento na densidade eletrônica nos copolímeros. Íons Zn^{2+} foram adicionados aos copolímeros para formar um composto de coordenação com o BATPP da cadeia polimérica. Os copolímeros complexados com zinco também foram caracterizados por espectroscopia de FTIR, UV-vis e fluorescência. A fotoatividade dos copolímeros complexados e não-complexados foi obtida através de medidas de voltametria diferencial (VD). As curvas de fotocorrente, obtidas pela VD, claramente não seguiram uma tendência entre as amostras, devido a fraca interação das amostras com o vidro-FTO. Contudo, também foi observado que a fotocorrente aumenta a medida que a proporção de BATPP aumenta no copolímero, atingindo os maiores valores nos copolímeros complexados com Zn^{2+} . O maior valor de fotocorrente foi obtido para a PAni-BATPP5Zn no potencial de 0,8 V. A obtenção dos copolímeros sugere que o BATPP é um monômero suscetível à reação de polimerização oxidativa com anilina e seus derivados, o que possibilita ligar porfirinas em diversos outros sistemas poliméricos.

PALAVRAS CHAVES: *m*-tetrafenilporfirina, polianilina, polimerização oxidativa, copolímeros, condutividade, voltametria diferencial, fotocorrente.

Abstract

Meso-tetraphenylporphyrins (H₂TPP) derivatives have attracted great interest among scientists due their electronic properties, which can be used in molecular electronics, photocells, power storage among other things. In this work were synthesized rich aniline copolymers with a aminated derivative of H₂TPP, the BATPP, to study the effects of porphyrin insertion in the electrical, electrochemical and photophysical properties. The BATPP was copolymerized with aniline in the proportion of 2,5% and 5,% in mol of aniline. The product was called PAni-BATPP2,5 and PAni-BATPP5. The copolymers were characterized by FTIR, UV-vis and fluorescence spectroscopy. The electrical conductivity (σ) of the copolymers decreased when the BATPP portion was increased. PAni showed σ of ca. 4,77 S/cm, while PAni-BATPP2,5 and PAni-BATPP5 showed 1,44 and 1,21 S/cm, respectively. This decrease can be related to the increase of “*branches*” of the final polymer, which is related to decreasing of the copolymer crystallinity. Cyclic voltammetry measurements displayed a decrease of the oxidation potentials of the copolymers in relation to pristine PAni, which corroborates with UV-vis spectra. This decrease was assigned to an increase on the electronic density in the copolymers. Zinc ions were added to the copolymers to form a coordinate compound with the BATPP of the polymeric backbone. The zinc complexed copolymers also were characterized by FTIR, UV-vis and fluorescence spectroscopy. The photoactivity of the complexed copolymers and non-complexed ones were obtained by differential voltammetry (DV) measurements. Photocurrents curves, obtained by DV, showed no clearly relation among the samples, due to weak interaction among the samples and the FTO-glass. However, also was observed that photocurrent) increase as the proportion of BATPP increase in the copolymer, reaching the biggest values in the copolymers complexed with Zn²⁺. The higher photocurrent value was obtain for PAni-BATPP5Zn on the potential of 0,8 V. The obtaining of the copolymers suggest that BATPP is a susceptible monomer to oxidative polymerization with aniline e their derivatives, which enables to attach porphyrins in several other polymeric systems.

Keywords: *m*-tetraphenylporphyrin, polyaniline, oxidative polymerization, copolymers, conductivity, differential voltammetry, photocurrent.

Sumário

Capítulo I	1
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.1. Polianilina (PAni).....	2
1.1.1. Aspectos Históricos	2
1.1.2. Estrutura Química e Síntese	3
1.2. Processo de Dopagem em Polímeros Intrinsecamente Condutores.....	6
1.3. Condutividade Elétrica	8
1.4. Porfirinas	16
1.4.1. Aspectos gerais	16
1.4.2. Nomenclatura	17
1.4.3. Aromaticidade e Reatividade do Macrociclo Porfirínico	20
1.5. Efeito Fotoeletroquímico	22
1.6. Células Fotoeletroquímicas	25
Capítulo II	27
2. OBJETIVOS.....	27
Capítulo III	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
A. Materiais	28
B. Metodologia	28
B.3.1. Síntese do Derivado da meso-tetrafenilporfirina.....	28
B.3.1.1. Síntese e Purificação do 5,10-bis(4-nitrofenil)-15,20-difenilporfirina (BNTPP)	28
B.3.1.2. Síntese e Purificação do 5,10-bis(4-aminofenil)-15,20-difenilporfirina(BATPP).....	29
B.3.1.3. Caracterização dos Derivados BNTPP e BATPP por ¹ H-RMN....	29
B.3.2. Síntese e Purificação dos Copolímeros de Anilina e BATPP.....	30
B.3.2.1. Complexação com Zinco (II)	31
B.3.4. Caracterização dos Copolímeros de Anilina e BATPP	32
B.3.4.1. Medidas Espectroscópicas	32
B.3.4.2. Medidas de Resistividade Elétrica.....	33

<i>B.3.4.3. Difração de Raios-X (DRX): Grau de Cristalinidade</i>	35
<i>B.3.4.4. Voltametria Cíclica</i>	36
Capítulo IV	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Síntese dos Derivados de m-Tetrafenilporfirina (TPP)	39
4.1.2. Caracterização dos Derivados de H ₂ TPP por ¹ H-RMN.....	41
4.2. Caracterização da PANi e dos Copolímeros	43
4.2.3. <i>Medidas de Condutividade Elétrica e DRX</i>	57
4.2.4. <i>Voltametria Cíclica</i>	60
4.2.5. <i>Voltametria Diferencial</i>	62
Capítulo V	66
5. CONCLUSÃO	66
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	67
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

Índice de Figuras

Figura 1. Número de publicações na última década contendo a palavra “polyaniline” no título. #Número de publicações no primeiro “semestre” de 2011 - Fonte: Institute for Science Information (ISI) em 06/05/11 .	3
Figura 2. Fórmula estrutural e os diferentes estados de oxidação da polianilina. A coloração nos nomes e nos contornos representa a coloração real dos materiais .	4
Figura 3. Mecanismo de polimerização de Wei.	6
Figura 4. Representação do modelo de bandas para o comportamento isolante (a) e semicondutor (b) .	8
Figura 5. Modelo do soliton no poliacetileno, ilustrando, da esquerda para a direita, o soliton negativo, neutro e positivo.	10
Figura 6. Diagrama com os diferentes híbridos de ressonância para polímeros intrinsecamente condutores aromáticos. Forma benzênica possui maior estabilização por ressonância que a forma quinônica, portanto possui menor energia.	11
Figura 7. Esquema do modelo de bandas para polímeros condutores em (a) formação do estado polaron e em (b) formação do estado bipolaron. .	12
Figura 8. Esquema da evolução da estrutura de bandas para o polipirrol. .	12
Figura 9. Segmentos estruturais das cadeias poliméricas de alguns polímeros intrinsecamente condutores e suas respectivas condutividades eletrônicas (valores aproximados).	13
Figura 10. Representação dos processos de protonação da polianilina em seus diferentes graus de oxidação.	14
Figura 11. Mobilidade dos portadores de carga da PANi: hopping intramolecular (T_1), hopping intermolecular (T_2) e hopping inter-ilhas condutoras (T_3).	16
Figura 12. Estrutura do núcleo base das porfirinas.	16
Figura 13. Exemplos de derivados de porfirinas de ocorrência natural: (a) Hemoglobina e (b) Clorofilas .	17
Figura 14. Sistema de numeração proposto (a) por Hans Fischer e (b) pela IUPAC.	18
Figura 15. Estrutura química da 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H_2TPP).	19

Figura 16. (a) Estrutura química da 5,10,15,20-tetrakis(2-cloro,6-fluorofenil)porfirina (H_2TCFPP) e (b) estrutura química da tetrafeniloctabromo-porfirina (H_2TOBPP).	20
Figura 17. Exemplos de derivados reduzidos de porfirinas.	20
Figura 18. Formação da região de carga espacial (RCE) em uma interface semicondutor-n eletrólito (a) situação de banda plana (b) acumulação (c) depleção.	23
Figura 19. Representação esquemática do processo de geração de fotocorrente numa célula fotoeletroquímica com um semicondutor-p. G representa o fluxo de elétrons, kt a velocidade de transferência de cargas e, kr a velocidade de recombinação do par elétron-buraco.	25
Figura 20. Estrutura hipotética dos copolímeros de anilina com BATPP.	31
Figura 21. Exemplo hipotético de picos cristalinos e halo amorfo em um polímero semi-cristalino.	36
Figura 22. Representação esquemática dos sinais aplicados e medidos na voltametria cíclica: (a) varredura do potencial em função do tempo e (b) perfil de corrente em função do potencial.	37
Figura 23. Equilíbrios químicos envolvidos na formação do íon nitrônio na reação de nitração com a mistura de $NaNO_2$ em TFA.	39
Figura 24. Esquema da formação da mistura isomérica na síntese do BNTPP	40
Figura 25. Fórmula estrutural do meso-Tetrafenilporfirina (H_2TPP).	42
Figura 26. Estrutura geral do BNTPP e da BATPP.	42
Figura 27. Espectros de FTIR do (a) BATPP, (b) PANi-pura, (c) PANi-BATPP2,5 e (d) PANi-BATPP5.	44
Figura 28. Espectros de FTIR do (a) ZnBATPP, (b) PANi-Zn, (c) PANi-BATPP2,5-Zn e (d) PANi-BATPP5-Zn.	46
Figura 29. Espectros de absorção molecular na região do UV-vis em DMF do (a) BATPP, (b) da PANI, (c) da PANi-BATPP2,5 e (d) da PANI-BATPP5.	50
Figura 30. Espectros de UV-vis deconvoluídos na região de 480 a 800 nm de (a) BATPP, (b) PANi-BATPP2,5 e (c) PANi-BATPP5.	50
Figura 31. Espectros de absorção eletrônica na região do UV-vis em DMF do (a) ZnBATPP, (b) da PANi-Zn, (c) da PANi-BATPP2,5Zn e (d) da PANI-BATPP5Zn.	53
Figura 32. Espectros de UV-vis deconvoluídos na região de 500 a 800 nm do copolímero (a) PANi-BATPP2,5Zn e (b) PANi-BATPP5Zn.	53
Figura 33. Espectros de emissão de fluorescência em DMF de (a) BATPP, (b) PANi-BATPP5, (c) PANi-BATPP2,5 e (d) PANi-pura (BE).	55

- Figura 34.** Espectros de emissão de fluorescência em DMF (a) do ZnBATPP, (b) da PANi-BATPP5Zn, (c) da PANi-BATPP2,5Zn e (d) da Pani-pura(BE). _____ 56
- Figura 35.** Sobreposição dos espectros de UV-vis e fluorescência para os copolímeros (a) PANi-BATPP2,5, (b) PANi-BATPP5, (c) PANi-BATPP2,5Zn e (d) PANi-BATPP5Zn. _____ 57
- Figura 36.** Difractogramas de Raios-X deconvoluidos de (a) PANi-pura, (b) PANi-BATPP2,5 e (c) PANi-BATPP5, todos na forma dopada com HCl. _____ 59
- Figura 37.** Parte Superior: Voltamogramas cíclicos da (a) Pani-pura, (b) PANi-BATPP2,5, (c) PANi-BATPP5 e (d) comparação entre os voltamogramas (a), (b) e (c). Parte Inferior: Representação dos processos redox da PANi. _____ 61
- Figura 38.** Voltamograma diferencial apresentado por (a) Vidro-FTO, (b) PANi-pura, (c) PANi-BATPP2,5, (d) PANi-BATPP5, (e) PANi-Zn, (f) Pani-BATPP2,5Zn e (g)Pani-BATPP5Zn. _____ 65

Índice de Tabelas

Tabela 1. Dados de RMN ^1H do H_2TPP em CDCl_3 . _____	42
Tabela 2. Dados de RMN ^1H do BNTPP em CDCl_3 . _____	43
Tabela 3. Dados de RMN ^1H do BATPP em CDCl_3 . _____	43
Tabela 4. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR (cm^{-1}) para BATPP , PAni-pura , PAni-BATPP2,5 e PAni-BATPP5 , não complexados. _____	45
Tabela 5. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR (cm^{-1}) para o ZnBATPP , PAni-Zn , PAni-BATPP2,5Zn e PAni-BATPP5Zn . _____	47
Tabela 6. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de UV-vis (nm) para o BATPP , PAni , PAni-BATPP2,5 e PAni-BATPP5 . Entre parênteses estão as larguras das bandas deconvoluídas. _____	51
Tabela 7. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de UV-vis (nm) para o ZnBATPP , PAni-Zn , PAni-BATPP2,5Zn e PAni-BATPP5Zn . _____	54
Tabela 8. Dados de resistividade e condutividade elétrica da PAni , PAni-BATPP2,5 e da PAni-BATPP5 , na forma dopada com HCl . _____	58
Tabela 9. Áreas dos picos deconvoluídos do difratograma de raios-X e cristalinidade dos polímeros sintetizados _____	60
Tabela 10. Valores de potencial obtidos para a PAni e seus respectivos copolímeros. _____	62

Índice de Abreviaturas e Símbolos

Ani – Anilina	i – Corrente Elétrica
APS – Persulfato de Amônio	H ₂ TPP – meso-Tetrafenilporfirina
BATPP – 5,10-bis(4-aminofenil)-15,20-difenilporfirina	H ₂ TPOBPP– Tetrafeniloctabromoporfirina
BC – Banda de Condução	H ₂ TCFPP – 5,10,15,20-tetrakis(2-cloro,6-fluorofenil)porfirina
BE – Respetivo Material Polimérico na Forma de Base Esmeraldina	HOMO – Níveis Eletrônicos Ocupados de Maior Energia
BNTPP – 5,10-bis(4-nitrofenil)-15,20-difenilporfirina	ISI – Institute for Science Information
BV – Banda de Valência	IUPAC – União Internacional de Química
DRX – Difractometria de Raios-X	LUMO – Níveis Eletrônicos Não Ocupados de Menor Energia
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura	OLEDs – Diodos Orgânicos Emissores de Luz
DTA – Análise Térmica Diferencial	PAni – Polianilina
E _E – Energia Eletronica	PAni-BATPP2,5 – Copolímero de Anilina com 2,5% (em mol de anilina) de 5,10-bis(4-aminofenil)-15,20-difenilporfirina
E _F – Nível de Fermi	PAni-BATPP5 – Copolímero de Anilina com 5% (em mol de anilina) de 5,10-bis(4-aminofenil)-15,20-difenilporfirina
E ^o – Potencial eletroquímico em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio	PAni-BATPP2,5-Zn – Copolímero de Polianilina e 2,5% em mol de anilina de BATPP complexado com Zn ²⁺
EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio	PAni-BATPP5-Zn – Copolímero de Polianilina e 5% em mol de anilina de BATPP complexado com Zn ²⁺
E _{rot} – Energia Rotacional	
E _{vib} – Energia Vibracional	
FTIR – Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier	
Gap – Região de Energia entre o Topo da BV e Fundo da BC	

PAni-Zn – Polianilina após o tratamento com íons Zn^{2+}

PIC(s) – Polímero(s) Intrinsecamente Condutor(es)

q – Carga do Elétron

R – Resistência Elétrica

RCE – Região de Carga Espacial

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RPE – Ressonância Paramagnética

Eletrônica

SC – Semicondutor

TFA – Ácido Trifluoracético

UV-vis – Ultravioleta e Visível

V – Potencial

VC – Voltametria Cíclica

VD – Voltametria Diferencial

Vidro-FTO – Vidro com recoberto com de Óxido de Estanho dopado com Flúor

ZnBATPP – 5,10-bis(4-aminofenil)-15,20-difenilporfirinato de zinco(II)

ZnTPP – meso-tetrafenilporfirinato de Zn

δ – Deformação Angular ou

Deslocamento em ppm

ν – Estiramento (Deformação Axial)

σ – Condutividade Elétrica

ρ – Resistividade

λ – Comprimento de Onda

λ_{exc} – Comprimento de Onda de Excitação

τ – Deformação Angular Tipo Balanço no Plano

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO GERAL

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os polímeros são caracterizados pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos, conhecidos como unidades de repetição constitucionais^[1]. A repetição pode atingir grandes valores e, estas macromoléculas ganham características próprias, gerais, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupos funcionais presentes. Estas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras. A forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular também têm papel importante nas propriedades do material final^[1,2].

Os materiais poliméricos podem ser divididos em duas classes: os homopolímeros e os copolímeros. Os copolímeros referem-se a polímeros constituídos por mais de uma espécie monomérica, diferentemente dos homopolímeros que são constituídos por somente uma espécie de monômero. A copolimerização é efetuada com a finalidade de promover melhorias nas propriedades do material final, como por exemplo, aumentar a solubilidade, diminuir a cristalinidade, aumentar ou diminuir a resistência elétrica e/ou mecânica, entre outras^[3].

A ideia de se associar as propriedades mecânicas dos polímeros clássicos e as propriedades elétricas dos metais ocorreu por volta dos anos 50. Estes materiais foram obtidos pela incorporação de cargas condutoras a matrizes isolantes, gerando com isso os chamados polímeros condutores extrínsecos com incrementos de condutividades de até 8 ordens de grandeza^[4].

Polímeros conjugados contendo elétrons deslocalizados, os chamados polímeros condutores intrínsecos (PICs), apresentam sensíveis incrementos na condutividade após o processo de “dopagem”, podendo atingir a condutividade dos semicondutores inorgânicos^[5] ou até mesmo condutividades maiores^[6].

1.1. Polianilina (PAni)

1.1.1. Aspectos Históricos

Uma das descrições mais antigas da síntese eletroquímica da PAni foi publicada em 1862 por Letheby^[7] e era conhecida como “negro de anilina”. A síntese foi realizada a partir da oxidação anódica da anilina (Ani) em ácido sulfúrico diluído, formando um pó preto depositado sobre um eletrodo de platina. Já em 1876, após vários experimentos analíticos Goppelsroeder^[8] observou a formação de oligômeros pela oxidação de anilina, e verificou que esse material também mudava de cor. No início do século XX os químicos orgânicos começaram a investigar a constituição do “negro de anilina” e dos seus produtos intermediários. Em 1910 Green e Woodhead^[9] reportaram vários aspectos da polimerização oxidativa da anilina utilizando ácidos minerais e oxidantes como persulfatos e dicromatos. O estado de oxidação de cada constituinte também foi determinado através de titulação com $TiCl$ ^[10]. Durante esse período as propriedades elétricas e magnéticas não foram investigadas uma vez que, até então, os compostos orgânicos eram tidos como isolantes. Sabia-se, porém, que o peso molecular mínimo das oxidações primárias da anilina correspondia a uma estrutura de oito núcleos.

Quase 50 anos depois, em 1968, Surville e col.^[11] reportaram a influência da água na condutividade da PAni. Contudo, o interesse na PAni surgiu somente após a descoberta, em 1977, da condutividade do poliacetileno dopado com iodo^[12].

Apesar da condutividade da PAni ter sido relatada há mais de 50 anos, a PAni e seus derivados ainda são um dos PICs que mais têm despertado interesse nos últimos anos como pode ser visto na Figura 1. Este crescente interesse na PAni é devido à suas excelentes propriedades condutoras, sua fácil obtenção no estado condutor, ao baixo custo do monômero, alta estabilidade na forma condutora em relação aos outros PICs e por possuir processo reversível de dopagem-desdopagem envolvendo equilíbrio ácido-base. Além disso, a PAni possui uma extensa gama de aplicações dentre as quais pode-se destacar o seu uso em baterias recarregáveis^[13], microeletrônica^[14], dispositivos electrocrômicos (janelas inteligentes)^[15], sensores químicos^[16] e bioquímicos^[17], blindagem contra interferência eletromagnética^[18], células fotoeletroquímicas^[19] e fotovoltaicas^[20], diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)^[21] entre outros.

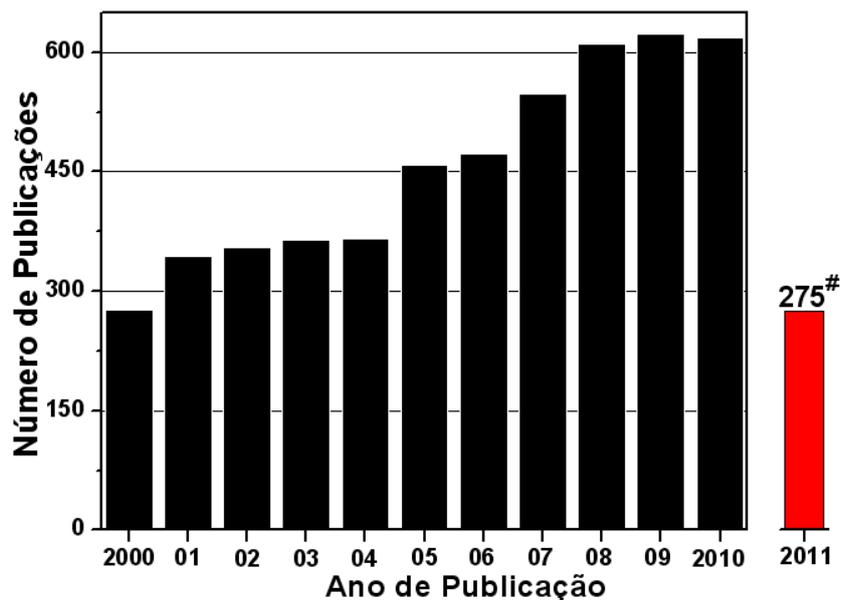


Figura 1. Número de publicações na última década contendo a palavra “polyaniline” no título. [#]Número de publicações no primeiro “semestre” de 2011 - Fonte: Institute for Science Information (ISI) em 06/05/11.

1.1.2. Estrutura Química e Síntese

A estrutura geral da PANi em seus diferentes estados de oxidação na forma não-dopada estão representadas na Figura 2, em que y e $1-y$ representam as unidades reduzidas e oxidadas na cadeia polimérica, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre zero e 1. O valor unitário de y representa a PANi no seu estado completamente reduzido (base leucoesmeraldina, o valor zero representa o estado completamente oxidado da PANi (base pernigranilina) e o valor de y igual a 0,5 representa a PANi na forma de base esmeraldina. Além dos três estados de oxidação que se encontram na Figura 2, existem estados intermediários que não foram isolados até o presente momento, designados de protoesmeraldina ($y = 0,75$) e nigranilina ($y = 0,25$)^[22].

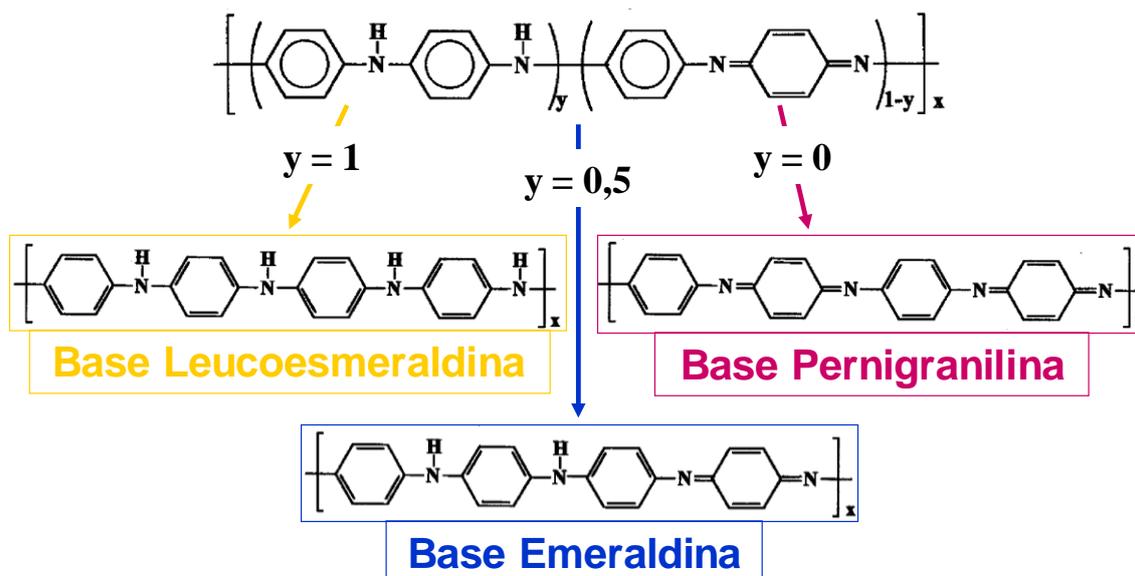


Figura 2. Fórmula estrutural e os diferentes estados de oxidação da polianilina. A coloração nos nomes e nos contornos representa a coloração real dos materiais.

A PANi é normalmente sintetizada pela oxidação direta da anilina com um oxidante químico^[23] ou por via eletroquímica^[24-29], obtendo-se o polímero na forma de pó ou de filme, respectivamente. Nos dois métodos de síntese é comumente empregado o meio ácido, o qual é propício para a obtenção do polímero. Além disso, o polímero sintetizado em meio ácido apresenta melhor eletroatividade^[26,27]. No entanto, sínteses em meio alcalino e neutro também podem ser realizadas^[30,31].

Na síntese química convencional da PANi são empregados agentes oxidantes, usualmente persulfato de amônio ou potássio, iodato de potássio, água oxigenada, nitrato de cério, cloreto de ferro (III), dióxido de manganês, entre outros^[23,25], em meio de ácidos como HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄. As propriedades do material final são amplamente influenciadas pelo meio reacional^[32]. Zhang e col.^[33] e Trchova e col.^[34], por exemplo, obtiveram micro/nanofibras e nanotubos de PANi utilizando ácidos graxos e ácido succínico, respectivamente, utilizando persulfato de amônio (APS) como oxidante. O método de síntese químico ainda possui a vantagem de produzir polímeros em grande quantidade e de alta massa molar.

A oxidação eletroquímica da anilina é geralmente realizada sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor ou outros materiais menos comuns com carbono vítreo. Na síntese eletroquímica são empregados três métodos: potenciostático^[35], potenciodinâmico^[26,27] e galvanostático^[28,29]. No método potenciostático é aplicado um potencial fixo, no potenciodinâmico é utilizado uma

varredura de potencial e no método galvanostático a polimerização é realizada sob densidade de corrente constante. Contudo, estudos revelaram que os filmes obtidos pelo método potenciodinâmico possuem maior aderência à superfície do eletrodo^[36,37], além de serem mais homogêneos e ordenados^[38,39]. Os filmes obtidos por sínteses eletroquímicas também possuem as vantagens de não necessitarem de agentes oxidantes e serem de fácil caracterização “*in situ*” por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

Existem ainda outros métodos de síntese da PANi que são menos utilizados. Como exemplo, podemos citar o método descrito por Hernandez e Diaz^[40] na oxidação da anilina e seus derivados por plasma que apresenta a vantagem do monômero ser polimerizado na ausência de solvente e oxidante, desta forma o polímero não precisa ser purificado. A polianilina e seus derivados também têm sido obtidos por métodos fotoquímicos^[41], enzimáticos^[42], utilizando radiação microondas^[43] e até radiação gama^[44].

Independentemente do método de síntese utilizado, químico ou eletroquímico, o mecanismo de polimerização da anilina em meio ácido é cátion-radicalar. A polimerização se inicia com a oxidação da anilina pela remoção de um elétron do par de elétrons isolado (não-ligante) do nitrogênio, formando um cátion-radical que é estabilizado por ressonância. Dependendo do pH reacional, este cátion-radical pode reagir com um outro cátion-radical formando espécies diméricas como a *p*-aminodifenilamina, N,N-difenilhidrazina e a benzidina. Estas espécies possuem potencial de oxidação menor^[45] que o da anilina, portanto são mais facilmente oxidadas, o que provoca acoplamentos sucessivos entre estas espécies e as moléculas de monômero de anilina propiciando o crescimento da cadeia. Este mecanismo foi proposto por Wei e col.^[45] e pode ser visto na Figura 3.

Atualmente sabe-se que fatores tais como as condições de oxidação, tipo de ácido dopante, tempo de reação, meio reacional e principalmente a temperatura influenciam decisivamente na morfologia, no tamanho das cadeias, na solubilidade, na condutividade e nas demais propriedades espectroscópicas e eletroquímicas da PANi. Portanto, diversas metodologias têm sido desenvolvidas para melhorar ou intensificar as propriedades de diversos tipos de materiais utilizando a PANi como componente sinérgico^[22,46,47]. Um exemplo interessante é um copolímero preparado por Gúntner e cols.^[48], em que a PANi é copolimerizada com polifluoreno, produzindo um material final com maior eficiência de emissão de luz que o polifluoreno puro. Outros pesquisadores também sintetizaram copolímeros constituídos à base de anilina obtendo,

por exemplo, materiais solúveis em água^[49] ou com uma maior estabilidade térmica^[50] que a PANi pura.

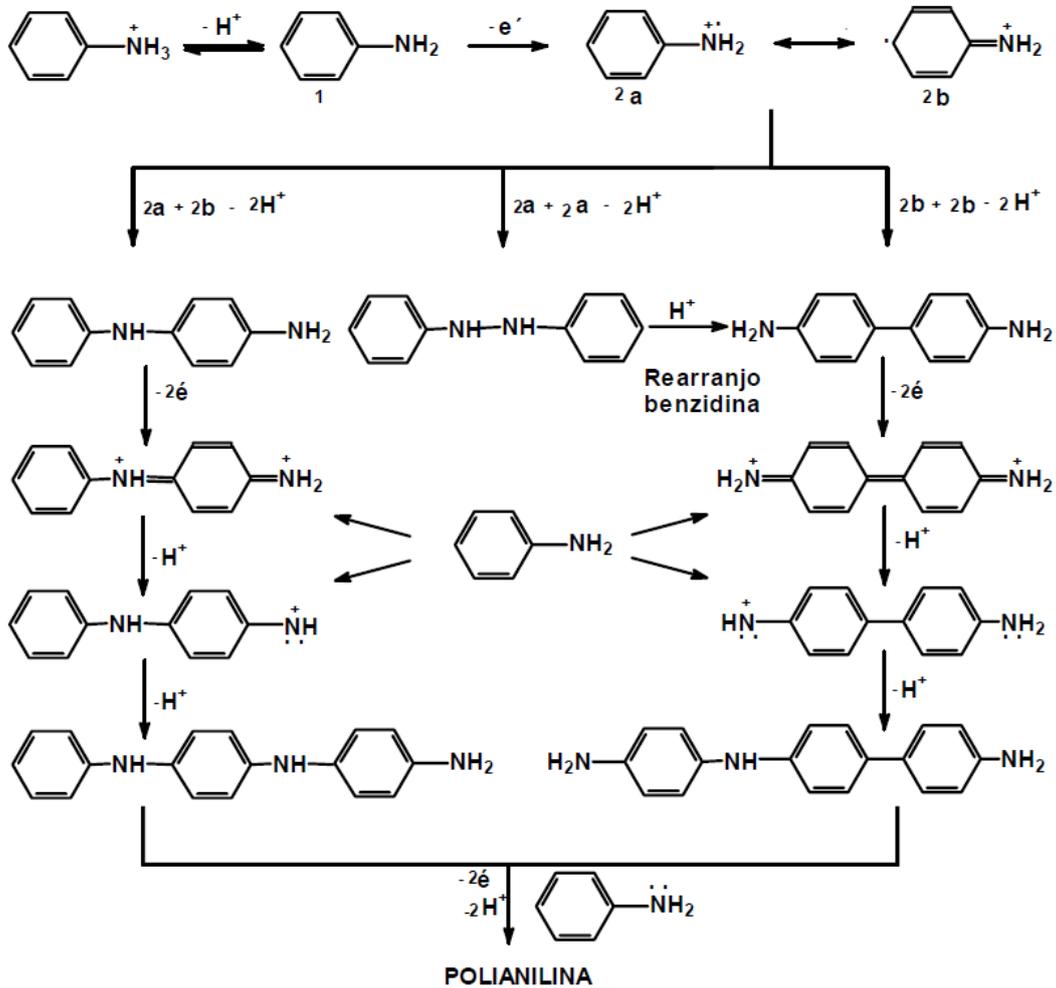


Figura 3. Mecanismo de polimerização de Wei.

1.2. Processo de Dopagem em Polímeros Intrinsecamente Condutores

A insaturação na cadeia dos polímeros intrinsecamente condutores é “localizada” e, como consequência, os elétrons não são livres para se mover. Para tornar esses polímeros eletricamente condutores é necessário introduzir portadores de cargas móveis. Isto é tipicamente feito por reações de oxidação, redução ou protonação (somente para a PANi), comumente chamadas de “dopagem”. O conceito de dopagem distingue polímeros condutores eletrônicos de todos os outros tipos de polímeros. A adição controlada de espécies eletroquímicas (dopantes) resulta em mudanças nas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais, alterando, consequentemente, as propriedades elétricas do polímero. Como o íon dopante é praticamente imóvel dentro

do material seco, estes polímeros são verdadeiramente condutores eletrônicos e não iônicos^[51].

Dopantes são agentes de transferência de carga, podendo ser moléculas neutras e compostas ou sais inorgânicos que formam íons facilmente. Os receptores e doadores de elétrons mais comumente empregados são AsF₅, I₂, Br₂, BF₃, HF, HClSO₃ e Li, Na e K, respectivamente. O processo de dopagem é feito por métodos químicos de exposição direta do polímero conjugado ao agente de transferência de carga como gás, solução, por oxidação ou redução eletroquímica. Em alguns casos, o dopante constitui cerca de 50% do peso final de composição do polímero condutor, assim a denominação mais adequada do material condutor seria um complexo de transferência de carga condutor. Pelo ajuste do nível de dopagem, pode-se obter o polímero na forma de semicondutor (parcialmente dopado) ou condutor (altamente dopado)^[51].

O processo de dopagem pode ser denotado de tipo-*p* ou tipo-*n*, em relação ao sinal positivo ou negativo para injeção de carga na cadeia polimérica em analogia a dopagem em semicondutores inorgânicos. Estas cargas permanecem deslocalizadas e são neutralizadas por contra íons chamados de dopantes. As reações redox são responsáveis pela condutividade assim como pelas propriedades eletroquímicas e ópticas destes materiais^[51].

Nas soluções onde o processo de polimerização/dopagem ocorre, os dopantes permanecem dispersos ou agregados e estruturalmente desordenados em um emaranhado de fibrilas e cadeias. Nesta combinação estrutural o transporte eletrônico é acompanhado pela difusão do íon dopante dentro do polímero. Contudo, como a mobilidade do cátion pode também estar envolvida no processo de dopagem do tipo-*p* e o mecanismo é, algumas vezes, mais complicado que a simples entrada do ânion dopante no polímero durante a polimerização anódica e deixando-o durante o processo de desdopagem^[51].

Em geral, o processo de dopagem de PICs produz polímeros com pequena ou nenhuma degradação na cadeia polimérica, e a reversibilidade é um dos comportamentos mais importantes destes materiais. Esta habilidade de reversibilidade entre os estado neutro e carregado, forma a base para as aplicações dos polímeros condutores em baterias secundárias recarregáveis e dispositivos eletrocromáticos^[51], células solares^[20], LEDs^[21], capacitores^[14], entre outros.

1.3. Condutividade Elétrica

Inicialmente os polímeros orgânicos foram utilizados como isolantes elétricos¹ até que, em 1977, Chiang e cols.^[52], verificaram que o tratamento do *trans*-poliacetileno com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza. Com esta descoberta surgiu então uma nova classe de materiais: a dos polímeros intrinsecamente condutores, a qual rendeu a H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger o prêmio Nobel de química em 2000. Estes novos materiais, também chamados de “Metais Sintéticos”, podem exibir comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante aos metais ou semicondutores inorgânicos. Os PICs possuem uma sequência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de processos redox ou de protonação (no caso da PAni)^[53].

No polímero, assim como em um cristal, a interação da cela unitária (orbitais atômicos) do polímero com suas vizinhas, leva à formação de bandas eletrônicas. O nível eletrônico ocupado de maior energia (HOMO) constitui o topo da banda de valência (BV) e o nível não-ocupado de menor energia (LUMO) constitui o fundo da banda de condução (BC). A condutividade elétrica nos PICs está associada à criação de defeitos na estrutura do polímero geralmente causados por reações de oxi-redução. Estes defeitos causam o surgimento de níveis de energia localizados na região do “*gap*” (região de energia entre o topo da BV e fundo da BC), Figura 4^[54].

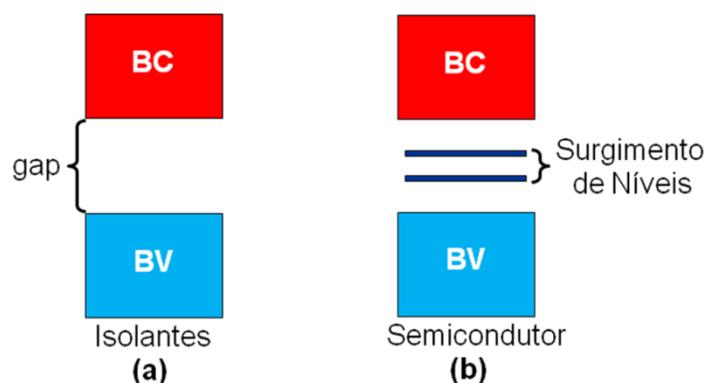


Figura 4. Representação do modelo de bandas para o comportamento isolante (a) e semicondutor (b).

Primeiramente a teoria de bandas foi utilizada na explicação da condutividade em PICs^[55]. Antes mesmo de sua síntese, o poliacetileno foi objeto de controvérsia durante mais de 20 anos. Do ponto de vista teórico, se o material se apresentasse como um

polímero convencional, ou seja, com comprimentos de ligações idênticos, o modelo previa a existência de uma única banda eletrônica semi-preenchida. Sob esse aspecto, o poliacetileno seria um “condutor”. Entretanto, segundo o teorema de Peierls^[56], qualquer condutor unidimensional, caso do poliacetileno, é instável, sujeito a transformações estruturais. Essas distorções, que acarretam uma diminuição na simetria da cadeia do polímero, fazem surgir duas bandas de elétrons, uma de condução e outra de valência, separadas pela energia de *gap* (E_{gap}). Neste caso, confirmado tempos depois por observações experimentais, o poliacetileno não-dopado se comporta como um material semiconductor^[56].

Após a elaboração do processo de condução usando o modelo de bandas, iniciou-se o estudo sistemático do efeito da dopagem no poliacetileno. Foi constatado um aumento na condutividade do polímero devido à exposição a diversas substâncias, chegando até mesmo a valores correspondentes a condução de metais, quando as concentrações dos dopantes eram bastante elevadas. Contudo, à medida que os experimentos eram realizados, resultados inesperados começaram a surgir. O processo de dopagem era reversível, o que possibilitava um controle preciso do grau de dopagem do material. A estrutura química comum ao polímero era preservada independente da natureza do dopante. Finalmente, com o aumento das concentrações dos dopantes, o sinal de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), que indicava a existência de elétrons desemparelhados no polímero puro, desaparecia. Esses e outros resultados indicaram a necessidade de se propor outro modelo, diferente daquele utilizado para condutores e semicondutores inorgânicos, para explicar a condução elétrica nos polímeros condutores^[22].

Um modelo apresentado em 1979^[57] pressupunha que a estrutura real do polímero era formada por cadeias finitas, tornando-se natural o aparecimento de defeitos ao longo das mesmas durante o processo de polimerização, como a formação de radicais (Figura 5). Esses radicais poderiam se movimentar através das cadeias poliméricas recebendo, portanto, o nome de solitons, em analogia a denominação dada na física a uma onda que se propaga sem dispersão por um meio. Essa hipótese tinha como necessidade primária a existência de um sistema polimérico de alta simetria. Portanto, segundo este modelo, a condutividade em polímeros estaria associada à existência de solitons livres. Em termos de estrutura eletrônica, o defeito soliton, é responsável pelo surgimento de um único nível de energia localizada exatamente no meio do *gap* de energia (Figura 5), devido à degenerescência do sistema no estado fundamental. Este nível de energia por estar associado a um radical livre (soliton neutro) apresenta um elétron desemparelhado. No

entanto, é possível através de processos redox não apenas aumentar o número de defeitos formando uma banda de energia semipreenchida, como também retirar ou adicionar elétrons, dando origem à formação de solitons positivos (carbocátions) e negativos (carbânions), respectivamente (Figura 5).

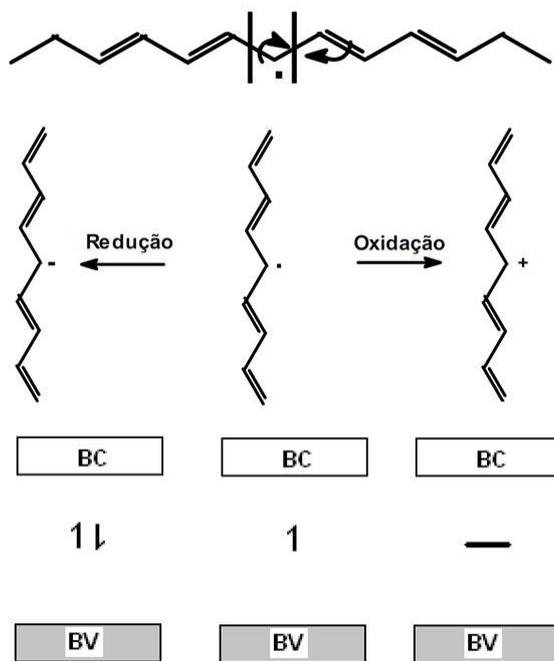


Figura 5. Modelo do soliton no poliacetileno, ilustrando, da esquerda para a direita, o soliton negativo, neutro e positivo.

O modelo de solitons, entretanto, é limitado apenas a sistemas que apresentam degenerescência do estado fundamental, o que não ocorre com PICs de estruturas mais complexas, como no caso dos poliaromáticos. Na oxidação dos poliaromáticos, por exemplo, ocorre um rearranjo interno na cadeia polimérica resultando na transformação de anéis análogos ao benzeno em anéis similares à quinona, Figura 6. Devido ao menor caráter aromático das estruturas quinoidais, estas apresentam maior energia em relação às estruturas benzenóides violando, portanto, a degenerescência inicial do sistema, tornando o modelo de solitons inadequado para explicar a condutividade desses sistemas^[22].

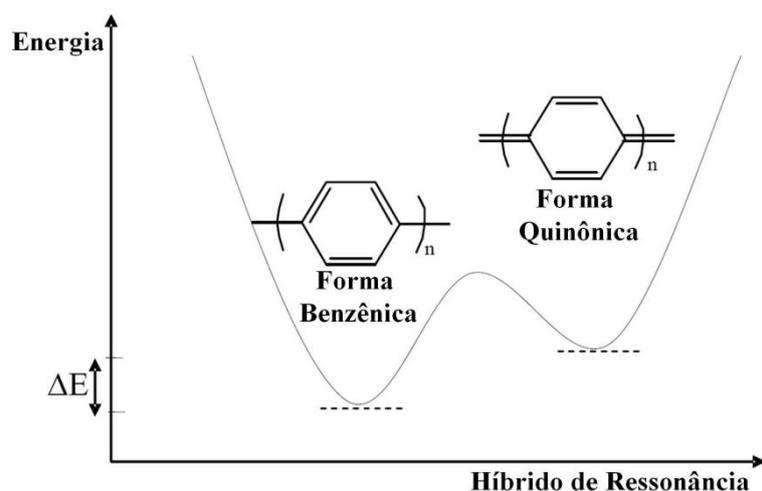


Figura 6. Diagrama com os diferentes híbridos de ressonância para polímeros intrinsecamente condutores aromáticos. Forma benzênica possui maior estabilização por ressonância que a forma quinônica, portanto possui menor energia.

O modelo teórico mais empregado para explicar a condução elétrica em PICs poli-aromáticos, como a PANi, por exemplo, é o modelo do *polaron/bipolaron*, que é considerado uma extensão do *modelo de bandas*^[58].

A oxidação (e/ou protonação para PANi) da cadeia polimérica resulta na formação de um cátion radical que é chamado *polaron* e a sua existência induz à uma perda da conjugação no polímero (as ligações C=C tornam-se menos deslocalizadas)^[58].

Quando um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica, pode ocorrer a formação de um segundo *polaron* ou a formação de um *bipolaron* (dicátion). A formação de um bipolaron é favorecida em relação a dois polarons, pois o ganho energético com a interação das duas cargas com a cadeia polimérica é maior que a repulsão coulômbica entre as mesmas^{[52],[59]}. Idealmente assume-se a formação de múltiplos estados diiônicos termodinamicamente estáveis (bipolarons) durante os processos de ionização associados com distorções geométricas locais da cadeia^[60]. Cálculos teóricos e resultados espectroscópicos sugerem que esta estabilização envolve a formação de estruturas semelhantes a quinóides que se iniciam no estado monoiônico, mas aumentam consideravelmente no estado diiônico (*bipolaron*). Além disso, assume-se que o estado *bipolaron* localmente distorcido compreende somente quatro ou cinco unidades monoméricas de um segmento polimérico e que o ganho de energia, em comparação a dois estados polarons, é de 0,4 eV. Em termos de energias redox, isso significa que o potencial redox E^0 para a formação do *bipolaron* deve ser menor que o E^0 para a formação do *polaron*^[60]. Na Figura 7 está ilustrado a evolução da estrutura de bandas para os PICs.

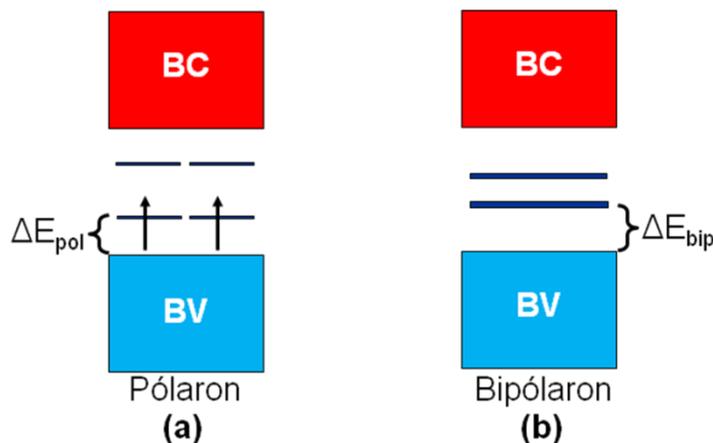


Figura 7. Esquema do modelo de bandas para polímeros condutores em (a) formação do estado polaron e em (b) formação do estado bipolaron^[61]. As setas representam os elétrons que ocupam os níveis proibidos formados no band gap.

Na Figura 8 está ilustrada a evolução da estrutura de bandas para o polipirrol (PPI) em diversos níveis de dopagem, proposta por Bredas e cols.^[58] Partindo do estado neutro (reduzido), a E_{gap} (PPI) é de 3,2 eV (400 nm). Ao se retirar um elétron da cadeia polimérica (baixo grau de oxidação) forma-se um *polaron*, sendo que a distorção da cadeia se estende por quatro anéis pirrólicos. Três absorções abaixo da E_{gap} são observadas no espectro eletrônico, a 0,7 eV (1771 nm), a 1,4 eV (886 nm) e a 2,1 eV (590 nm). A níveis intermediários de oxidação a transição a 1,4 eV desaparece (associada à transição entre os níveis *polarônicos*). A altos níveis de dopagem (nível de dopagem para o PPI) aparecem duas absorções abaixo da transição interbandas, centradas a 1,0 eV (1240 nm) e a 2,7 eV (959 nm), o que está em concordância com a existência de duas bandas *bipolaron* formadas na região de E_{gap} .

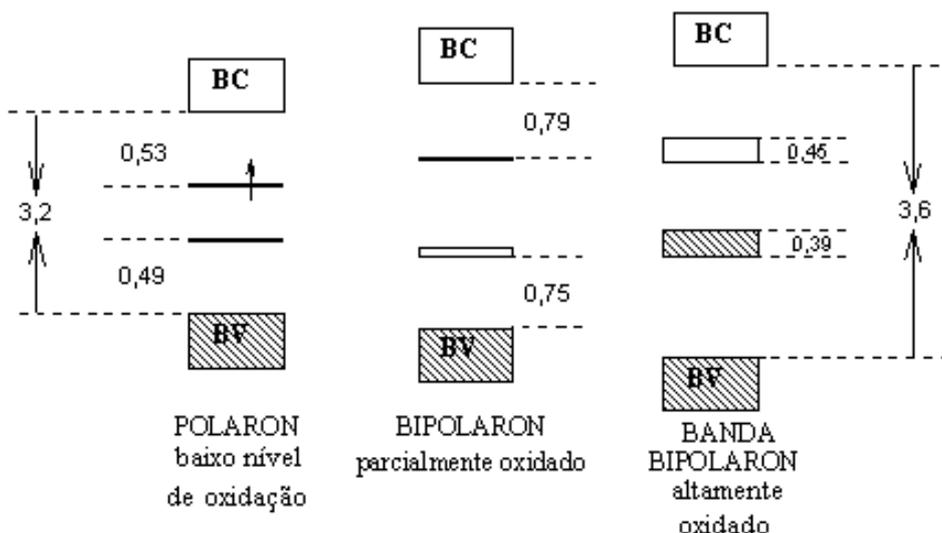


Figura 8. Esquema da evolução da estrutura de bandas para o polipirrol.

Embora a PANi suporte, no estado condutor, defeitos do tipo polaron-bipolaron, ela apresenta algumas peculiaridades, que a distingue dos outros PICs. A primeira delas é que os elétrons de menor potencial de ionização são os elétrons não-ligantes dos átomos de nitrogênio. A segunda particularidade é que a formação das unidades quinoidais não são apenas estruturas híbridas de ressonância, a formação destas unidades requer também a remoção de prótons^[62]. São estas particularidades na estrutura da PANi que permitem que a formação dos defeitos do tipo polaron e bipolaron possam ser criados simplesmente a partir da dopagem por protonação^[22,63,64].

A condutividade pode atingir diferentes valores, dependendo do material, do seu nível de dopagem, do método de preparação e do dopante. A Figura 9 apresenta o segmento da estrutura de alguns dos polímeros condutores mais comuns e suas respectivas condutividades eletrônicas no estado altamente dopado^[65]. Embora estejam apresentados o segmento das estruturas mais simples e suas respectivas condutividades, derivados destes PIC podem ainda apresentar condutividade maior ou menor do que a mostrada na Figura 9.

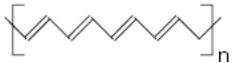
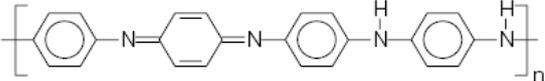
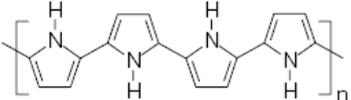
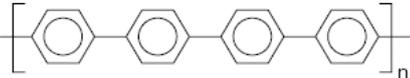
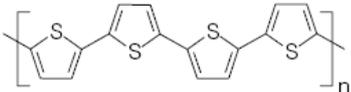
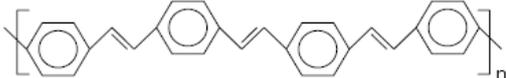
Segmento Estrutural do PIC	Condutividade / S·cm ⁻¹	Nome
	10 ⁹ a 10 ⁸	Poliacetileno
	10 a 10 ³	Polianilina (PANi)
	600	Polipirrol
	500	Poli(p-fenileno)
	200	Politiofeno
	1	Poli(p-fenileno vinileno)

Figura 9. Segmentos estruturais das cadeias poliméricas de alguns polímeros intrinsecamente condutores e suas respectivas condutividades eletrônicas (valores aproximados)^[65].

Particularmente, a condução elétrica na PANi envolve um novo conceito em PICs^[66] pois, paralelamente à alteração do número de elétrons, as cadeias poliméricas

da PANi podem sofrer dopagem com a protonação dos átomos de nitrogênio que a compõe, dando origem aos sais correspondentes mostrados na Figura 10^[22]. Esse tipo de dopagem química é realizada geralmente em solução ácida aquosa, promovendo um aumento típico na condutividade de 10 ordens de grandeza. Estudos de ressonância magnética nuclear^[61,67] mostraram que o estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após dopagem, a PANi atinge os maiores valores de condutividade. Os demais PICs^[56] possuem, em geral, íons de carbono, porém, o sal de esmeraldina difere destes por apresentar carga positiva periodicamente no nitrogênio.

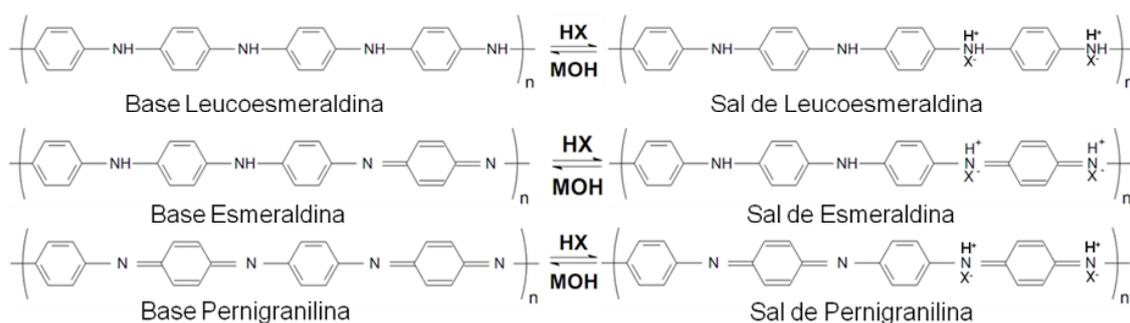


Figura 10. Representação dos processos de protonação da polianilina em seus diferentes graus de oxidação.

Este comportamento único da PANi é devido a três importantes fatores^[68]. Primeiramente, a PANi não possui uma conjugação de cargas simétricas, isto é, o nível de Fermi e a banda de *gap* não são formados no centro da banda, fazendo com que a BC e a BV sejam quase assimétricas. A segunda peculiaridade é que os átomos de nitrogênio fazem parte da conjugação, juntamente com os anéis de aromáticos. Esta configuração não é observada, por exemplo, em polímeros como o polipirrol, em que os heteroátomos não contribuem significativamente com a formação da banda π . Finalmente, os estados eletrônicos do polímero podem ser alterados pela variação tanto do número de elétrons como no número de prótons.

O grau de protonação, pode variar em função do estado de oxidação do polímero e com o pH da solução dopante. Os sais protonados da PANi mantêm os valores de condutividade durante longos períodos de exposição ao ar. Porém, a desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento do material com solução alcalina. Este fato permite a troca do ácido utilizado durante a síntese química do polímero visando o aumento da condutividade ou na processabilidade do material^[22,68].

A proposta de uma transição a partir de uma estrutura eletrônica correspondente à PANi não-condutora (base esmeraldina) para uma estrutura polarônica (sal de esmeraldina) em função da protonação é amparada por uma série de estudos ópticos^[69,70] e magnéticos^[71,72].

Estudos sugerem que a protonação da PANi não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios completamente protonados^[73], originando ilhas condutoras envoltas por regiões isolantes não protonadas (Figura 11). Essas ilhas condutoras possuem a característica de serem simples cadeias poliméricas protonadas e condutoras, onde os polarons são formados por injeção de cargas. Sob altos níveis de dopagem, há uma tendência de combinação entre os polarons, levando a formação de bipolarons. Porém, a criação deste último é dificultada eventualmente pela desordem ou efeitos de terminação de cadeia. Assim, o transporte de cargas ocorre através de saltos dos portadores de carga entre um estado localizado e outro, em um mecanismo denominado de *hopping*^[61,74]. Portanto, a condutividade elétrica é limitada pela mobilidade dos portadores de carga através das barreiras isolantes e, pode ser melhorada pelo aumento da orientação uniaxial de filmes e fibras de PANi^[75,76]. Na presença de espécies móveis, as barreiras mostram-se relativamente menores, suportando a hipótese da criação de uma rede de percolação intercadeias^[61,74,77]. Portanto, no processo de condução em PICs três processos estão envolvidos com relação à mobilidade dos portadores de carga: transporte de portadores de carga em uma mesma cadeia (transporte intramolecular), em cadeias diferentes, porém no mesmo domínio (transporte intermolecular) e, finalmente, entre domínios diferentes (transporte inter-ilhas)^[61,74].

Para que os elétrons se movam em um sólido (princípio da condutividade elétrica), eles devem ser capazes de ocupar níveis de energia parcialmente vazios dentro de uma banda de condução. A remoção de um elétron de BV gera uma lacuna positivamente carregada, denominada de “buraco”. O buraco é considerado uma entidade móvel, haja visto que a “aniquilação” de um buraco por um elétron vizinho move efetivamente o buraco para outra posição do espaço. Portanto, a corrente elétrica pode ser transportada tanto por elétrons na BC como por buraco na banda de BV ou, por ambos portadores de carga^[78].

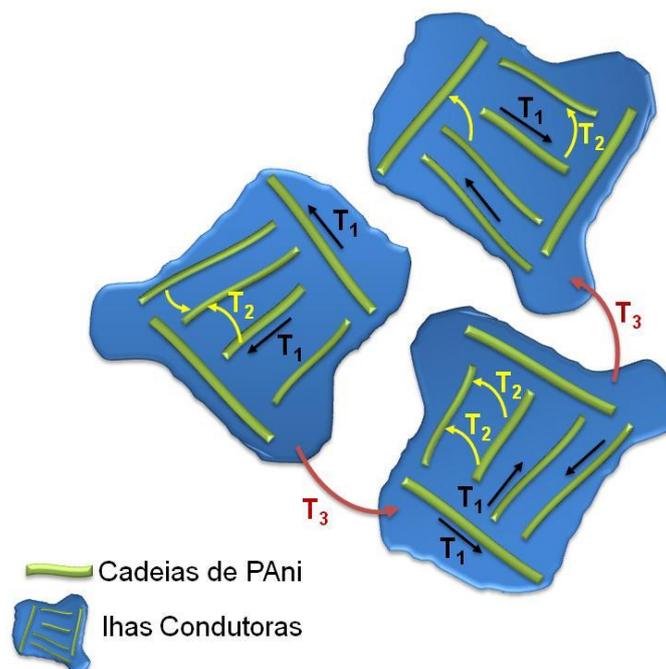


Figura 11. Mobilidade dos portadores de carga da PANi: hopping intramolecular (T_1), hopping intermolecular (T_2) e hopping inter-ilhas condutoras (T_3).

1.4. Porfirinas

1.4.1. Aspectos gerais

As porfirinas e os compostos tetrapirrólicos têm sido objetos de muito interesse desde o começo do século XIX. Estes compostos tem atraído cientistas de diversas áreas devido a imensa importância biológica e suas fascinantes propriedades físicas, químicas e espectroscópicas^[79,80].

A palavra porfirina é derivada do termo do grego antigo “*porphura*” e designa uma classe de compostos de cor vermelha ou púrpura intensa, cujo núcleo base é constituído por quatro anéis pirrólicos unidos entre si por pontes metínicas (CH), Figura 12^[81].

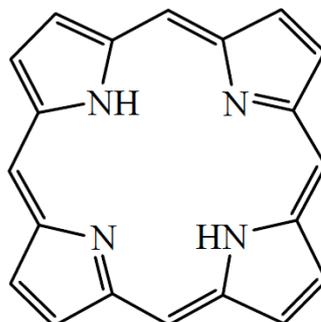


Figura 12. Estrutura do núcleo base das porfirinas.

Estes macrociclos tetrapirrólicos apresentam um papel tão preponderante na natureza que determinam a vida tal qual como a conhecemos. Dentre os seus representantes naturais mais importantes destacam-se o grupo heme (Figura 13-(a)) e as clorofilas (Figura 13-(b)). Enquanto que o primeiro trata-se de um complexo de ferro(II) e está associado às estruturas da hemoglobina e mioglobina responsáveis, respectivamente, pelo transporte e armazenamento de oxigênio molecular nos animais, as clorofilas estão relacionadas com os processos fotossintéticos das plantas. Nestas últimas, a estrutura base trata-se de uma clorina, derivado porfirínico com uma unidade pirrólica reduzida, que se encontra coordenada com um íon de magnésio^[79]. Os citocromos, responsáveis pelo transporte de elétrons em vários organismos vivos, são sistemas tetrapirrólicos porfirínicos^[79].

Ao evidenciar versatilidade estrutural e potencialidades biológicas tão vastas das porfirinas, esta classe de compostos tem sido colocada a proveito do homem e sujeita a um conjunto de estudos interdisciplinares que visam a sua utilização no desenvolvimento, por exemplo, de fontes de energia alternativas, dispositivos eletrônicos, catalisadores e sensores, ou ainda em medicina, com uma particular atenção na área do diagnóstico e tratamento de carcinomas^[81].

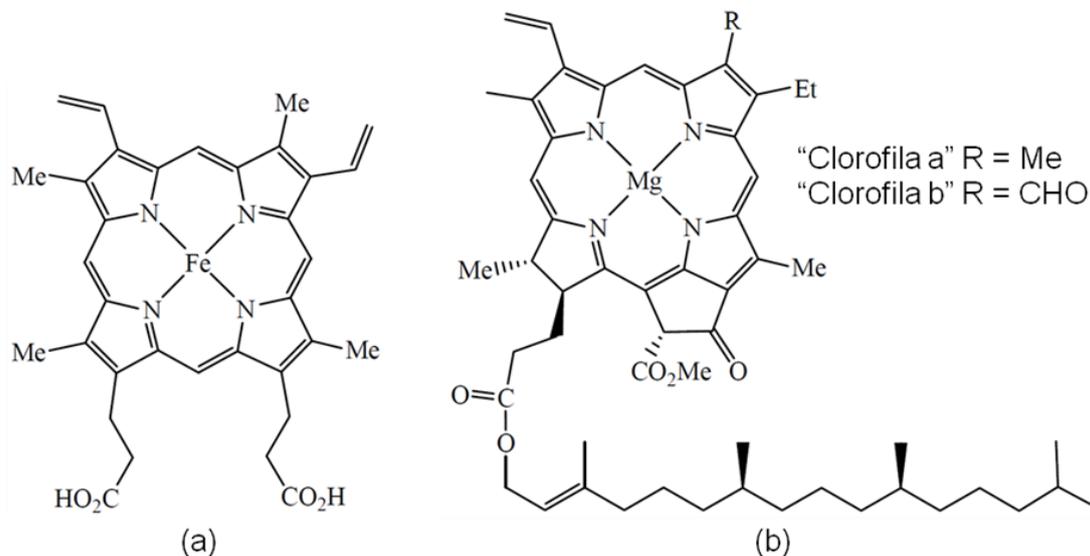


Figura 13. Exemplos de derivados de porfirinas de ocorrência natural: (a) Hemoglobina e (b) Clorofilas.

1.4.2. Nomenclatura

Hans Fischer, cientista alemão contemplado com o prêmio Nobel de química no ano de 1930 pelas suas pesquisas na composição do grupo heme e da clorofila, e

especialmente pela síntese do grupo heme a partir de derivados pirrólicos, propôs a primeira nomenclatura para o macrociclo porfirínico. Segundo essa proposta, Figura 14-a, os quatro anéis pirrólicos devem ser designados pelas letras A, B, C e D e as suas posições externas, posições β -pirrólicas, numeradas de 1 a 8. Às pontes metínicas, também conhecidas como posições *meso*, devem ser atribuídas às letras gregas α , β , γ e δ ^[79,81]. Entretanto, o surgimento progressivo de um número cada vez maior de porfirinas, tendencialmente mais complexas, e a utilização de técnicas de caracterização estrutural como a ressonância magnética nuclear (RMN) e a difração de raios-X, exigiu que fosse estabelecido um sistema de numeração que contemplasse todos os átomos do macrociclo. Para tal, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) propõe que se utilizem os números de 1 a 24 assim como mostrado na Figura 14-(b)^[79,81].

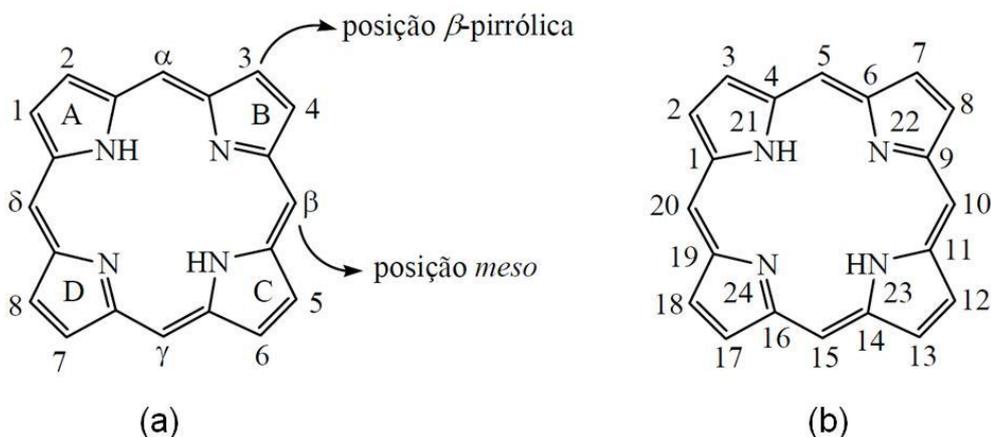


Figura 14. Sistema de numeração proposto (a) por Hans Fischer e (b) pela IUPAC.

Porfirinas com substituintes do tipo alifáticos no anel são denominadas alquilporfirinas, e arilporfirinas se os substituintes são aromáticos. O prefixo “tetrakis” é utilizado para porfirinas com quatro substituintes iguais nas posições *meso* do anel (5, 10, 15 e 20)^[79,81]. Se tais grupos forem anéis aromáticos, eles podem possuir heteroátomos como substituintes nas posições *orto*, *meta* e/ou *para* de um anel benzênico, por exemplo.

Porfirinas substituídas nas posições *meso* do anel com grupos fenila ou arila representam a classe das porfirinas da primeira geração, por terem sido as primeiras porfirinas estudadas com fins catalíticos, também denominadas de *meso*-substituídas. A Figura 15 mostra a estrutura da 5,10,15,20-tetrafenilporfirina ou simplesmente *meso*-tetrafenilporfirina, H₂TPP^[82].

Porfirinas de primeira geração apresentam baixa atividade catalítica em reações de oxidação, já que os grupos fenílicos promovem fraca ativação no anel porfirínico por não apresentarem grupos retiradores de elétrons, o qual estabiliza a espécie catalítica ativa^[82]. Além disso, nas porfirinas de primeira geração não existem grupos volumosos que representam impedimento estérico para a formação de dímeros, que se formam pela coordenação axial de um ligante que promova a ligação entre os centros metálicos. Esta classe também não apresenta proteção contra destruição oxidativa (auto-oxidação) do anel macrocíclico^[82].

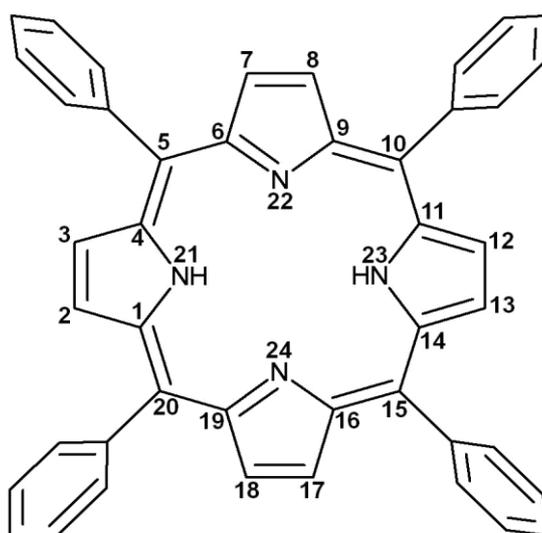


Figura 15. Estrutura química da 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H_2TPP).

As porfirinas de segunda geração, assim denominadas quando os grupos substituintes fenílicos nas posições *meso* do anel porfirínico possuem halogênios ou outras substituições, como o exemplo da Figura 16-(a), apresentam uma melhor ativação do anel, uma vez que os halogênios atuam como retiradores de densidade eletrônica do anel porfirínico. A presença de halogênios melhora substancialmente a atividade catalítica pela estabilização da espécie catalítica ativa e modulação dos potenciais redox do complexo^[81,83].

Porfirinas de terceira geração correspondem àquelas que apresentam halogênios ou outros tipos de substituintes volumosos nas posições β -pirrólicas do anel, ou seja, posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18. A Figura 16-(b) mostra uma porfirina pertencente a esta classe a tetrafeniloctabromo-porfirina, $H_2TPOBPP$. A presença de grupos volumosos nas posições β -pirrólicas confere a estas porfirinas maior proteção à destruição oxidativa e impede ou minimiza a formação de espécies diméricas^[83]. Além

disso, ainda pode facilitar a formação e ativação da espécie catalítica ativa devido à presença de grupos substituintes eletronegativos^[82].

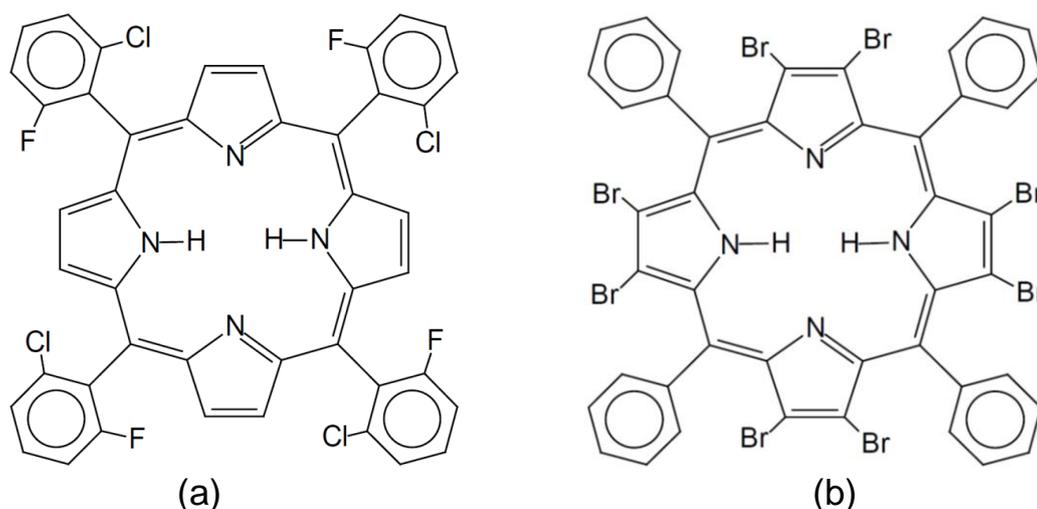


Figura 16. (a) Estrutura química da 5,10,15,20-tetrakis(2-cloro,6-fluorofenil)porfirina (H_2TCFPP) e (b) estrutura química da tetrafeniloctabromo-porfirina (H_2TOBPP).

1.4.3. Aromaticidade e Reatividade do Macroциclo Porfirínico

Apesar dos vinte e dois elétrons π que o constituem seguirem a regra de Hückel para a aromaticidade ($4n + 2$, $n = 5$), apenas dezoito participam efetivamente da conjugação. Esse número, ao possibilitar que a regra de Hückel ($n = 4$) continue a ser respeitada e permite que a porfirina perca uma ou duas ligações duplas e que as novas estruturas continuem a manter o caráter aromático como pode ser visto na Figura 17. As clorinas apresentam um anel pirrólico com dois centros sp^3 , as bacterioclorinas e as isobacterioclorinas são estruturalmente definidas pela presença de dois anéis pirrólicos com dois centros sp^3 em posições opostas e adjacentes, respectivamente^[79,81].

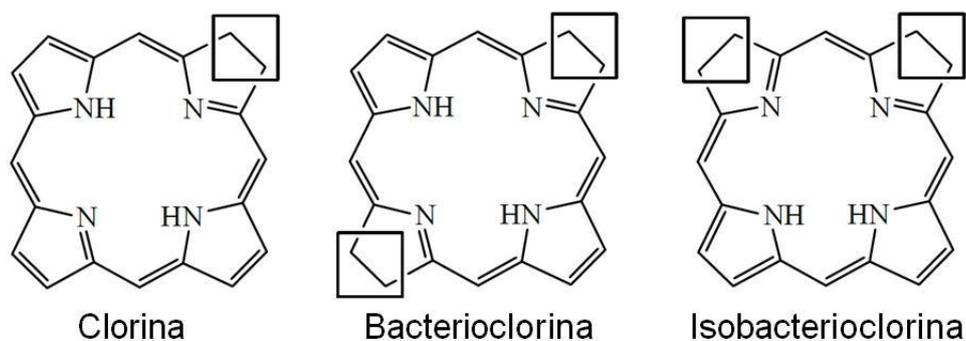


Figura 17. Exemplos de derivados reduzidos de porfirinas.

Outra forma de comprovar a aromaticidade do macrociclo tetrapirrólico é através da técnica de RMN. Tipicamente os sinais correspondentes aos hidrogênios internos NH surgem em campos muito altos (entre -2 e -4 ppm) e os sinais dos hidrogênios periféricos *meso* e β -pirrólicos em campos significativamente baixos (10-11 ppm e 8-9 ppm, respectivamente). Esta diferença significativa nos valores dos deslocamentos químicos advém do fato da ressonância gerada pelos elétrons π provocar uma forte proteção (blindagem) no interior e desproteção (desblindagem) no exterior do macrociclo porfirínico, respectivamente^[79,81]. Estudos de raios-X permitiram verificar a planaridade do núcleo base da porfirina e, também deste modo, confirmar o seu caráter aromático^[79,81].

O macrociclo porfirínico pode sofrer transformações no interior da cavidade ou na periferia do anel. Como compostos aromáticos que são, as porfirinas sofrem reações típicas de substituição eletrofílica como nitração, halogenação, formilação, sulfonação, alquilação e acilação^[81]. Apesar de na sua estrutura básica, isto é na ausência de substituintes, existirem duas posições passíveis de sofrer este tipo de reações, as β -pirrólicas e *meso*, a ativação de uma ou de outra posição é conseguida através da modelação da eletronegatividade do macrociclo^[81].

Uma das reações mais importantes que as porfirinas possuem é a capacidade de complexação com metais. As porfirinas denominadas de base livre são aquelas que não possuem metais complexados no centro do anel porfirínico. As porfirinas bases livres não apresentam atividades catalíticas em aplicação de oxidação de substratos orgânicos. Se íons metálicos divalentes como o Mg(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II) e Pd(II) induzem uma eletronegatividade crescente no anel, tornando-o mais susceptível a substituições eletrofílicas nas posições *meso*, metais com estado de oxidação mais elevado como o Sn(IV), ou as porfirinas livres, tendem a desativar estas posições e a ativar as posições β -pirrólicas^[81]. As porfirinas complexadas com metais são obtidas através da troca dos dois hidrogênios centrais do anel da porfirina base livre pelo respectivo metal e são denominadas de metaloporfirinas. O tamanho do cátion influencia a conformação do anel e consequentemente, a estabilidade da porfirina. O centro da porfirina possui um raio de aproximadamente 70 pm^[84]. Íons como vanadilo (VO^{2+}) e o férrico (Fe^{3+} , spin baixo), por exemplo, possuem raios de 60 e 65 pm respectivamente, e são considerados de tamanho ideal para a coordenação ao centro porfirínico^[84].

Além da substituição aromática eletrofílica, estes macrociclos tetrapirrólicos podem ser sujeitos a reações de substituição nucleofílica, redução, oxidação e

cicloadição^[81]. A possibilidade de realização de transformações nos grupos substituintes periféricos das porfirinas, capazes de lhes induzir alterações estruturais significativas, constitui uma das formas mais eficazes de moldar as propriedades por elas exibidas. Além disso, as porfirinas e seus derivados metalados são modelos ideais para o estudo de armazenamento de energia, transferência de energia e de elétrons e em catalises redox^[80,85].

1.5. Efeito Fotoeletroquímico

A separação de carga nos semicondutores e a transferência de elétrons e buracos na interface semicondutor | eletrólito são fundamentais para a operação das células fotoeletroquímicas. Nas células fotovoltaicas de junção *p-n*, elétrons e buracos são coletados utilizando contatos metálicos; nas células fotoeletroquímicas, no mínimo um dos portadores de carga é coletado utilizando espécies redox presentes no eletrólito. A maioria dos experimentos nesta área foi interpretada dentro do contexto de modelo desenvolvido por Gerischer^[86]. Este modelo se baseia no conceito de níveis de energia flutuantes no eletrólito e que a transferência de elétrons se dá por tunelamento dos níveis ocupados de uma fase para níveis isoenergéticos desocupados de outra fase.

A aplicação do conceito de equilíbrio na interface semicondutor | eletrólito requer a definição de nível de Fermi (E_F) no eletrólito. Termodinamicamente, o nível de Fermi é o potencial eletroquímico dos elétrons no zero absoluto. Assim, um eletrólito contendo um par redox tem um nível de Fermi relacionado com o potencial eletroquímico (E°) do par. O E_F corresponde à escala de potencial, Equação 1, onde E_F é o nível de Fermi (em relação à energia de um elétron no vácuo, em eV), E° , o potencial eletroquímico do eletrólito em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) e q é a carga do elétron^[87,88].

$$E_F = -qE^\circ - 4,5 \text{ eV} \quad \text{Equação 1}$$

Quando o eletrodo semicondutor (SC), é colocado em contato com a solução, uma situação de equilíbrio eletrostático é obtida. Para igualar o potencial químico, ocorre a transferência de portadores entre ambas as fases (o nível de Fermi do SC se iguala ao dos elétrons em solução $E_F = E^\circ$). A direção em que ocorrerá a transferência de carga depende da posição relativa de E_F e E° . No caso de um SC-*n* em contato com uma solução que possua $E_F > E^\circ$, elétrons fluirão do eletrodo em direção à solução (esta

se torna “negativamente carregada”) a fim de atingir o equilíbrio termodinâmico. O eletrodo torna-se positivamente carregado, ocorrendo à formação de uma camada de depleção, ou seja, uma região no SC de falta de portadores majoritários. Esta região, na qual o excesso ou a falta de portador majoritário é distribuído no SC, chama-se *região de carga espacial* (RCE). O campo elétrico resultante nesta região produz uma variação na energia das bandas do SC, que pode ser representada pelo seu entortamento. Uma situação análoga porém inversa ocorre com um SC-*p*^[86-90]. Deste modo, no equilíbrio existem 3 situações possíveis para a RCE^[86]: i) quando $E_F = E^o$, a situação é de banda plana, não há a transferência de carga, nem gradiente de potencial no material e as bandas não entortam, ii) quando $E_F < E^o$, isto é, quando as 2 fases são colocadas em contato, há uma transferência de carga entre elas (os elétrons passam do eletrólito para o SC) até alcançar o equilíbrio. Se o SC é tipo-*p*, na RCE forma-se uma camada de depleção onde há falta dos portadores majoritários. Pode-se ainda alcançar a camada de inversão, onde os portadores minoritários são mais abundantes que os majoritários. Para um SC-*n*, ao contrário, portadores majoritários se acumulam na superfície formando uma camada de acumulação de espessura muito menor que a camada de depleção e o SC se comporta como um eletrodo metálico, Figura 18-(b), e iii) quando $E_F > E^o$, em que neste caso, os elétrons passam do SC ao eletrólito. Haverá um acúmulo dos portadores majoritários para um SC-*p* formando uma camada de acumulação e, para um SC-*n*, haverá a formação da camada de depleção, Figura 18-(c).

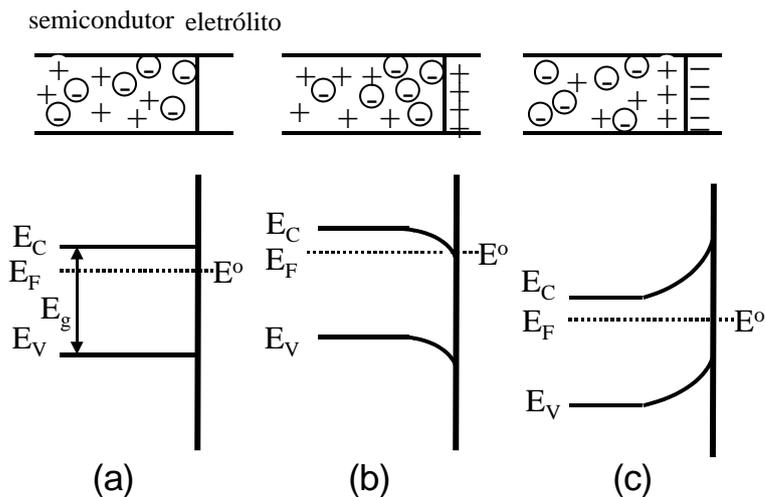


Figura 18. Formação da região de carga espacial (RCE) em uma interface semicondutor-*n* / eletrólito. (a) situação de banda plana. (b) acumulação (c) depleção.

Para a mesma interface semiconductor | eletrólito podemos obter as diferentes situações acima (depleção, acumulação e banda plana) dependendo da polarização que aplicamos ao eletrodo SC em relação ao eletrodo de referência. O potencial aplicado controla o nível de Fermi do eletrodo SC em relação ao nível de Fermi do eletrodo de referência.

Quando a interface semiconductor | eletrólito é irradiada por uma luz com energia maior ou igual à energia de *gap* do semiconductor, os fótons são absorvidos e pares elétron-buraco são criados, o que implica num ganho de energia livre pelo sistema. A concentração de portadores majoritários praticamente não se altera sob iluminação, mas a concentração dos portadores minoritários (elétrons no SC-p e buracos no SC-n) varia significativamente^[86].

Uma certa fração dos pares elétron-buraco, principalmente os que se formam próximos à região de carga espacial, se recombinam resultando na evolução de calor^[90]. Contudo, em condições de formação de uma zona de depleção, o campo elétrico presente na região de carga espacial promove a separação do par elétron-buraco. Isto produz um fluxo de portadores minoritários (G, Figura 19) em direção à interface do semiconductor e um contra-fluxo de portadores majoritários em direção ao *interior* do semiconductor. Os portadores minoritários são captados pelo par redox, que os transporta ao contra-eletrodo através de processos difusionais. O número de fótons absorvidos pelo semiconductor depende do coeficiente de absorvidade molar do mesmo. O fotoefeito se reflete, em condições potenciostáticas na passagem de corrente elétrica (fotocorrente) pelo circuito.

Quando um SC-*n* é irradiado, buracos migram então para a interface, e é observada uma reação de oxidação, gerando uma *fotocorrente anódica*. Os elétrons migram para o seio do material e são coletados pelo circuito externo, atingem o contra-eletrodo e reduzem a espécie que outrora foi oxidada pelo buraco. De maneira análoga, mas inversa, em um SC-*p*, os elétrons são transferidos para a superfície e os buracos para o *bulk* do semiconductor, promovendo uma reação de redução na interface. Com isso, a irradiação de um semiconductor do tipo-p provoca foto-reduções no par redox, gerando uma *fotocorrente catódica*, Figura 19. De um modo geral, a fotocorrente depende da velocidade dos processos de recombinação superficial dos portadores (kr) e da velocidade da transferência de carga (kt)^[91].

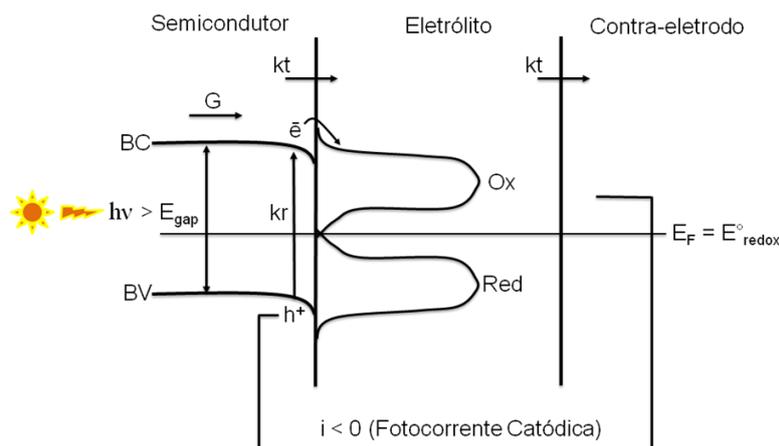


Figura 19. Representação esquemática do processo de geração de fotocorrente numa célula fotoeletroquímica com um semicondutor-p. G representa o fluxo de elétrons, kt a velocidade de transferência de cargas e , kr a velocidade de recombinação do par elétron-buraco.

1.6. Células Fotoeletroquímicas

As células fotoeletroquímicas constituem um dispositivo de conversão de energia solar em eletricidade, sendo sistemas heterogêneos que exploram o efeito fotovoltaico que ocorre na interface semicondutor | eletrólito^[90,92]. Uma célula fotoeletroquímica pode ser relacionada a uma bateria, uma célula combustível ou qualquer outro tipo de sistema eletroquímico que é composto por um eletrodo semicondutor além do eletrodo de referência e o contra-eletródo e, que não são sensíveis à luz. Em contraste às baterias e células de combustível onde a energia é inicialmente armazenada nos reagentes e então liberada através de uma descarga elétrica para o circuito durante as reações químicas, as células fotoeletroquímicas utilizam a energia luminosa como força eletromotriz para promover reações eletroquímicas e possuem um funcionamento *in line*.

Os processos que regem a conversão de energia luminosa, tanto para a produção de combustíveis como para a produção de eletricidade, são muito bem conhecidos e fundamentados. O material semicondutor deve apresentar energia de gap capaz de absorver a maior faixa possível de luz do espectro solar. A absorção de luz por materiais semicondutores produz pares elétron-buraco que podem ser facilmente separados e, sob determinadas condições, podem atingir a superfície do semicondutor promovendo reações químicas na interface eletrodo | eletrólito.

A energia é armazenada no sistema quando elétrons e buracos fotogerados atingem a superfície do eletrodo e produzem reações químicas na célula. Quando a reação no ânodo é exatamente igual à reação no cátodo e não ocorre alteração na composição química do

eletrólito, o processo global é a conversão de energia solar em eletricidade. Este modo de operação se assemelha muito aos processos fotovoltaicos e é definido como *célula fotoeletroquímica regenerativa*. De forma alternativa, se as reações químicas são diferentes em cada eletrodo, combustíveis químicos serão produzidos pela fotocorrente produzida. Este tipo é denominado *célula fotoeletrolítica*. Os exemplos relevantes de importância industrial são a decomposição da água formando H_2 e O_2 gasosos, descoberta por Fujishima e Honda^[93] e a decomposição de sulfeto de hidrogênio produzindo H_2 e S, através da irradiação de um eletrodo de $n\text{-TiO}_2$ e, mais recentemente, através de CdS por apresentar menor E_{gap} .

Capítulo II

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste projeto foi sintetizar quimicamente copolímeros de anilina e um derivado da m-tetrafenilporfirina.

Os objetivos específicos foram:

- i) Produzir o derivado bifuncionalizado da H₂TPP intitulado de 5,10-bis(4-aminofenil)-15,20-difenilporfirina (BATPP);
- ii) Copolimerizar o BATPP com a anilina em diferentes razões molares;
- iii) Estudar o efeito da inserção do BATPP na condutividade elétrica e nas propriedades eletroquímicas dos copolímeros em relação a polianilina pura;
- iv) Complexar o BATPP nos copolímeros com o cátion metálico Zn(II);
- v) Avaliar a fotoatividade dos copolímeros obtidos por voltametria diferencial.

Capítulo III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A. Materiais

Todos os reagentes abaixo foram utilizados sem purificação prévia.

- Acetonitrila (99%), Ácido Trifluoracético (99%), Anilina (99%), Dimetilformamida (99,8%), meso-Tetrafenilporfirina, Perclorato de Lítio, Persulfato de Amônio – Sigma-Aldrich;
- Acetona (p.a.), Diclorometano (p.a.), Metanol (p.a.), Nitrito de Sódio– Nuclear;
- Alumina, Cloreto de Estanho (II), Sílica Gel – Merck;
- Ácido Clorídrico (37%), Bicarbonato de Sódio, Cloreto de Sódio, Solução Aquosa de Amônia (29%) – Synth;
- Acetato de Zinco – ECIBRA
- Vidro-Óxido de Estanho dopado com Flúor (Vidro-FTO) – FlexTec
- Água Destilada;
- Lâmpada Halógena de 150 W;
- Cella de vidro de 1x1x3 cm – Biosystem.

B. Metodologia

B.3.1. Síntese do Derivado da meso-tetrafenilporfirina

Parte dos procedimentos realizados para a síntese dos derivados da meso-tetrafenilporfirina foram adaptados da seção 4.1.3 de Luguya e cols^[94] e estão decritos nas seções B.3.1.1 e B.3.1.2 deste trabalho.

B.3.1.1. Síntese e Purificação do 5,10-bis(4-nitrofenil)-15,20-difenilporfirina (BNTPP)

A primeira etapa de modificação do H₂TPP consistiu na reação de nitração dos anéis aromáticos da estrutura do H₂TPP. Esta etapa de síntese foi conduzida em um sistema fechado, utilizando-se aproximadamente 0,326 mmol de H₂TPP (200 mg) em 10 mL de ácido trifluoracético (TFA) e 2,65 mmol de nitrito de sódio (NaNO₂). O

NaNO₂ foi adicionado à solução que continha H₂TPP solubilizado em TFA. A solução permaneceu sob agitação por 10 minutos em temperatura ambiente (25 °C). A solução final foi vertida em 100 mL de H₂O destilada e os produtos foram obtidos através de um processo de extração utilizando diclorometano (6 x 30 mL). A fração orgânica foi lavada com 100 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio e novamente com 100 mL de H₂O. Os produtos contidos na fração orgânica foram purificados por cromatografia de coluna de sílica gel utilizando diclorometano (CH₂Cl₂) como eluente. O rendimento reacional foi de aproximadamente 85 %.

B.3.1.2. Síntese e Purificação do 5,10-bis(4-aminofenil)-15,20-difenilporfirina(BATPP)

Nesta etapa foi realizada a redução dos grupamentos nitro (NO₂) à grupos amino (NH₂). Para a realização desta reação, 4,78 mmol de cloreto de estanho (II) dihidratado (SnCl₂•2H₂O) foram adicionados vagarosamente a uma solução de 170 mg de BNTPP em 70 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl). Esta etapa foi conduzida em sistema fechado por 1 h a 65 °C. A solução foi vertida em 100 mL de H₂O gelada e o pH foi ajustado com uma solução aquosa de amônia (NH_{3(aq)}) até atingir valor igual a 8. Os produtos foram obtidos através do processo de extração utilizando CH₂Cl₂. Os compostos contidos na fase orgânica foram purificados por cromatografia de coluna com Alumina neutra (Al₂O₃, grau Brokmann III) utilizando CH₂Cl₂ como eluente. O rendimento reacional foi de aproximadamente 46 %.

B.3.1.3. Caracterização dos Derivados BNTPP e BATPP por ¹H-RMN

Na espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), o material, que está exposto à um campo magnético externo, é submetido a um pulso intenso de radiofrequência (PRF). O sinal medido na técnica é, portanto, a emissão de radiofrequência (RF) pelos núcleos em função do tempo proveniente do relaxamento dos núcleos. Na técnica os núcleos dos átomos, ou mais especificamente os spins nucleares, são os responsáveis pelo processo de absorção e emissão de energia. Portanto, é necessário expor a amostra a um campo magnético de vários teslas para que ocorra esta absorção de energia pelos núcleos. Os núcleos de hidrogênio (¹H) e carbono-13 (¹³C), além de outros elementos, se comportam como se fossem “ímãs” girando ao redor de um eixo tendo, portanto, possuem um valor de *spin*. Na ausência de um campo

magnético, estes estados de spin têm a mesma energia. No entanto, quando imersos em um campo magnético, os estados de *spin* desenvolvem valores de energia diferentes com um determinado ΔE (os estados de energia inicialmente degenerados se “*desdobram*”). Portanto, quando moléculas contendo ^1H e ^{13}C são submetidas a um campo magnético relativamente forte e são irradiadas com energia eletromagnética (neste caso, radiofrequência), os núcleos dos átomos da molécula podem absorver energia e posteriormente emití-la. Esta absorção/emissão é característica de cada átomo, produzindo um espectro característico para cada composto^[95,96].

Os produtos obtidos nos itens *B.3.1.1* e *B.3.1.2* foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H em um *Varian* de 300 MHz utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente e tetrametilsilano como padrão ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$).

B.3.2. Síntese e Purificação dos Copolímeros de Anilina e BATPP

Os copolímeros, denominados de PAni-TPP2,5 e PAni-TPP5, foram sintetizados com 2,5 e 5 % em mol de BATPP em relação à anilina, respectivamente, em um banho termostaticado a 25 °C por 24 h. Para a síntese de cada copolímero foram preparadas três soluções aquosas em HCl 1,0 mol·L⁻¹. Solução I) 1,097 mmol de Ani em 3 mL; solução II) 2,5, ou 5 %, em mol de BATPP em 17 mL; e solução III) 1,753 mmol de persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) em 2 mL. As soluções I e II foram inicialmente misturadas e termostaticadas sob agitação magnética por 40 minutos e logo em seguida a solução III foi adicionada à frio ao sistema. Ao final da síntese, um sólido escuro esverdeado foi obtido após centrifugação e lavagem com HCl 1 M, o qual se tornou azulado após a lavagem em solução aquosa de amônia 29 % por 12 h. Este sólido azulado foi finalmente lavado com água, metanol e acetona até que os filtrados de cada lavagem se tornassem incolores. Em seguida foi seco em estufa a 60 °C por 2 h. O rendimento da síntese foi de aproximadamente 60 % para a PAni-BATPP2,5 e 49 % para PAni-BATPP5. A PAni-pura também foi sintetizada da mesma forma para auxiliar como um padrão comparativo nas análises. Na Figura 20 está ilustrada uma estrutura hipotética dos copolímeros sintetizados.

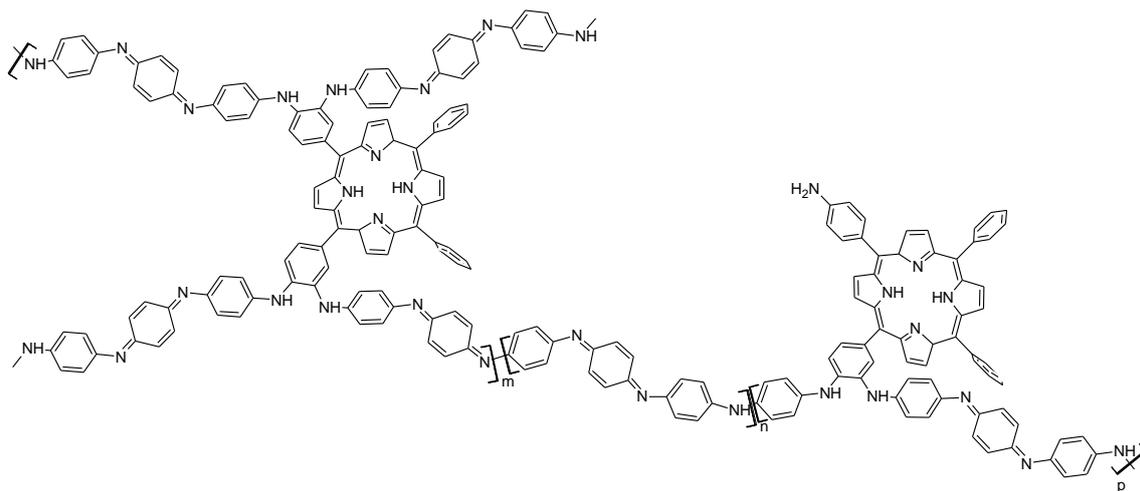


Figura 20. Estrutura hipotética dos copolímeros de anilina com BATPP.

B.3.2.1. Complexação com Zinco (II)

Os compostos de porfirinas metaladas, principalmente com zinco(II), são muito utilizados em estudos de células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas. Mozer e cols.^[97], por exemplo, utilizaram dímeros de derivados de porfirinas metaladas com Zn(II) como um corante sensibilizador para o dióxido de titânio (TiO₂) para aplicação em células solares. Liu e cols.^[98], não obstante, sintetizaram um copolímero estrela com um derivado de ZnTPP e um derivado de politiofeno com potencial aplicação em células solares.

A complexação do BATPP nos copolímeros com zinco foi realizada com uma solução contendo 20 mg do respectivo copolímero (PAni-BATPP2,5 ou PAni-BATPP5) em 10 mL de DMF a 60 °C. Após o equilíbrio térmico ter sido atingido, foi adicionado 200 mg de acetato de zinco(II) e a solução permaneceu sob agitação por 24 h. Por fim, o copolímero complexado com Zn foi centrifugado, lavado excessivamente com H₂O e seco em estufa a 50 °C. Este mesmo procedimento foi realizado para a complexação da PAni-pura e do BATPP com Zn, sintetizados como padrões comparativos para as caracterizações.

B.3.4. Caracterização dos Copolímeros de Anilina e BATPP

B.3.4.1. Medidas Espectroscópicas

B.3.4.1.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A região do infravermelho compreende o intervalo de comprimento de onda (λ) entre 780 a 10^6 nm ou como é mais comumente expressa de 12800 a 10 cm^{-1} . Geralmente é utilizada a região do infravermelho chamada de “infravermelho médio” que está compreendida na região de 400 a 4000 cm^{-1} ^[96].

A espectroscopia infravermelha é utilizada para conveniente obtenção de informação estrutural da amostra, ou seja, na detecção de moléculas de um composto. Porém, só interagem com esta radiação os modos vibracionais da molécula com uma correspondente variação no momento dipolar, ou melhor, a molécula será ativa se apresentar variação no momento dipolar com a vibração^[96]. No espectro de FTIR têm-se a resposta da variação na intensidade da radiação versus o número de onda (número de onda é o inverso do comprimento de onda). A intensidade é tratada em termos de absorvância, a quantidade de luz absorvida por uma amostra ou ainda, em transmitância percentual, que é a porcentagem de luz transmitida pela amostra^[96].

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro da marca Bomem modelo MB-100 através da confecção de pastilhas de cada material na forma de base esmeraldina (BE) com KBr. Os espectros de FTIR deste trabalho estão apresentados com número de onda entre 2000 a 400 cm^{-1} para melhor visualização das bandas, haja visto que em números de onda superiores a 2000 cm^{-1} os espectros não apresentaram alterações significativas.

B.3.4.1.2. Espectroscopia na Região de UV-vis e de Fluorescência

A energia total de uma molécula pode ser considerada como a soma da energia eletrônica (E_E), vibracional (E_{vib}) e rotacional (E_{rot}), em que $E_E > E_{\text{vib}} > E_{\text{rot}}$. A energia absorvida por uma molécula na região do UV-vis produz uma variação na E_E da molécula, ocasionando transições de seus elétrons de valência. Essas transições envolvem a passagem de elétrons localizados em níveis de energia no estado fundamental para o estado de energia excitado ou ativado. A energia desta transição

eletrônica do estado fundamental para o estado ativado é característica de cada grupo de moléculas que são conhecidos como cromóforos^[99].

Após a absorção da radiação eletromagnética na região do UV-vis, as moléculas que se encontram em estado eletrônico excitado devem dissipar esta energia acumulada. A maioria das moléculas dissipa este excesso de energia na forma de calor pela colisão com outras moléculas. No entanto, algumas emitem parte deste excesso energético como luz em um λ maior daquele correspondente à radiação absorvida. Quando a luz emitida pelo decaimento para o estado eletrônico fundamental é proveniente de uma transição entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade, ou seja, permitidas pela regra da conservação do spin, tem-se o fenômeno da fluorescência^[99].

As medidas de espectroscopia na região do UV-vis e de emissão de fluorescência foram realizadas com um espectrofotômetro da Biochrom, modelo Libra S11/S12, e um espectrofluorímetro da Varian, modelo Cary eclipse, respectivamente. Todos os polímeros na forma de base esmeraldina (BE) e o BATPP foram submetidos à espectroscopia na região do UV-vis e de fluorescência em solução.

As soluções poliméricas para o UV-vis foram preparadas em dimetilformamida (DMF) com concentrações de $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para uma melhor identificação das bandas na região de 480 a 800 nm no espectro de UV-vis, as bandas dos copolímeros foram deconvoluídas utilizando o origin® versão 7.0.

Para a obtenção do espectro de emissão de fluorescência as fendas de emissão e excitação foram mantidas iguais para todas as medidas, sendo selecionado como comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) o λ de máximo de absorção de cada material: 429 nm para o BATPP, 424 nm para os copolímeros não complexados e 433 nm para os copolímeros complexados com Zn e para o ZnBATPP. As medidas de emissão também foram realizadas em soluções de DMF, em que no λ_{exc} foi mantido o valor de absorção de 0,050.

B.3.4.2. Medidas de Resistividade Elétrica

A resistência elétrica (R) é uma grandeza física que expressa o “impedimento” sofrido pelos elétrons ao atravessarem de um ponto a outro em um determinado material. Porém, existe outra grandeza com um nome muito parecido, a resistividade. A resistividade (ρ) é uma grandeza que também está relacionada a um impedimento sofrido pelos elétrons, no entanto leva-se em consideração as dimensões geométricas

deste material. Muitas vezes, o limite de detecção do multímetro não é suficiente para medir a corrente em materiais que possuam alta resistência elétrica. Portanto, para contornar este problema as medidas de resistividade são efetuadas utilizando o método da sonda 4 pontas^[100,101].

O método da sonda quatro pontas foi desenvolvido baseando-se em uma teoria chamada “método das imagens”. Esta teoria leva em consideração os gradientes de potencial propagados pelo material quando este é colocado em contato com a sonda e também que o contato entre a amostra e a ponta da sonda é como se fosse uma carga pontual. Por isso, é importante observar também que todo o desenvolvimento matemático e teórico considera que a área de contato entre as pontas da sonda e a amostra é desprezível^[100-102].

A ρ da PANi-pura e dos copolímeros desmetalados e dopados com HCl com foram determinadas utilizando o método da sonda 4 pontas. Para a realização desta medida utilizou-se os polímeros na forma de pastilhas. As pastilhas foram feitas em uma prensa hidráulica com auxílio de um suporte circular de 1,25 cm de diâmetro, aplicando-se

5 toneladas de pressão por aproximadamente 5 minutos. Os copolímeros complexados não foram caracterizados através desta análise, pois metaloporfirinas de zinco sofrem desmetalização quando adicionadas em soluções ácidas^[81].

As pastilhas poliméricas em análise apresentaram espessuras (w) muito menores que distância (s) entre as pontas da sonda ($w \ll s$). Portanto, os valores de ρ foram obtidos através da Equação 2.

$$\rho = (V/i) w B C_3 \quad \text{Equação 2}$$

Em que V é a diferença de potencial em volts (V), i a corrente em amperes (A), w a espessura da amostra em metros, B é uma constante de valor aproximadamente 4,53 e C_3 é um fator de correção tabelado, que está relacionado com a razão entre a espessura do filme e a distância entre as pontas da sonda e possui, segundo Giroto e Santos²¹, valor unitário para os filmes utilizados neste trabalho. Foram efetuadas várias medidas em cada pastilha obtendo-se valores médios. Para se obter os valores de condutividade (σ) dos materiais poliméricos efetua-se o cálculo do inverso de ρ .

B.3.4.3. Difração de Raios-X (DRX): Grau de Cristalinidade

Raios-X são ondas eletromagnéticas na ordem de poucos ângstroms de comprimento de onda. Os átomos e moléculas de um material podem estar arranjados em estruturas ordenadas periódicas (retículo), de tal maneira que distância entre estas estruturas se encontra na ordem do λ dos raios-X^[103]. A difração de raios-X (DRX), ocorre somente quando os raios-X são espalhados em fase, ou seja, somente quando a condição da equação de Bragg é satisfeita (Equação 3).

$$n \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Equação 3}$$

Em que d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência dos raios-X sobre o plano, n é um inteiro e λ é o comprimento de onda dos raios-X.

Se a amostra tem uma estrutura não periódica ou se o retículo for suficientemente perturbado, os diagramas de difração de raios-X não serão limitados a pontos, manchas ou linhas, mas conterão regiões mais extensas de espalhamento, chamados de halos ou halo-amorfo^[103].

O grau de cristalinidade de um material pode ser obtido por diversos métodos como densidade (coluna de densidade), calorimetria (DSC e DTA), espectroscopias (RMN, FTIR e Raman), difratometria de raios-X (DRX), entre outras menos comuns^[104,105]. Cada técnica é baseada em uma diferente característica física e usa uma diferente definição de ordem cristalina. Além disso, medidas do grau de cristalinidade dependem da trajetória térmica do material, por isso que diferentes valores dessas propriedades, obtidos usando os diversos métodos, são encontrados na literatura^[104]. Alguns destes métodos dependem inevitavelmente de uma calibração envolvendo um padrão totalmente cristalino e/ou totalmente amorfo, como é o caso da calorimetria ou da densidade, por exemplo. Quando não é possível a obtenção destes padrões 100% cristalinos e/ou amorfos para realizar uma medida absoluta de cristalinidade da amostra, como é caso da PANi, é possível obter-se valores relativos ou aparentes a partir da técnica de DRX. Esta estimativa é feita através de uma relação entre as áreas dos picos cristalinos e do halo amorfo, como proposto primeiramente por Ruland^[106], e trata estes dois tipos de espalhamento como se fossem independentes entre si (Figura 21). Com base nesta idéia, utiliza-se o procedimento matemático, a deconvolução, em que os espalhamentos cristalinos e amorfo são separados e suas áreas são calculadas

(Figura 21). Portanto, a estimativa do grau de cristalinidade de cada amostra polimérica (X_{cr}) pode ser obtida com auxílio da Equação 4.

$$X_{cr} = (A_C / A_C + A_A) \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Em que A_C corresponde a área total sob os picos cristalinos e A_A corresponde a área do halo amorfo (Figura 21)^[105]. Os difratogramas de raios-X foram obtidos no difratômetro Shimadzu, modelo D6000, com as amostras em pó na forma dopada com HCl e com a fonte de radiação de Co $K\alpha$ ($\lambda = 0,179$ nm). As deconvoluções foram realizadas no software Origin[®] 7.0 utilizando o ajuste lorentziano para as curvas.

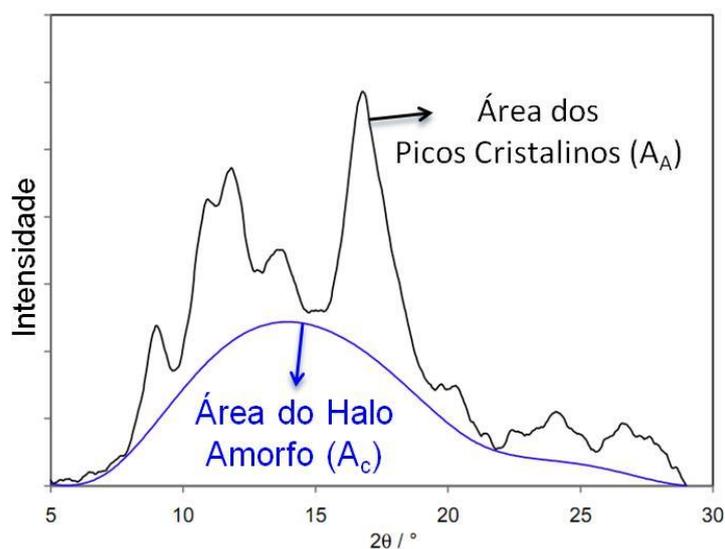


Figura 21. Exemplo hipotético de picos cristalinos e halo amorfo em um polímero semi-cristalino.

B.3.4.4. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica que apresenta grande importância no estudo de reações eletroquímicas que ocorrem em um eletrodo de trabalho onde sua principal aplicação ocorre como uma análise qualitativa. Seu uso está relacionado principalmente com o estudo da transferência de elétrons entre o eletrodo de trabalho e a espécie eletroativa, e o estudo e elucidação de mecanismos de reações eletroquímicas heterogêneas (reações que ocorrem na interface eletrodo | solução)^[92]. Nesta técnica ocorre a aplicação do potencial linear na forma de uma onda triangular em função do tempo (Figura 22-a), tendo como resultado corrente em função do potencial aplicado (Figura 22-b).

Na medida de VC a aplicação contínua de potencial em função do tempo ao eletrodo de trabalho, gera uma corrente faradaica, proveniente das reações redox das espécies eletroativas na solução, e uma corrente capacitiva, devida à carga da dupla camada elétrica que depende, portanto, do potencial aplicado. A corrente observada na medida é, portanto, a soma das correntes faradaica e capacitiva^[107,108].

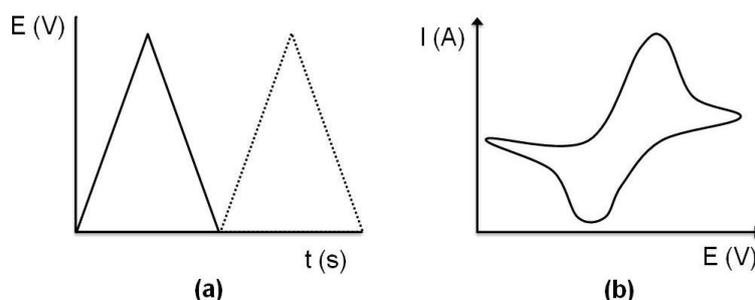


Figura 22. Representação esquemática dos sinais aplicados e medidos na voltametria cíclica: (a) varredura do potencial em função do tempo e (b) perfil de corrente em função do potencial.

Para a realização das medidas de VC foi necessário depositar a PANi e os copolímeros em um substrato com uma face condutora. O substrato utilizado foi o vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (vidro-FTO). Primeiramente, foram preparadas soluções de cada um dos materiais poliméricos em DMF ($600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) com 24 h de antecedência às medidas. Posteriormente, 100 μL de cada uma das soluções poliméricas foi gotejada em substratos diferentes de vidro-FTO (1 cm^2 de área ativa) e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida a temperatura ambiente (método “*casting*”).

A voltametria cíclica foi realizada em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 30, utilizando uma cela de três eletrodos. O eletrodo de trabalho usado foi o vidro-FTO com o depósito polimérico, como de pseudo-referência foi um fio de prata e como contra-eletrodo foi usada uma placa de platina com aproximadamente 2 cm^2 . Como eletrólito suporte uma solução de HCl $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | NaCl $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A velocidade de varredura utilizada foi de 20 mV/s . Novamente, somente os copolímeros não complexados foram submetidos este procedimento, pela mesma razão exposta no item B.3.4.1.

B.3.4.4.1. Voltametria Diferencial (VD)

Na voltametria diferencial, o valor da corrente é resultado da subtração das correntes obtidas na VC com e sem iluminação por uma fonte externa de luz. Com isso, os valores das correntes faradaica e capacitivas das medidas de VC individuais são anuladas e, portanto, a corrente residual corresponde à fotocorrente^[109,110].

Para a realização destas medidas foi utilizado o sistema descrito no item anterior com duas modificações: i) substituição do eletrólito suporte para uma solução de 0,1 M de perclorato de lítio em acetonitrila e ii) a utilização de uma fonte de iluminação, operando a $0,5 \text{ W/cm}^2$, que permaneceu a 50 cm do eletrodo de trabalho.

Capítulo IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese dos Derivados de m-Tetrafenilporfirina (TPP)

A primeira etapa de modificação tinha como objetivo a nitração dos anéis aromáticos da molécula de H₂TPP. Os nitrocompostos são comumente sintetizados a partir de uma mistura reacional com os ácidos nítrico e sulfúrico concentrados (mistura sulfonítrica)^[111]. No entanto, esta mistura reacional é muito agressiva e induz reações de oxidação em moléculas com elevada densidade eletrônica, diminuindo com isso o rendimento da reação de nitração. Em razão disto, uma rota sintética alternativa foi realizada utilizando uma mistura nitrante mais branda que a sulfonítrica, o NaNO₂ em TFA^[94,111]. O íon nitronium (NO₂⁺) ostenta a função de eletrófilo tanto na mistura sulfonítrica^[111] como no meio reacional de NaNO₂ e TFA e pode ser formado, neste segundo meio reacional, a partir dos equilíbrios reacionais mostrados na Figura 23^[112], destacando o equilíbrio (6).

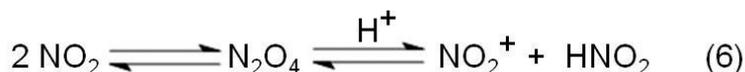
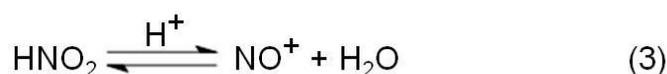
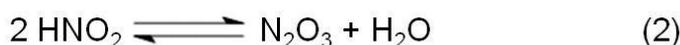


Figura 23. Equilíbrios químicos envolvidos na formação do íon nitronium na reação de nitração com a mistura de NaNO₂ em TFA.

O grau de nitração da mistura de NaNO₂ com TFA é controlado tanto pela concentração deste primeiro no meio reacional quanto pelo tempo de reação. Desta forma, nesta primeira etapa de síntese foram obtidos predominantemente os derivados

dinitrados de TPP (BNTPP). No entanto, existe possibilidade de formação de dois isômeros geométricos para os derivados bifuncionalizados, o cis (5,10-bis(4-nitrofenil)-15,20-difenilporfirina) e o trans (5,15-bis(4-nitrofenil)-10,20-difenilporfirina), Figura 24. Após a primeira inserção do grupamento nitro, existem 3 possíveis sítios reacionais livres restantes (Figura 24-estrutura da esquerda), 2 na posição cis (Figura 24, setas azuis) e 1 sítio na posição trans (Figura 24, seta preta). Portanto, a probabilidade da formação do isômero cis é o dobro em relação ao isômero trans. Neste trabalho os isômeros não foram separados quantitativamente, haja visto que a mistura isomérica não representa qualquer empecilho para a reação de redução.

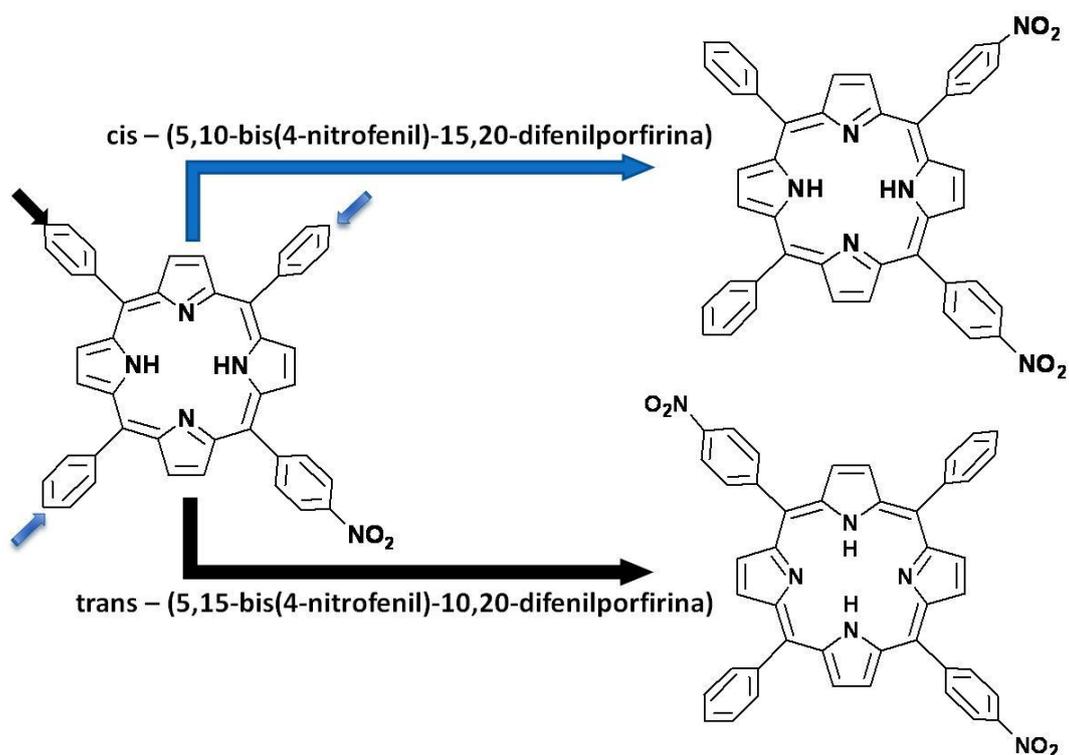


Figura 24. Esquema da formação da mistura isomérica na síntese do BNTPP

Os derivados BNTPP reduzidos também foram obtidos na forma de dois isômeros intitulados de 5,10-bis(4-aminofenil)-15,20-difenilporfirina (cis) e 5,15-bis(4-aminofenil)-10,20-difenilporfirina (trans), ou simplesmente BATPP, os quais não foram usados separadamente e não apresentaram nenhum obstáculo frente à etapa de polimerização.

4.1.2. Caracterização dos Derivados de H₂TPP por espectroscopia de ¹H-RMN

Nas Tabelas 1, 2 e 3 estão atribuídos os sinais do espectro de RMN de ¹H do H₂TPP (Figura 25), do BNTPP (Figura 26, com R_n= NO₂) e do BATPP (Figura 26, com R_n = NH₂) em CDCl₃, respectivamente. Os espectros podem ser vistos no Anexo-I Figuras A.1, A.2 e A.3. Com auxílio destes dados foi possível comprovar a estrutura dos dois derivados sintetizados.

Após a realização da primeira etapa de síntese, esperava-se uma perda de simetria do produto em relação ao H₂TPP, haja visto que a nitração ocorreria, mediante a proporção de NaNO₂ utilizado, somente em dois dos quatro anéis aromáticos contidos na molécula de partida. Essa perda de simetria pode ser confirmada confrontando os dados contidos nas Tabelas 1 e 2. Verifica-se na Tabela 1 que há somente um singlete referente aos ¹H do β-pirrol na região de δ8,85, enquanto que na Tabela 2 é possível visualizar que este sinal se desdobrou em 4 novos sinais em δ8,91, δ8,88, δ8,78 e δ8,74 referentes aos ¹H do β-pirrol no BNTPP. Além disso, na Tabela 2 é possível observar que houve também o surgimento de mais dois sinais, em δ8,63 e δ8,38, referentes aos hidrogênios dos dois grupos fenilas nitrados.

Na Tabela 3 estão atribuídos os dados de RMN de ¹H obtidos para o BATPP, na qual é possível observar dois sinais, em δ7,98 e δ7,05, referentes aos hidrogênios aromáticos dos anéis funcionalizados com o grupamento amino, além do sinal em δ4,03 referentes aos próprios grupamentos NH₂, gerados pela redução do BNTPP.

A integração dos sinais dos ¹H dos anéis nitrados (δ8,63 e δ8,38), aminados (δ7,98 e δ7,05) e dos ¹H do grupamento NH₂ (δ4,03), comprovam que a modificação realmente ocorreu somente em uma posição de dois dos quatro anéis aromáticos do H₂TPP. Os sinais obtidos (deslocamento e integração) corroboram com os dados espectrais de RMN encontrados na literatura^[94,113].

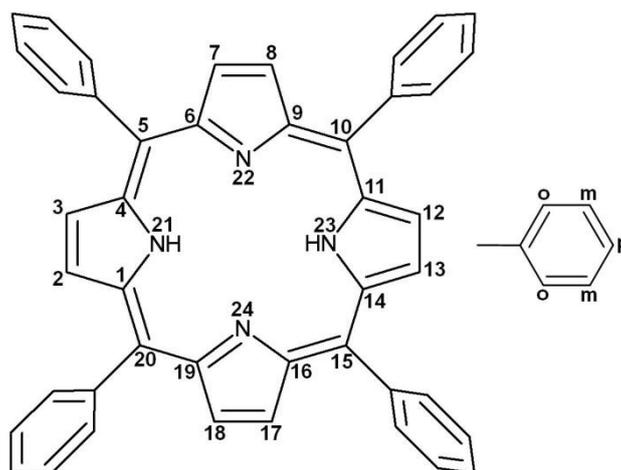


Figura 25. Fórmula estrutural do meso-Tetrafenilporfirina (H_2TPP).

Tabela 1. Dados de RMN 1H do H_2TPP em $CDCl_3$.

H relativo	δ^1H (ppm) (n°. de H; multiplicidade)
β -Pirrol	8,85 (8H; s)
o-Fenil	8,22 (8H; m)
m/p-Fenil	7,77 (12H; m)
Pirrol (NH)	-2,78 (2H; s)

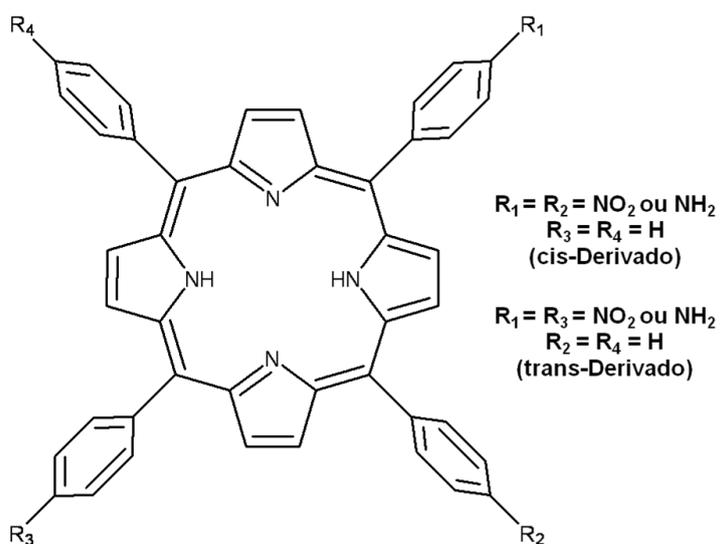


Figura 26. Estrutura geral do BNTPP e da BATPP.

Tabela 2. Dados de RMN ¹H do BNTPP em CDCl₃.

H relativo	δ ¹ H (ppm) (nº. de H; multiplicidade; J [§] em Hz)
β-Pirrol	8,91 (2H; d; 4,8)
β-Pirrol	8,88 (2H; s)
β-Pirrol	8,78 (2H; s)
β-Pirrol	8,74 (2H; d; 4,8)
NO ₂ -Fenil	8,63 (4H; m)
NO ₂ -Fenil	8,38 (4H; m)
o-Fenil	8,21 (4H; m)
m/p-Fenil	7,79 (6H; m)
Pirrol (NH)	-2,80 (2H; s)

[§] J = constante de acoplamento.

Tabela 3. Dados de RMN ¹H do BATPP em CDCl₃.

H relativo	δ ¹ H (ppm) (nº. de H; multiplicidade; J [§] em Hz)
β-Pirrol	8,91 (4H; s)
β-Pirrol	8,82 (4H; d; 4,8)
o-Di-Fenil	8,21 (4H; m)
Amino-Fenil	7,98 (4H; d; 8,4)
m/p-Di-Fenil	7,76 (6H; m)
Amino-Fenil	7,05 (4H; d; 8,4)
NH ₂	4,03 (4H; s)
Pirrol (NH)	-2,80 (2H; s)

[§] J = constante de acoplamento.

4.2. Caracterização da PANi e dos Copolímeros

4.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

O BATPP possui quase todos os grupos funcionais encontrados na PANi-pura e, portanto, previa-se que as principais bandas dos espectros separados destes dois materiais seriam sobrepostos quase que totalmente nos espectros dos copolímeros. Entretanto, no BATPP há vibrações de grupamentos específicos diferente daqueles vistos na PANi-pura, como por exemplo a dos anéis pirrólicos, que se apresentaram

como um importante grupo alternativo na comprovação da eficiência da metodologia utilizada na síntese dos copolímeros de Ani com BATPP.

A Figura 27 mostra os espectros de FTIR do BATPP, da PANi-pura e dos copolímeros. Apesar dos deslocamentos dos picos nos espectros dos copolímeros para a região de menor energia, o perfil de bandas nos espectros dos copolímeros (Figura 27-(c) e (d)) não difere muito do perfil do espectro da PANi-pura (Figura 27-(b)). As bandas na região de 1590 e 1490 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração de C=C da parte quinóide e benzenóide, respectivamente, que é característico da PANi e de seus derivados. Contudo, a formação dos copolímeros é comprovada pelo surgimento das bandas nas regiões de 730, 791 e 960 cm^{-1} , bandas estas não encontradas no espectro da PANi-pura. Estas bandas são referentes à molécula de BATPP, em que a banda na região de 730 cm^{-1} e 960 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração do grupamento N-H do anel pirrólico e a banda na região de 791 cm^{-1} à vibração C-H também dos anéis pirrólicos.

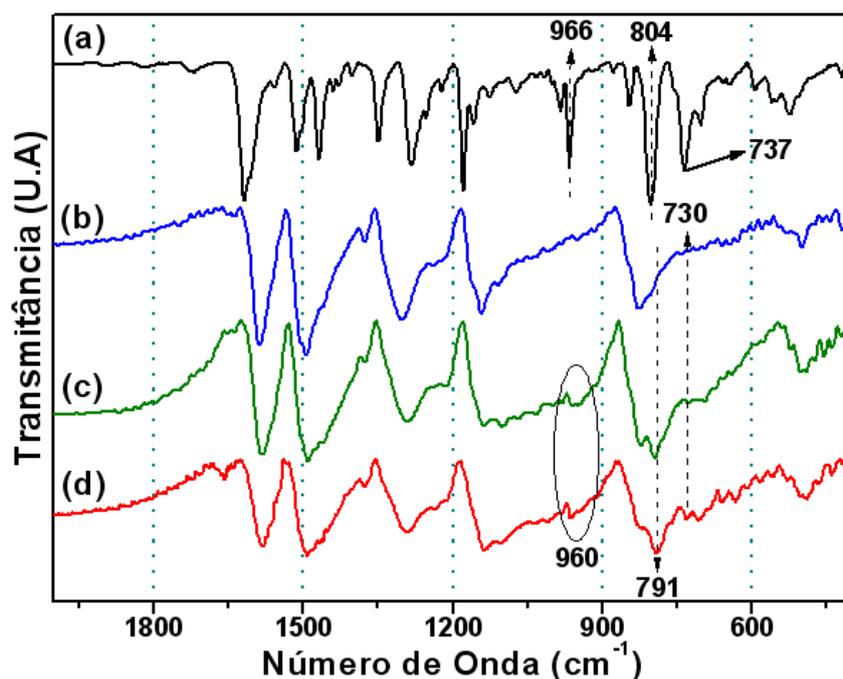


Figura 27. Espectros de FTIR do (a) BATPP, (b) PANi-pura, (c) PANi-BATPP2,5 e (d) PANi-BATPP5.

Todos os modos de vibração e suas respectivas atribuições para o BATPP, para PANi-pura e para os copolímeros PANi-BATPP2,5 e PANi-BATPP5 estão apresentadas na Tabela 4. As atribuições para os copolímeros estão em concordância com aquelas encontradas na literatura para os materiais puros^[41,94,114-117].

Tabela 4. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR (cm^{-1}) para BATPP, PAni-pura, PAni-BATPP2,5 e PAni-BATPP5, não complexados.

BATPP	PAni	PAni-BATPP2,5	PAni-BATPP5	Atribuição
737	-	730	729	δ N-H pirrólico fora do plano
802	-	794	790	δ C-H (pirrol) fora do plano
-	827	823	823	δ C-H fora do plano de anéis p-substituídos
966	-	960	960	δ N-H do anel pirrólico no plano
-	1142	1138	1134	ν C _{aromático} -N do anel quinóide
1283	1302	1290	1288	ν C _{aromático} -N do anel benzenóide
-	1492	1490	1490	ν C=C do anel benzenóide
-	1587	1581	1579	ν C=C do anel quinônico

δ = deformação angular; ν = estiramento (deformação axial)

Como relatado na introdução, na síntese da PAni-pura é possível a obtenção de três diferentes estados de oxidação, sendo eles a leucoesmeraldina, esmeraldina e a pernigranilina. Cada um destes três estados pode ser identificado no espectro de FTIR, haja visto que a diferença entre eles é a proporção de anéis quinóides e benzenóides na estrutura polimérica. Portanto, comparando a intensidade das bandas na região de 1490 e 1580 cm^{-1} pode-se determinar o estado de oxidação final do polímero^[118]. No espectro da base leucoesmeraldina, forma completamente reduzida da PAni, os anéis estão predominantemente na forma benzênica, portanto o espectro deve apresentar uma banda mais intensa na região de 1500 cm^{-1} . Entretanto, no espectro da base pernigranilina, forma completamente oxidada da PAni, os anéis devem estar predominantemente na forma quinônica e a banda na região de 1600 cm^{-1} deve ser mais intensa. Contudo, o espectro de FTIR da base esmeraldina deve apresentar uma razão entre as intensidades das duas bandas com valor aproximadamente unitário, o que indicaria um estado intermediário de oxidação da PAni. Nos espectros dos copolímeros (Figura 27-(c) e (d)), assim como no espectro da PAni (Figura 27-(b)), é possível observar as duas banda com intensidades bastante próximas indicando que os polímeros realmente foram obtidos na forma de base esmeraldina.

As moléculas de porfirinas na sua forma não complexada são um tanto distorcidas em relação àquelas complexadas com íons metálicos, ou seja, os grupamentos ao redor do macrociclo não são totalmente coplanares^[79,81,117]. Com isso, é

esperado que apareça mais de um modo de vibração C-N (pirrólico) no espectro de FTIR, resultante da falta de simetria na molécula. No entanto, quando o macrociclo é quelado com algum metal, a simetria do sistema aumenta e, portanto o número de modos vibracionais C-N pirrólico no espectro de FTIR devem diminuir. Além disso, com a metalação da porfirina, as bandas dos modos de vibração relativos à δ da ligação N-H dos anéis pirrólicos do macrociclo também não devem ser observados no espectro.

A Figura 28 mostra os espectros de FTIR para o ZnBATPP, para PAni-pura-Zn e para os copolímeros quelados com zinco. No espectro dos copolímeros complexados com Zn é possível observar o desaparecimento da banda em 737 e 966 cm^{-1} (Tabela 4), referentes aos modos vibracionais N-H do anel pirrólico e o surgimento da banda na região de 1000 cm^{-1} que é característico de metaloporfirinas^[117] (Tabela 5). Esta banda característica de porfirinas queladas, pode ser atribuída à deformação angular tipo balanço do macrociclo porfirínico como um todo ou somente das unidades pirrólicas, a qual é sensível a natureza do íon metálico, que está diretamente relacionada a força da ligação nitrogênio-metal^[117]. Além disso, houve deslocamentos em todos os picos do espectro em relação aos espectros dos materiais não complexados como pode ser visto confrontando as bandas nos espectros constantes na Figura 27 e 28, ou Tabelas 4 e 5.

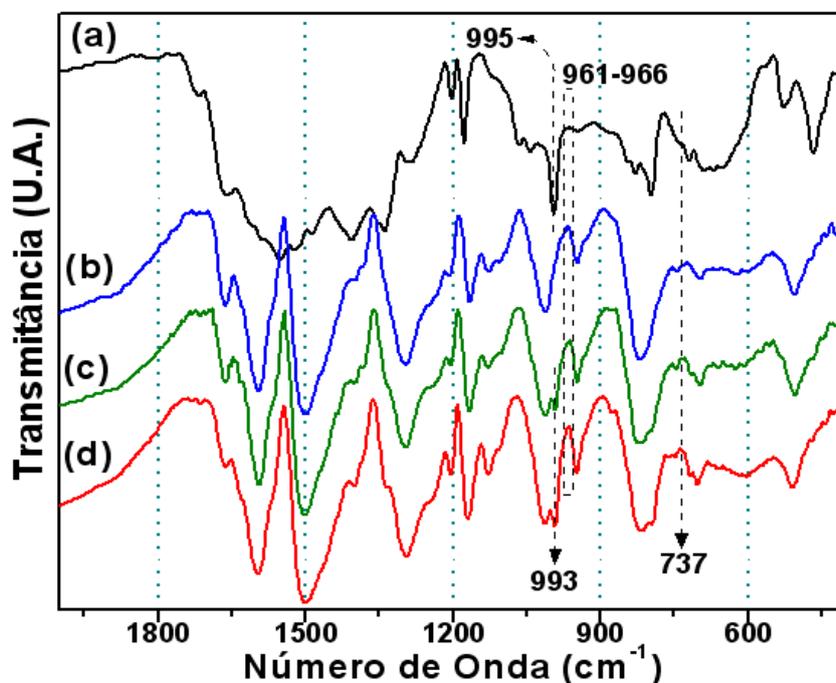


Figura 28. Espectros de FTIR do (a) ZnBATPP, (b) PAni-Zn, (c) PAni-BATPP2,5-Zn e (d) PAni-BATPP5-Zn.

Na Tabela 5 estão apresentadas as principais bandas de FTIR observadas em cada espectro e listadas as respectivas atribuições para o ZnBATPP, PAni-Zn e para os copolímeros PAni-BATPP2,5Zn e PAni-BATPP5Zn. Comparando os dados da Tabela 5 com os dados da Tabela 4 para a PAni, é possível observar que houve deslocamentos nas frequências de vibração após o inserção deste polímero em uma solução contendo íons Zn^{2+} . Apesar da PAni-pura não possuir moléculas de BATPP em sua estrutura, os íons Zn^{2+} podem se coordenar com os átomos de nitrogênios da cadeia polimérica da PAni e mesmo após o processo de extensiva lavagem com H_2O , parte destes íons ainda podem continuar complexados e/ou interagindo com os novos poliméricos por interações do tipo íon-dipolo.

Tabela 5. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR (cm^{-1}) para o ZnBATPP, PAni-Zn, PAni-BATPP2,5Zn e PAni-BATPP5Zn.

ZnBATPP	PAni-Zn	PAni-BATPP2,5-Zn	PAni-BATPP5-Zn	Atribuição
797	-	795	795	δ C-H (pirrol) fora do plano
-	820	819	817	δ C-H fora do plano de anéis p-substituídos
995	-	993	993	τ C-H em anel pirrólico
-	1165	1167	1168	ν $C_{aromático-N}$ do anel quinóide
1284	1296	1296	1294	ν $C_{aromático-N}$ do anel benzenóide
-	1500	1504	1500	ν C=C do anel benzenóide
-	1595	1593	1597	ν C=C do anel quinônico

δ = deformação angular; ν = estiramento; τ = deformação angular tipo balanço no plano

O surgimento e os deslocamentos das bandas nos espectros de FTIR dos copolímeros, tratados e não tratados com íons Zn^{2+} , em relação aos materiais de partida, são indícios do sucesso na síntese dos copolímeros.

4.2.2. Espectroscopia de UV-vis

A absorção de energia na região do UV-vis por porfirinas é extremamente intensa e apresenta um espectro bastante característico. A simetria e o elevado grau de conjugação do macrociclo são responsáveis pelas absorções características, essenciais para a distinção e estimativa dos vários tipos de porfirina^[25,119].

As porfirinas em geral possuem 5 bandas de absorção, uma bastante intensa na região de 400 nm e outras 4 na região de 500 a 700 nm. As bandas de absorção de energia das porfirinas são devido às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ ^[25,119].

Na Figura 29 pode-se observar o espectro de absorção molecular na região do UV-vis do BATPP, da PANi e dos copolímeros de PANi-BATPP. No espectro do BATPP na Figura 29-(a) é possível observar uma banda de absorção extremamente intensa em aproximadamente 429 nm, que é denominada de “banda de Soret”, ou “banda B”^[120,121], e três bandas na região do UV-vis, em 523, 570[#] (sobreposição de duas bandas) e 662 nm, que são denominadas de bandas Q e recebem numeração de I a IV em função da energia^[120,121]. As bandas I e III são bandas associadas às transições eletrônicas quase-proibidas, enquanto que as II e IV são devidas a estas transições eletrônicas quase-proibidas em associação às transições vibracionais^[121]. No espectro da PANI (Figura 29-(b)) pode-se observar apenas duas bandas alargadas^[122], uma situada na região do UV, em 327 nm e outra na região do visível, em aproximadamente 616 nm. Estas duas bandas de absorção são características da polianilina na forma desdopada no estado de base esmeraldina^[41,115]. A primeira banda, em 327 nm, é atribuída às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ referentes aos anéis benzenóides e/ou quinóides^[123,124]. A banda em 616 nm é atribuída a transições $n \rightarrow \pi^*$ que envolve elétrons não-ligantes (“n”) dos átomos de nitrogênio para a banda de condução (π^*)^[125].

Segundo Clark e cols.^[120] a posição da banda de Soret, assim como das bandas Q, é extremamente sensível a mudanças na estrutura ou ambiente químico da molécula de H₂TPP. Nos espectros de absorção dos copolímeros, Figura 29-(c) e -(d), é possível observar o surgimento da banda de Soret e a sobreposição das bandas Q com a banda em 616 nm da PANi pura. Além disso, pode ser observado que a banda de Soret nos copolímeros sofreu deslocamento hipsocrômico (deslocamento para menores comprimentos de onda ou deslocamento para o azul) em relação ao BATPP, de 429 nm

[#] No espectro de absorção do BATPP em CH₂Cl₂, existem duas bandas nesta região, em 560 e 590 nm, característica de sistemas porfirínicos^[113].

para 423 nm nos copolímeros. Contudo, através das deconvoluções, também é possível constatar alterações nas posições dos máximos de absorção das bandas Q e na banda de menor energia da PAni (banda “P”, Figura 29-(b)). Na Figura 30-(b) e -(c) estão apresentados os espectros deconvoluídos para a PAni-BATPP2,5 e para a PAni-BATPP5.

A Tabela 6 mostra todos os deslocamentos das bandas de absorção na região do UV-vis para os copolímeros assim como para o BATPP e para PAni-pura. Com os dados obtidos pela deconvolução dos espectros dos copolímeros, na região de 480 a 800 nm, é possível constatar deslocamentos para menores e maiores comprimento de onda nos copolímeros em relação ao BATPP e a PAni-pura. As bandas Q-II, III e IV nos copolímeros sofreram deslocamentos para menores comprimentos de onda em relação ao BATPP, como pode ser observado na Tabela 6. Além disso, as bandas nos copolímeros também sofrem alargamentos em relação ao BATPP, como mostrado na Tabela 6 pelos números entre parênteses. A banda Q-I e a banda “P” (Figura 29) nos copolímeros, no entanto, sofreram deslocamentos batocrômicos com relação à estas mesmas bandas no BATPP e na PAni-pura, respectivamente. Além do deslocamento da banda Q-I, através dos dados de largura das bandas obtidas através das deconvoluções (Tabela 6) é possível afirmar que houve também o alargamento desta banda. Estes deslocamentos e alargamentos das bandas nos espectros dos copolímeros sugerem uma modificação estrutural e eletrônica dos copolímeros em relação à PAni-pura e ao BATPP. Os deslocamentos nas bandas de Soret e Q nos copolímeros, também podem ser devido às distorções sofridas pelo anel porfirínico do BATPP durante o processo de copolimerização com a anilina. Autret e cols.^[126] observaram que mudanças na planaridade do anel desestabilizam mais o orbital HOMO que o LUMO nas porfirinas, e que o LUMO é ainda mais afetado pelo efeito induzido devido aos grupos doadores ou receptores de elétrons ligados ao anel porfirínico. Este mesmo grupo de pesquisadores observou que estes dois fatores também influenciam na intensidade dos deslocamentos dos comprimentos de onda das bandas no espectro de UV-vis.

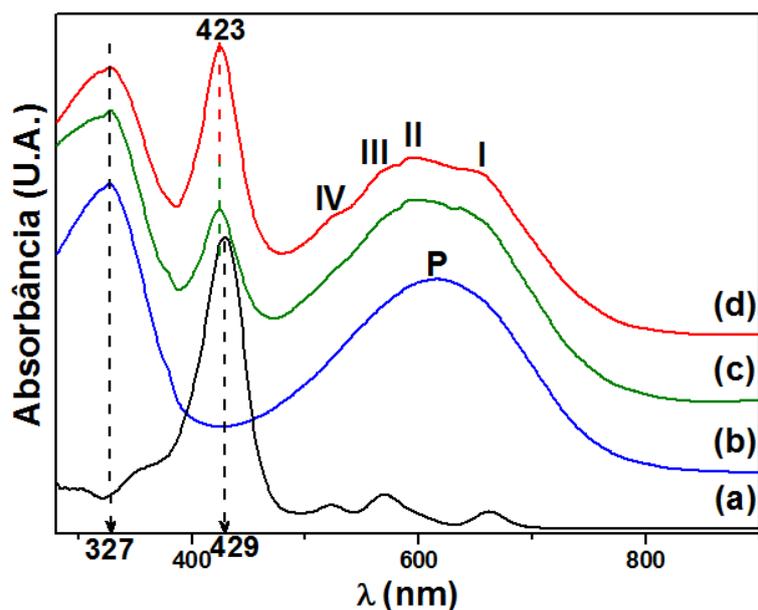


Figura 29. Espectros de absorção molecular na região do UV-vis em DMF do (a) BATPP, (b) da PANI, (c) da PANi-BATPP2,5 e (d) da PANi-BATPP5.

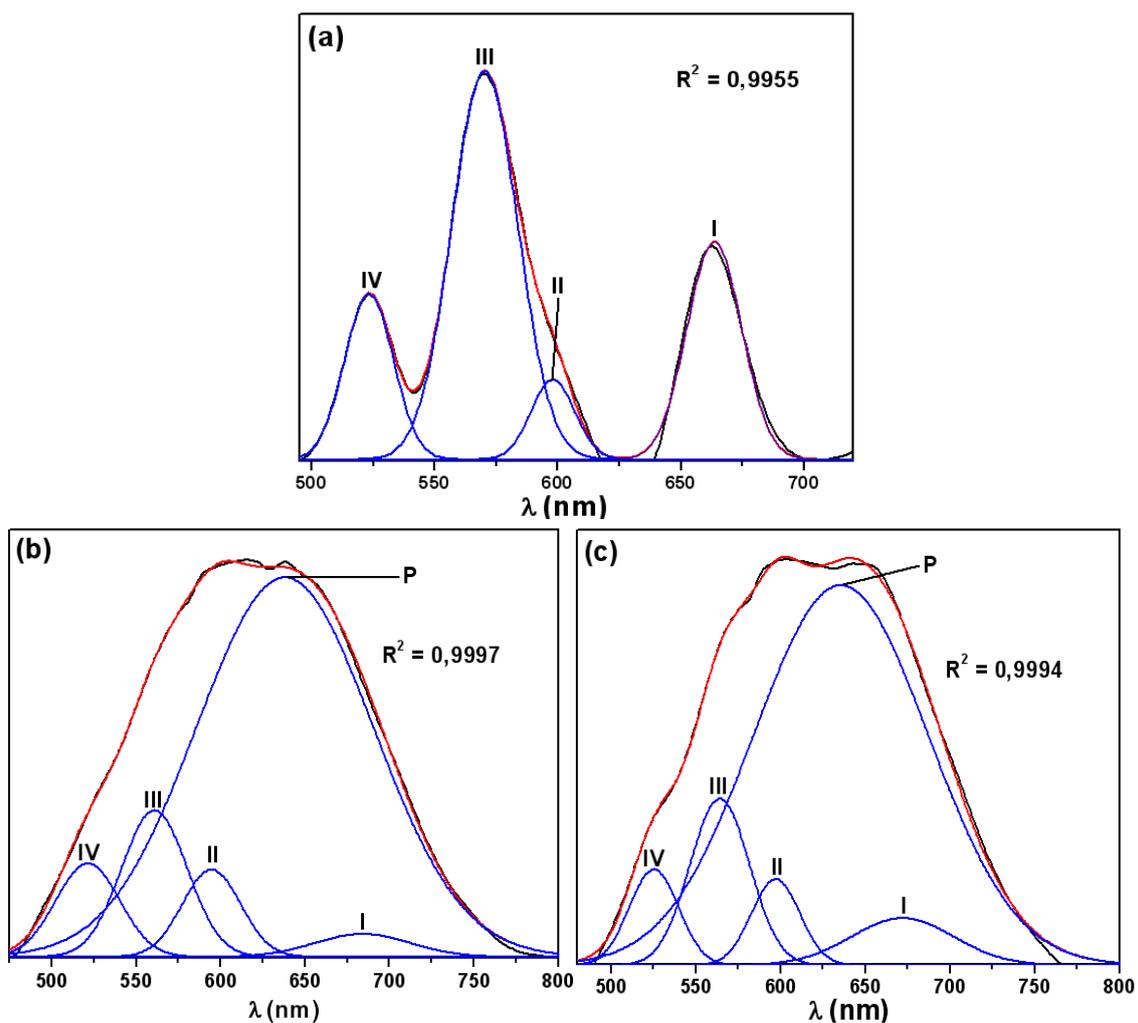


Figura 30. Espectros de UV-vis deconvoluídos na região de 480 a 800 nm de (a) BATPP, (b) PANi-BATPP2,5 e (c) PANi-BATPP5.

O deslocamento batocrômico da banda “P” nos copolímeros em relação a PAni pura é geralmente resultado de uma diminuição no *gap* do material, ou seja, uma diminuição na separação entre a BV e a BC do polímero. Este deslocamento para o vermelho também pode indicar que os copolímeros PAni-BATPP2,5 e PAni-BATPP5 possuem uma maior fração de “meros” oxidado, ou seja, quanto maior for o deslocamento para o vermelho, mais oxidado é o estado do polímero final^[127]. Contudo, nos espectros dos copolímeros, PAni-BATPP2,5 e PAni-BATPP5, Figura 29, pode-se observar claras evidências de uma sobreposição entre as bandas dos espectros do BATPP e da PAni pura, além dos deslocamentos dos máximos de absorção de todas as bandas, que sugere o sucesso na síntese dos copolímeros.

Tabela 6. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de UV-vis (nm) para o BATPP, PAni, PAni-BATPP2,5 e PAni-BATPP5. Entre parênteses estão as larguras das bandas deconvoluídas.

BATPP	PAni	PAni-BATPP2,5	PAni-BATPP5	Atribuições
-	327	328	328	PAni ($\pi \rightarrow \pi^*$)
429	-	423	423	Soret
523 (19,8)	-	521 [§] (38,0)	520 [§] (29,1)	Q (IV)
570 (26,8)	-	561 [§] (39,0)	556 [§] (35,1)	Q (III)
597 [§] (17,7)	-	595 [§] (34,6)	591 [§] (28,6)	Q (II)
-	616	638 [§]	643 [§]	PAni ($n \rightarrow \pi^*$) ou “P” [¥]
662 (22,3)	-	684 [§] (56,8)	672 [§] (61,1)	Q (I)

[§] Bandas obtidas pelas deconvoluções. [¥] Nome dado à banda na Figura 29.

Durante o processo de metalação, ocorre uma mudança significativa na simetria do anel da porfirina. O tamanho do cátion influencia a conformação do anel e, conseqüentemente a estabilidade da porfirina. A inserção de metais no macrociclo porfirínico leva à alterações do comportamento da porfirina a níveis eletrônicos e estéricos. Estudos teóricos e evidências experimentais obtidas de análises de estruturas de raios-X mostraram que as metaloporfirinas geralmente apresentam maior simetria

quando comparada com a respectiva porfirina base livre^[81]. Sendo assim, além dos deslocamentos nos comprimentos de onda, o número de sinais no espectro de UV-vis também é reduzido após a reação de metalação. Contudo, após o tratamento de porfirinas com metais, é possível observar apenas três bandas, a banda de Soret e duas das quatro bandas Q, que são denominadas de Q(0,0) (banda de maior λ) e Q(0,1) (banda de menor λ) ou mais comumente de α e β ^[81]. Na Figura 31 estão apresentados os espectros de UV-vis para o BATPP, assim como para a PAni pura e para os copolímeros após o tratamento com solução de acetato de Zn. Na Tabela 7 são encontradas as posições de todas as bandas, assim como as atribuições referentes às mesmas, dos espectros de absorção no UV-vis do ZnBATPP, da PAni-Zn e dos copolímeros complexados com zinco, PAni-BATPP2,5Zn e PAni-BATPP5Zn.

Na Figura 31-(a) está apresentado o espectro de UV-vis do ZnBATPP, isto é, o BATPP complexado com íons Zn^{2+} , no qual é observado somente três bandas, como previsto na literatura^[81]. A banda de Soret no ZnBATPP sofre deslocamento pequeno em relação a esta mesma banda no BATPP, Tabelas 6 e 7. Entretanto, nos espectros dos copolímeros complexados, PAni-BATPP2,5Zn e PAni-BATPP5Zn, Figura 32-(a) e -(b), a banda de Soret sofre um deslocamento para maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico ou para o vermelho) em relação aos copolímeros não metalados. Comparando as Tabelas 6 e 7 (Figura 29-(c) e -(d) com Figura 31-(c) e -(d)), observa-se que a banda de Soret se desloca de 423 nm, nos copolímeros não complexados, para 433 nm, nos copolímeros complexados.

As bandas α , β e P nos copolímeros foram deconvoluídas para uma melhor atribuição, sendo os espectros deconvoluídos mostrados na Figura 32. A banda β dos copolímeros sofre deslocamento batocrômico de 563 nm no ZnBATPP para 566 nm nos copolímeros. A banda α , tanto nos copolímeros complexados quanto no ZnBATPP, possui o máximo de absorção centrado em 609 nm, não apresentando nenhum deslocamento em relação aos copolímeros complexados e o ZnBATPP. A diferença entre as intensidades destas duas bandas, α e β , permite avaliar a estabilidade do complexo formado após a complexação com cátions metálicos. Portanto, se $\alpha > \beta$ o cátion metálico forma um complexo bastante estável com a porfirina^[81]. Nos espectros de UV-vis deconvoluídos dos copolímeros complexados com Zn^{2+} (Figura 32-(a) e (b)) é possível observar que $\alpha < \beta$, portanto, no complexo formado entre o BATPP nos copolímeros e Zn^{2+} , este último pode ser trocado facilmente por íons H^+ , quando submetidos a soluções muito ácidas^[81].

As bandas referente à parte anilínica nos copolímeros também se deslocaram, assim como as bandas da PANi-pura, em relação aos polímeros não submetidos ao tratamento com Zn^{2+} . Estes deslocamentos corroboram com os dados obtidos por meio dos espectros de FTIR, indicando mais uma vez a obtenção dos copolímeros.

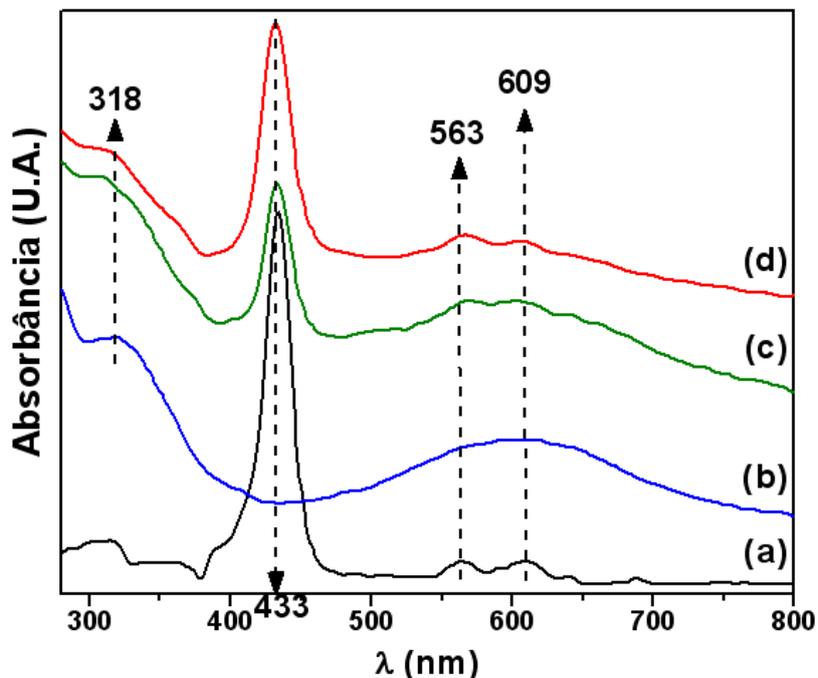


Figura 31. Espectros de absorção eletrônica na região do UV-vis em DMF do (a) ZnBATPP, (b) da PANi-Zn, (c) da PANi-BATPP2,5Zn e (d) da PANi-BATPP5Zn.

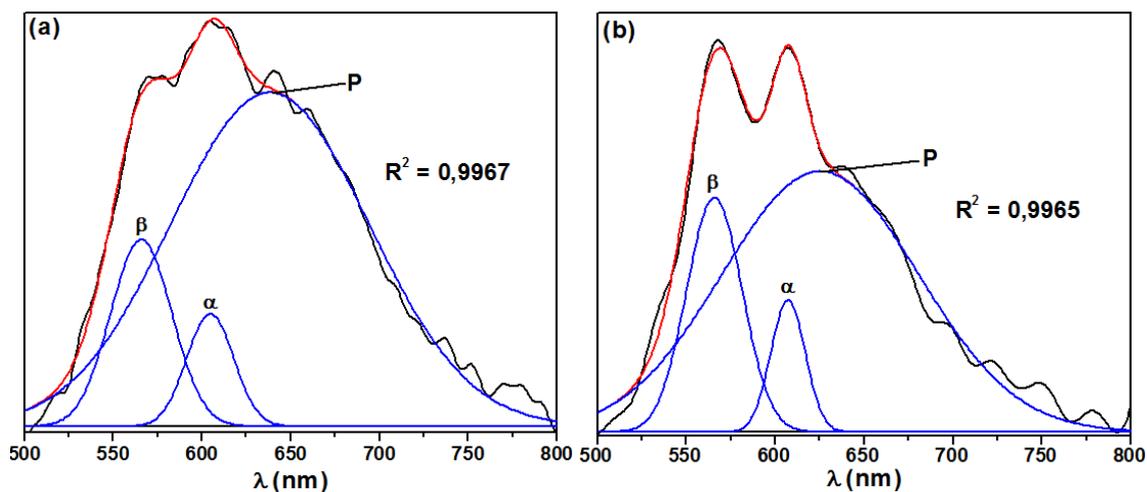


Figura 32. Espectros de UV-vis deconvoluídos na região de 500 a 800 nm do copolímero (a) PANi-BATPP2,5Zn e (b) PANi-BATPP5Zn.

Tabela 7. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de UV-vis (nm) para o ZnBATPP, PAni-Zn, PAni-BATPP2,5Zn e PAni-BATPP5Zn.

ZnBATPP	PAni-Zn	PAni-BATPP2,5Zn	PAni-BATPP5Zn	Atribuições
-	318	311	316	PAni ($\pi \rightarrow \pi^*$)
433	-	433	433	Soret
563	-	566 [§]	566 [§]	β
609	-	609 [§]	609 [§]	α
-	606	638 [§]	629	P

[§] Bandas obtidas pelas deconvoluções. [¶] Nome dado à banda na Figura 32-(a) e -(b).

4.2.2. Espectroscopia de Emissão de Fluorescência

Os derivados de porfirinas apresentam duas bandas intensas de emissão de fluorescência na região do visível, entre aproximadamente 650 a 730 nm (λ_{exc} entre 410 e 430 nm), em razão da alta mobilidade do sistema de duplas ligações conjugadas^[25,119,120].

Na Figura 33 estão apresentados os espectros de emissão de fluorescência do BATPP, da PAni e dos copolímeros não-complexados em DMF. O espectro de emissão do BATPP, Figura 33-(a), mostra uma banda de emissão com máximo situado em 683 nm e um ombro situado em aproximadamente 750 nm. Nos espectros de emissão dos copolímeros foram evidenciadas somente a banda referente à parte do macrociclo de BATPP que constituem a matriz polimérica em aproximadamente 681 nm com um ombro em 747 nm, Figura 33-(b) e (c). A Figura 33 mostra também que as bandas de emissão referente somente a parte porfirínica dos copolímeros são evidentemente mais intensas para o copolímero contendo mais BATPP, o PAni-BATPP5.

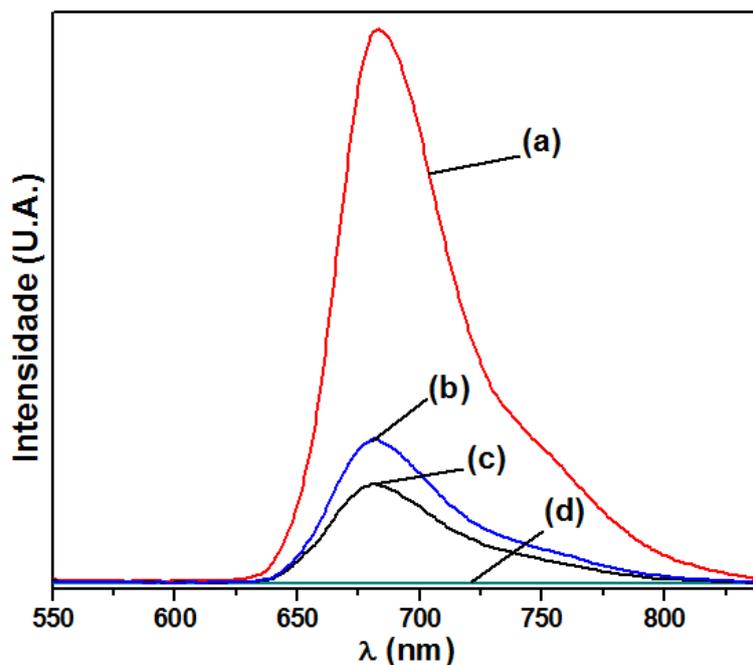


Figura 33. Espectros de emissão de fluorescência em DMF de (a) BATPP, (b) PAni-BATPP5, (c) PAni-BATPP2,5 e (d) PAni-pura (BE).

A emissão de fluorescência das porfirinas é comumente bastante afetada pela natureza do íon metálico complexado na cavidade do macrociclo, metalporfirinas contendo metais com Zn(II) ainda fluorescem, diferentemente das metalporfirinas de Ni(II), por exemplo, que perdem característica fluorescente^[128]. A Figura 34 mostra o espectro de emissão de fluorescência para os copolímeros complexados com zinco(II), assim como para o ZnBATPP e PAni após o mesmo tratamento com este íon.

Analisando os espectros de emissão de fluorescência para o ZnBATPP, Figura 34-(a), é possível observar que a banda características de emissão do BATPP na forma de base livre em 683 nm e o ombro em 750 nm foram deslocadas para 632 e 687 nm, respectivamente. O mesmo perfil de emissão é observado para os dois copolímeros, Figura 34-(b) e (c), com bandas centradas exatamente nos mesmos valores para o copolímero PAni-BATPP2,5Zn. Entretanto, para o copolímero PAni-BATPP5Zn o máximo de emissão de fluorescência está situado em 628 nm e o ombro em 671 nm. Para a PAni pura não é observado bandas de emissão nessa região espectral.

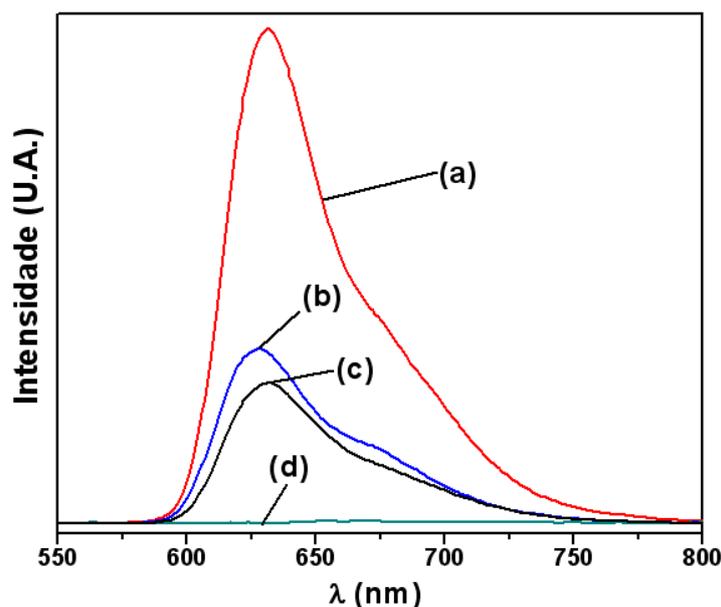


Figura 34. Espectros de emissão de fluorescência em DMF (a) do ZnBATPP, (b) da PAni-BATPP5Zn, (c) da PAni-BATPP2,5Zn e (d) da Pani-pura(BE).

Comparando os espectros de UV-vis e de emissão de fluorescência dos copolímeros (Figura 35), é possível observar uma sobreposição espectral muito grande entre as bandas de emissão e absorção, tanto na forma complexada como na forma não complexada com Zn(II). Com isso, a parte porfirínica absorve a radiação incidente e emite na mesma região que os cromóforos da parte anilínica absorvem. Este processo deve ser o responsável pela menor emissão de fluorescência observada nas Figuras 33 e 34 para os copolímeros relação ao BATPP. A existência da sobreposição espectral é a característica essencial para que ocorram transferências de energia^[129]. O processo de transferência de energia ressonante de Förster (FRET) é o que melhor se aplica aos copolímeros sintetizados neste trabalho. A eficiência do processo FRET é determinada por três parâmetros: i) a distância entre o doador e o receptor; ii) a sobreposição espectral da emissão do doador com a absorção do receptor; e iii) a orientação relativa do momento de dipolo do doador e do momento de dipolo do receptor. A distância na qual a eficiência de FRET é 50% é chamada de distância Förster e esta distância normalmente corresponde de 20 a 60 Angstroms, quando medida para moléculas^[130]. Como nos copolímeros o fluoróforo (porfirina) e cromóforo (parte anilínica) estão conectados por uma ligação química, a distância entre eles é muito menor que 20 Angstroms, o que possibilitaria uma transferência efetiva de energia pelo processo de FRET.

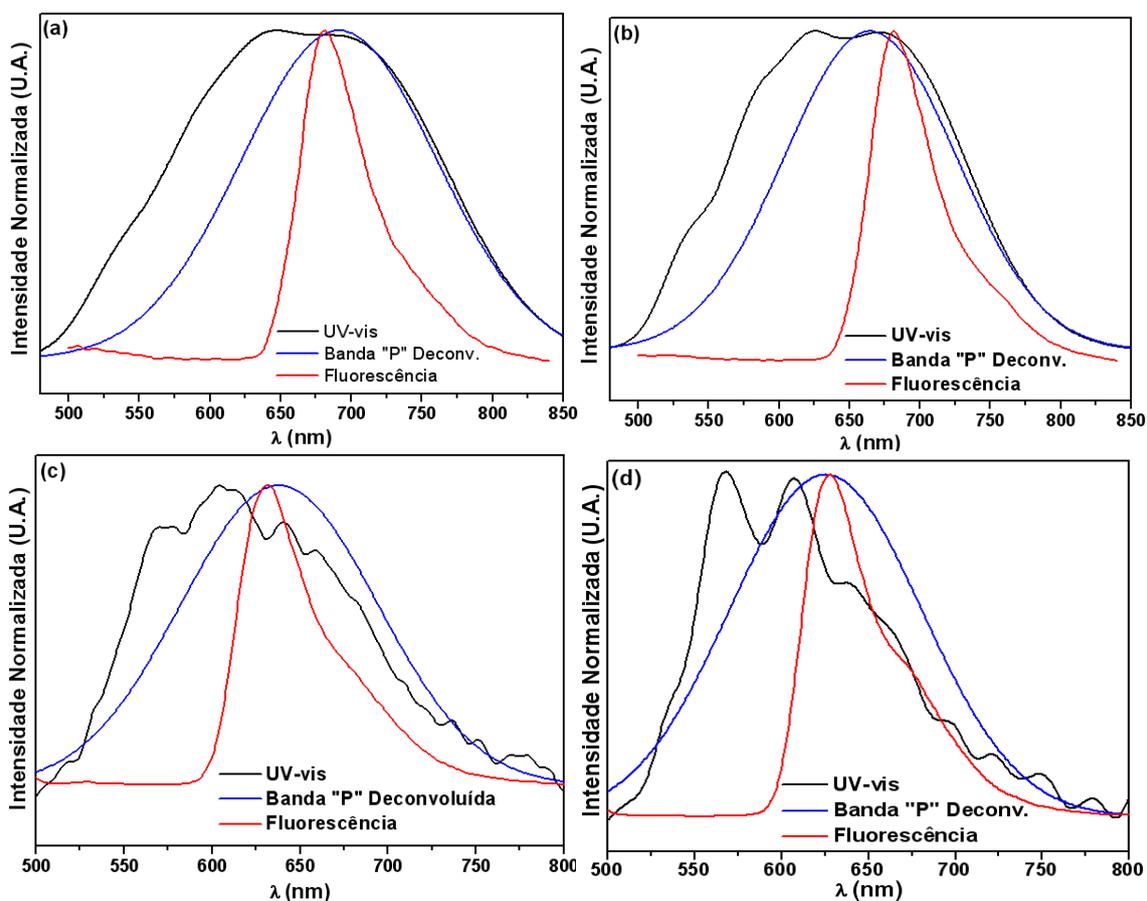


Figura 35. Sobreposição dos espectros de UV-vis e fluorescência para os copolímeros (a) PANi-BATPP2,5, (b) PANi-BATPP5, (c) PANi-BATPP2,5Zn e (d) PANi-BATPP5Zn.

4.2.3. Medidas de Condutividade Elétrica e DRX

A condutividade elétrica da PANi depende de vários fatores^[131] tais como o grau de oxidação e de protonação da cadeia polimérica, por exemplo. Segundo MacDiarmid e Epstein^[22] a condutividade elétrica da PANi também pode ser influenciada pela massa molar, orientação (cristalinidade) e pelo grau de ramificação do polímero. Com tantos fatores podendo influenciar na condutividade do polímero final, a dificuldade de ser encontrar valores semelhantes de condutividade na literatura, mesmo para materiais poliméricos sintetizados em condições similares, é extremamente elevada. Stejskalem colaboração com Gilbert publicou um relatório técnico para a IUAPC a respeito da síntese da PANi por 8 pessoas de 5 grupos de pesquisa ao redor do mundo, no qual todos seguiram os mesmos procedimentos para a polimerização da anilina. Dentre os resultados obtidos por eles, está a condutividade elétrica, em que o valor médio obtido de 59 amostras foi de $4,4 \pm 1,7$ S/cm^[132].

O método utilizado neste trabalho é muito semelhante ao método usado neste relatório técnico. O valor médio da condutividade obtida para a PANi-pura neste trabalho foi de $4,77 \pm 0,48$ S/cm, valor muito próximo da média obtida pelos pesquisadores mencionados acima. Na Tabela 8 estão apresentados os valores médio de condutividade obtidos para a PANi e seus respectivos copolímeros com o BATPP. Analisando os valores de σ apresentados na Tabela 8, é evidente que a σ decai com o aumento da proporção de BATPP no copolímero para aproximadamente 1,44 e 1,21 S/cm na PANi-BATPP2,5 e PANi-BATPP5, respectivamente. Estes valores estão situados na faixa de valores encontrados na literatura para a PANi-pura^[132-134]. Contudo, a condutividade medida nos polímeros corrobora com os resultados obtidos pelas espectroscopias de FTIR e UV-vis de que os polímeros obtidos se encontram na forma de base esmeraldina, haja visto que o polímero nas outras duas formas, leucoesmeraldina e pernigranilina, são isolantes.

Tabela 8. Dados de resistividade e condutividade elétrica da PANi, PANi-BATPP2,5 e da PANi-BATPP5, na forma dopada com HCl.

	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	σ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Pani-pura	$0,21 \pm 0,02$	$4,77 \pm 0,48$
PAni-BATPP2,5	$0,70 \pm 0,02$	$1,44 \pm 0,05$
PAni-BATPP5	$0,83 \pm 0,03$	$1,21 \pm 0,05$

Na Figura 36 são mostrados os difratogramas de raios-X deconvoluídos para a PANi e os respectivos copolímeros PANi-BATPP2,5 e PANi-BATPP5. No difratograma da PANi é possível verificar dois picos de espalhamento cristalino, em 25° (pico I) e outro em 29° (pico II), Figura 36-(a). Este padrão de picos é característico de polianilinas^[135] e também foi obtido para os dois copolímeros. O pico III constante em todos os difratogramas da Figura 36 é espalhamento característico de materiais poliméricos amorfos ou parcialmente amorfos, mais comumente chamados de halo amorfo.

As áreas relativas de cada pico dos difratogramas da Figura 36, assim como os valores da largura a meia altura (LMA) e as cristalinidades estimadas para cada material polimérico estão apresentadas na Tabela 9. Nota-se uma tendência na diminuição da cristalinidade dos polímeros, juntamente com o aumento da LMA e o aumento da área do halo amorfo (pico III), a medida que a quantidade de BATPP aumenta no material

final. A cristalinidade decaiu de 39,5 % na PANi pura para aproximadamente 37,1 % na PANi-BATPP2,5 e 36,5 % na PANi-BATPP5, sendo que a queda na cristalinidade é maior da PANi para o copolímero PANi-BATPP2,5 do que deste último para a PANi-BATPP5. Este resultado corrobora com a diminuição nos valores de condutividade obtidos pelo método quatro pontas, haja visto que a diminuição na condutividade dos materiais poliméricos é mais brusca entre a PANi pura e o copolímero contendo 2,5% de BATPP. No entanto, a diminuição na cristalinidade da PANi pura para os copolímeros é relativamente pequena e outros fatores também podem estar associados a diminuição na condutividade do copolímeros em relação a PANi pura. A molécula de BATPP possui uma densidade eletrônica bastante elevada (muitos elétrons π), o que a torna extremamente reativa em relação a reações de oxidação, podendo resultar em um grande aumento na concentração inicial de cadeias em crescimento, diminuindo a massa molar dos copolímeros e aumentando a probabilidade de ramificações, diminuindo, conseqüentemente, a condutividade do polímero final.

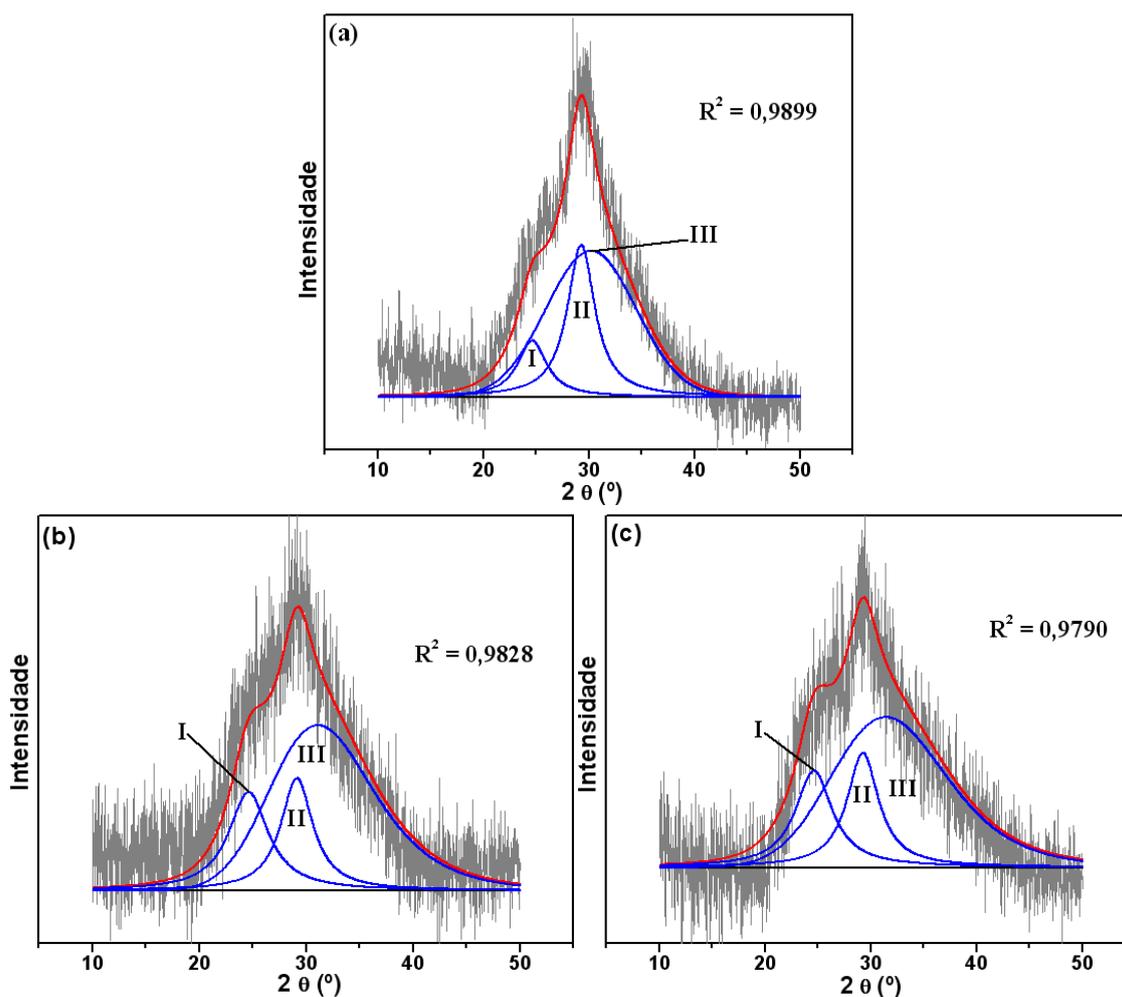


Figura 36. Difratomogramas de Raios-X deconvoluidos de (a) PANi-pura, (b) PANi-BATPP2,5 e (c) PANi-BATPP5, todos na forma dopada com HCl.

Tabela 9. Áreas dos picos deconvoluídos do difratograma de raios-X e cristalinidade dos polímeros sintetizados

Pico	Áreas				Cristalinidade (%)
	I [§]	II [§]	III	Total	
PAni-pura	103,4 (3,4) [§]	262,7 (3,2) [§]	562,7	928,7	39,5
PAni-BATPP2,5	168,5 (4,5) [§]	178,3 (3,6) [§]	588,2	935,1	37,1
PAni-BATPP5	185,5 (4,3) [§]	191,5 (3,6) [§]	655,8	1032,7	36,5

[§] Os números entre parênteses são as larguras a meia altura (LMA) dos picos deconvoluídos.

4.2.4. Voltametria Cíclica

Na Figura 37 estão apresentados os voltamogramas cíclicos para a PAni e os copolímeros PAni-BATPP2,5 e PAni-BATPP5. A PAni pura apresenta um voltamograma muito similar aos publicados na literatura^[136,137,148], Figura 37-(a), com dois processos redox bastante característico de polianilinas. O primeiro par redox, P^I/P^{II}, é referente à interconversão da PAni na forma de leucoesmeraldina à forma esmeraldina (ver Figura 37-parte inferior). O segundo par (B^I/B^{II}) é devido à interconversão da forma esmeraldina à pernigranilina (ver Figura 37-parte inferior).

O voltamograma da PAni-BATPP2,5 apresentou o mesmo perfil do voltamétrico que a PAni-pura, tanto na varredura anódica como na catódica, Figura 37-(b). No entanto, o processo de interconversão de pernigranilina para esmeraldina, pico catódico B^{II} na Figura 37-(b), é observado em um potencial maior (mais positivo) em comparação ao mesmo processo na PAni. Todos os valores dos picos anódicos e catódicos dos polímeros estão apresentados na Tabela 10.

O voltamograma da PAni-BATPP5, Figura 37-(c), também apresenta o mesmo perfil voltamétrico da PAni-BATPP2,5. Contudo, os potenciais dos picos anódicos da PAni-BATPP5 (P^I e B^I) se deslocam para valores de potenciais menores em relação aos mesmos processos observados nos dois outros materiais. Isto significa que a energia necessária para a realização do processo de oxidação (retirada de elétrons), é menor para este copolímero que para a PAni pura e para a PAni-BATPP2,5. A maior facilidade na oxidação da PAni-BATPP5 pode ser devido a maior densidade eletrônica obtida com a

inserção da BATPP no polímero final em relação aos outros dois materiais poliméricos, o que facilita a remoção de elétrons no processo^[139]. Este resultado está em concordância direta com os resultados dos deslocamentos batocrômicos observados nos espectros de UV-vis da PANi-BATPP5, Figura 30.

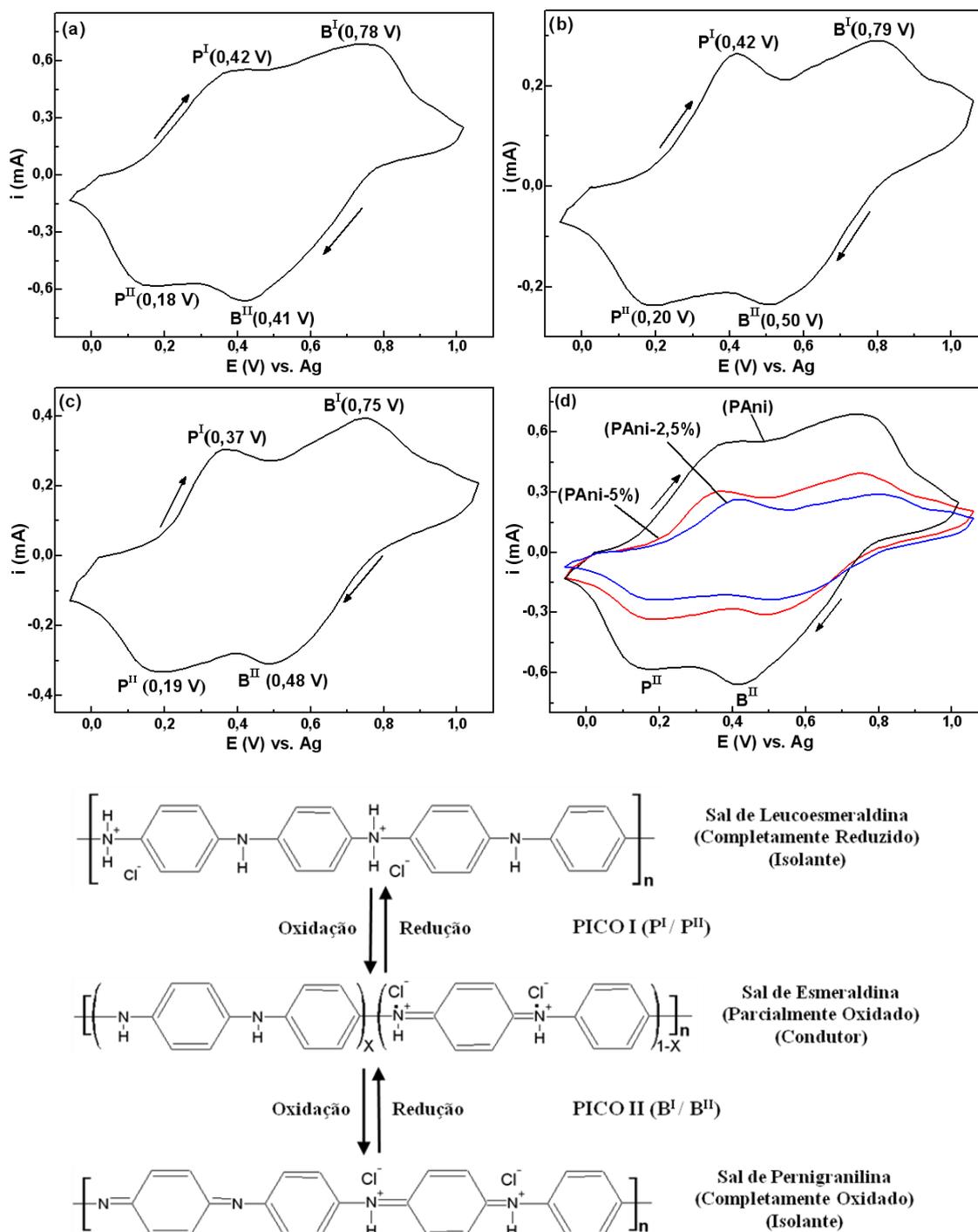


Figura 37. *Parte Superior:* Voltamogramas cíclicos da (a) Pani-pura, (b) PANi-BATPP2,5, (c) PANi-BATPP5 e (d) comparação entre os voltamogramas (a), (b) e (c). *Parte Inferior:* Representação dos processos redox da PANi.

Tabela 10. Valores de potencial obtidos para a PANi e seus respectivos copolímeros.

	Epa* (P ^I) (V)	Epc* (P ^{II}) (V)	$\Delta E_p(P)^a$ (V)	Epa(B ^I) (V)	Epc(B ^{II}) (V)	$\Delta E_p(B)^b$ (V)
PAni-pura	0,42	0,18	0,24	0,78	0,41	0,37
PAni-BATPP2,5	0,42	0,20	0,22	0,79	0,50	0,29
PAni-BATPP5	0,37	0,19	0,18	0,75	0,48	0,27

* Epa e Epc são os potenciais dos picos anódicos e catódicos, respectivamente.

^a $\Delta p(P) = Epa(P^I) - Epc(P^{II})$.

^b $\Delta p(B) = Epa(B^I) - Epc(B^{II})$.

4.2.5. Voltametria Diferencial

Os portadores de carga móveis (elétrons ou buracos) podem ser gerados por três mecanismos diferentes: excitação térmica, foto-excitação e dopagem. Se o *gap* for suficientemente pequeno, a agitação térmica pode promover elétrons da BV para BC. De maneira similar, os elétrons podem ser promovidos da BV para a BC através da absorção de fótons (luz). A condição necessária é que a energia do fóton exceda a energia do *gap*. O terceiro mecanismo, a dopagem, consiste no processo de introdução de novos níveis de energia dentro do *gap* [77,109,110].

Após a comprovação da eletroatividade dos polímeros por condutividade e voltametria cíclica, as medidas de voltametria diferencial foram realizadas para testar a potencial aplicação dos novos copolímeros na geração de fotocorrente. Na Figura 38 estão apresentadas as voltametrias diferenciais para todos os materiais poliméricos, anteriormente e posteriormente a complexação com íons zinco(II).

De acordo com o modelo proposto por Micaroni e De Paoli^[140], a conversão de energia fotoeletroquímica em filmes de polímeros condutores depende do balanço de dois processos de transporte de cargas, que ocorrem com cinéticas diferentes quando o sistema é irradiado: i) a transferência de cargas através da migração de lacunas (buracos) no filme polimérico, pelo mecanismo de *hopping* na direção do substrato (eletrodo de trabalho; e ii) transporte de massa que ocorre com a difusão das espécies reduzidas através do filme do polímero intumescido na direção da interface filme | eletrólito.

Na Figura 35 são mostrados os voltamogramas diferenciais obtidos com os copolímeros, complexados e não-complexados, para a PANi, sem e com o tratamento com zinco. Foi realizado também a VD com o eletrodo de trabalho, sem o depósito polimérico, para confirmar se a fotocorrente observada é referente somente aos materiais poliméricos. As curvas de fotocorrente obtidas não seguem um perfil definido de correntes catódicas e anódicas para nenhuma amostra. Isto pode ser devido à dificuldade de obtenção de depósitos poliméricos homogêneos no eletrodo de trabalho em razão da limitada solubilidade dos materiais poliméricos, principalmente após o tratamento com íons Zn^{2+} . Além disso, os materiais poliméricos apresentaram uma baixa aderência com o substrato de vidro-FTO. Estes dois fatores dificultam a obtenção do mecanismo de *hopping* em direção ao substrato.

Nos voltamogramas diferenciais da PANi e dos copolímeros sem a presença do zinco (Figura 35-(b), (c) e (d)) é possível observar que a fotocorrente gerada é extremamente baixa em comparação com a fotocorrente obtida para os copolímeros complexados com Zn (Figura 35-(f) e (g)), estando na mesma ordem de grandeza daquela obtida utilizando somente o substrato sem o depósito polimérico (Figura 35-(a)). Este fato dificulta a afirmação de que as correntes observadas nos filmes não-complexados são realmente referentes somente aos copolímeros.

Os copolímeros complexados com íons zinco(II) apresentam um aumento na fotocorrente observada a medida que a quantidade de BATPP aumenta na composição do copolímero. O valor da fotocorrente obtida para os copolímeros é ao menos 10 vezes maior (para a PANi-BATPP2,5Zn) e 65 vezes maior (para a PANi-BATPP5Zn) que aquela obtida para o substrato sem o depósito. No entanto, este máximo de corrente é observado em potenciais bastante positivos (acima de 0,7 V), ou seja, onde os copolímeros devem estar no estado mais oxidado. No filme de PANi-BATPP5Zn, Figura 35-(g), é observado uma corrente catódica obtida durante o processo de oxidação com valor de aproximadamente 13 μA em um potencial próximo a 0,8 V. O valor do *gap* em polímeros condutores poliaromáticos diminui linearmente com o aumento do caráter quinônico das cadeias poliméricas^[141]. No estado reduzido a PANi apresenta uma absorção em 340 nm (3,65 eV), atribuída à transição da BV para a BC (*gap*)^[142]. No estado intermediário de oxidação, ocorre uma diminuição da absorção a 340 nm e o surgimento de uma banda em 440 nm (2,8 eV), devido aos cátions radicais gerados, isto é, estados polarônicos produzidos na cadeia polimérica^[143]. No estado totalmente oxidado do polímero, a absorção em 440 nm diminui e a PANi passa a absorver mais

intensamente no visível e no infravermelho próximo, com um máximo de absorção em aproximadamente 730 nm (1,70 eV), referente aos anéis quinônicos^[142-144]. À medida que a contribuição dos anéis quinônicos aumenta, o topo da banda de energia ocupada de maior energia (HOMO) sofre um deslocamento para cima no diagrama de energia, enquanto que o fundo da banda desocupada de mais baixa energia (LUMO) sofre um deslocamento para baixo^[141]. Este comportamento indica que os anéis quinônicos possuem menor potencial de ionização e uma maior afinidade eletrônica em comparação com os anéis aromáticos^[141]. Com isso, em potenciais mais elevados, onde o polímero está mais oxidado, os elétrons fotogerados na parte porfirínica do copolímero são transferidos para a parte anilínica mais efetivamente (processo chamado comumente de transferência de elétrons oxidativa)^[129], aumentando, dessa forma, o valor da fotocorrente medida.

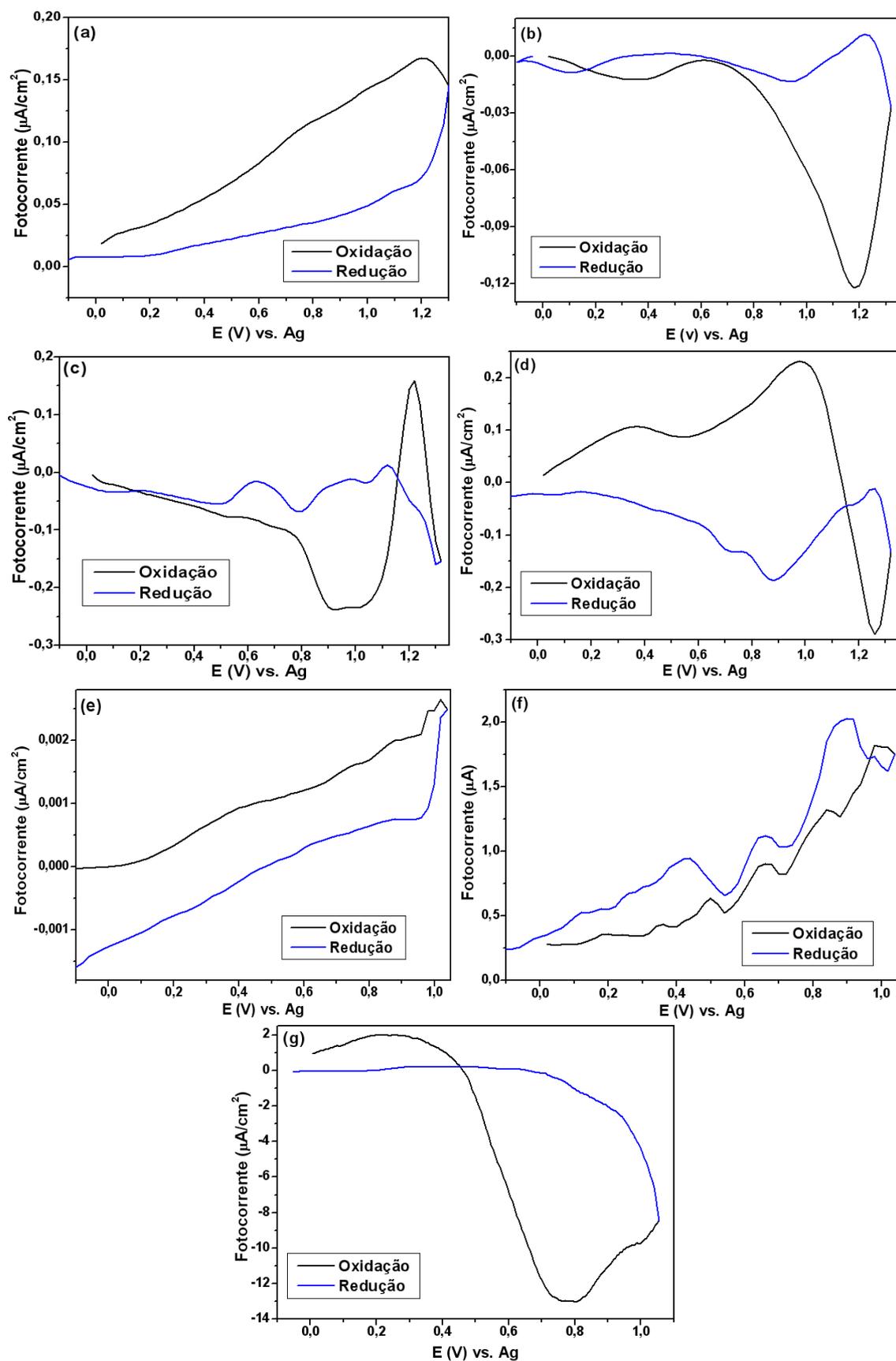


Figura 38. Voltamograma diferencial apresentado por (a) Vidro-FTO, (b) PANi-pura, (c) PANi-BATPP2,5, (d) PANi-BATPP5, (e) PANi-Zn, (f) PANi-BATPP2,5Zn e (g) PANi-BATPP5Zn.

Capítulo V

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho copolímeros condutores de anilina com BATPP a foram obtidos a partir de uma mistura isomérica resultante da síntese dos derivados aminados da BATPP, o que caracteriza o BATPP como um monômero reativo em relação à reações de polimerização oxidativa com a anilina.

Além disso, os copolímeros obtidos também foram complexados com cátions Zn^{2+} , confirmando a integridade do centro do macrociclo do BATPP após as copolimerizações, o que possibilita, futuramente, o estudo das propriedades dos copolímeros com a coordenação de diversos outros metais.

O perfil dos voltamogramas cíclicos nos copolímeros praticamente não difere do perfil característico da PAni-pura, apresentando os mesmos dois processos redox de interconversão. Entretanto, o copolímero PAni-BATPP5 apresentou maior facilidade em sofrer reações de oxidação em relação a PAni-pura e a PAni-BATPP2,5. Esta maior facilidade de perder elétrons foi atribuída ao aumento na densidade eletrônica nos copolímeros após a inserção da molécula de BATPP, o que corrobora com os resultados obtidos na espectroscopia na região do UV-vis.

As curvas de fotocorrente claramente não seguiram uma tendência entre as amostras devido a fraca interação das amostras com o substrato utilizado como eletrodo de trabalho, o vidro-FTO. Uma maneira de aumentar a aderência dos materiais poderia ser modificar a superfície do eletrodo de trabalho ou utilizar eletrodos de trabalho metálicos. Contudo, nas curvas foi observado que à medida que a proporção de BATPP aumenta no copolímero, os valores de fotocorrente também aumentam, sendo os maiores resultados obtidos para os copolímeros complexados com zinco.

Capítulo VI

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Apesar de a polianilina ter sido descoberta a mais de 30 anos, atualmente ela ainda é um dos polímeros intrinsecamente condutores mais estudados e suas aplicações envolvem desde membranas para separação de gases e dispositivos fotovoltaicos até emissores de luz e dispositivos eletrocromáticos. As porfirinas, por sua vez, são moléculas que possuem, diante de uma versatilidade estrutural e potencialidades tão vastas, um conjunto de estudos interdisciplinares que também visam a sua utilização no desenvolvimento, por exemplo, de fontes de energia alternativas, dispositivos eletrônicos, catalisadores e sensores, ou ainda em medicina, com uma particular atenção na área do diagnóstico e tratamento de carcinomas. Neste trabalho foram obtidos copolímeros de anilina e um derivado da meso-tetrafenilporfirina que posteriormente foi metalado com íons Zn^{2+} . Portanto, diante destes resultados, a variedade de materiais com propriedades diversas que podem ser obtidos, variando as condições aqui estudadas, é bastante ampla. Com isso, algumas das perspectivas de trabalhos futuros podem envolver:

- Estudos das propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas em diferentes eletrólitos suporte e eletrodos de trabalho e estudo das propriedades eletroquímicas com auxílio da microbalança de cristal de quartzo e espectroeletroquímicas;
- A obtenção de copolímeros de anilina e também de seus derivados como derivado da porfirina alterando as condições utilizadas no presente trabalho, como temperatura, quantidade e tipo de oxidante utilizado, proporção de porfirina na mistura e derivado de porfirina utilizado;
- A obtenção de copolímeros através de outros métodos de síntese, como por exemplo, pelo método eletroquímico, o que facilitaria a caracterização das propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas;
- A quelação da porfirina contida nos copolímeros com outros metais, como o Mn ou Mg, por exemplo, que possuem diversas aplicações como catalisador e

conversores de energia solar em energia elétrica, respectivamente, quando complexado com porfirinas;

- A utilização deste tipo de copolímeros como corantes na fabricação de células solares nanocristalinas sensibilizada por corante (CSNS), também conhecida como célula de Grätzel, à base de dióxido de titânio (TiO_2);
- O estudo dos potenciais aplicações destes copolímeros, complexados e não-complexados, em dispositivos fotovoltaicos, eletrocromicos, emissores de luz, sensores, entre outros.

Anexo-I

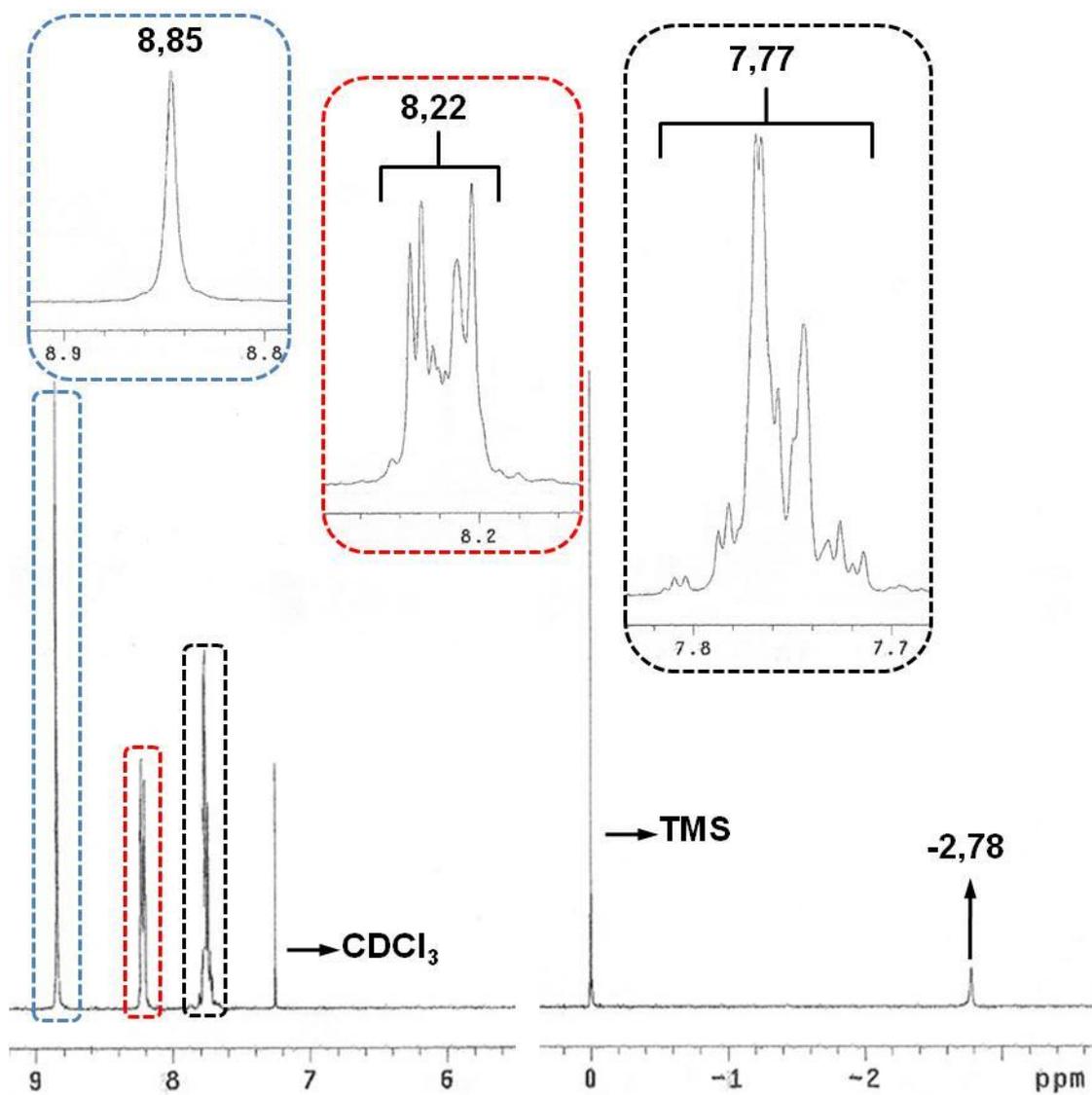


Figura A.1. Espectro de RMN de ^1H para o H_2TPP em CDCl_3 .

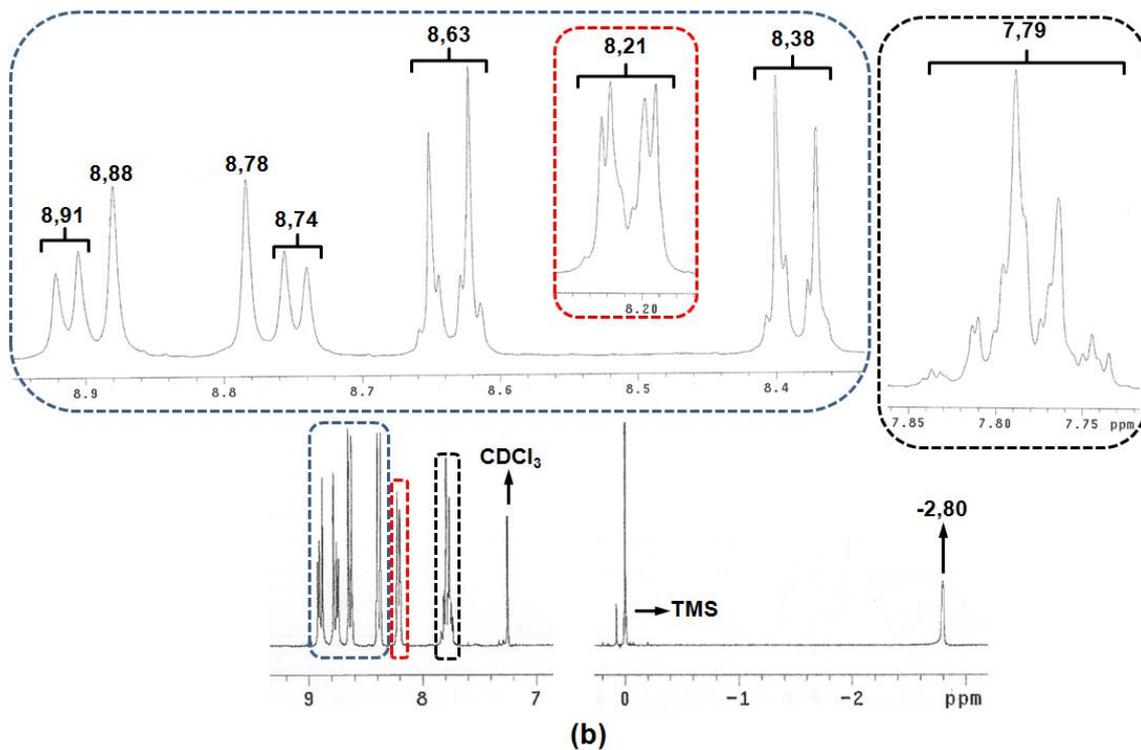


Figura A.2. Espectro de RMN de ^1H para o BNTPP em CDCl_3 .

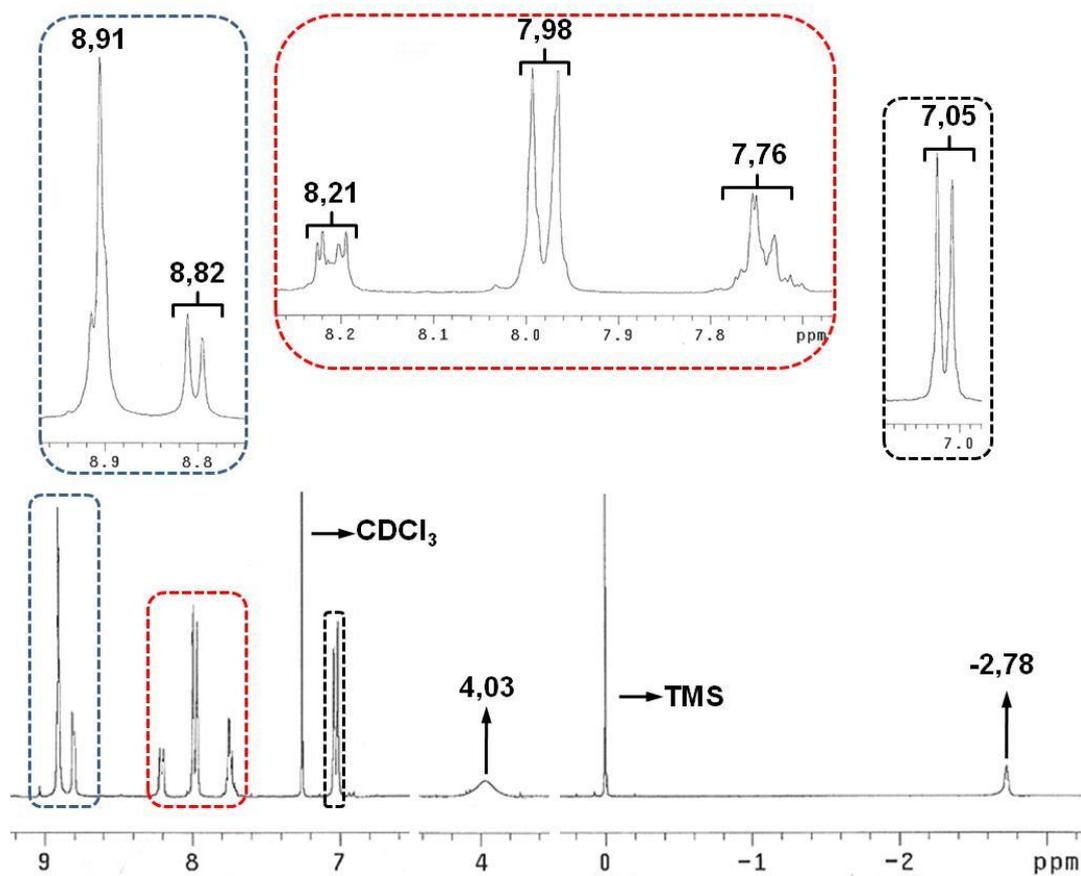


Figura A.3. Espectro de RMN de ^1H para o BATPP em CDCl_3 .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. 4ª Reimpressão. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1990.
- [2] ELIAS, H. G. **An Introduction to Plastics**. 1st. ed. New York: VCH Publisher, 1993.
- [3] ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004.
- [4] SEANOR, D. A. **Electrical Properties of Polymers**. 1st. ed. New York: Academic Press, 1982.
- [5] EVANS, G. P. **Adv. Electrochem. Sci. Eng.**, 1, 1990. 1.
- [6] BAESECU, N.; LIU, Z. X.; MOSES, D.; HEEGER, A. J.; NAARMANN, H.; THEOPHILOU, N. **Proc. Inter**, 1987. 7.
- [7] LETHEBY, H. **J. Chem. Soc.**, 224, 1862. 331.
- [8] GOPPELSROEDER, F. **Compt. Ren.**, 1876. 331.
- [9] GREEN, A. G.; WOODHEAD, A. E. **J. Chem. Soc.**, 97, 1910. 2388.
- [10] BAUGHMAN, R. H.; BRÉDAS, J. L.; CHANCE, R. R.; ELSENBÄUMER, R. K.; SHACKLETTE, L. W. **Chem. Rev.**, 82, 1982. 209.
- [11] SURVILLE, R.; JOSEFOWICS, M.; YU, L. T.; PERICHON, J.; BUVET, R. **Electrochim. Acta**, 13, 1968. 1451.
- [12] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, J. A. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1977. 578.
- [13] AHN, D.; KOO, Y. M.; KIM, M. G.; SHIN, N.; PARK, J.; EOM, J.; CHO, J.; SHIN, T. **J. Phys. Chem. C**, 114, 2010. 3675.
- [14] MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA, O. N. **Poli. Cien. Tecn.**, 4, n. 2, 1994. 23.
- [15] MONTAZAMI, R.; JAIN, V.; HEFLI, J. R. **Electrochim. Acta**, 56, 2010. 990.
- [16] JOUBERT, M.; BOUHADID, M.; BÉGUÉ, D.; IRATÇABAL, P.; REDON, N.; DESBRIÈRES, J.; REYNAUD, S. **Polym.**, 51, 2010. 1716.
- [17] DESHPANDE, M. V.; MALNERKAR, D. P. **Prog. Polym. Sci.**, 18, 1993. 623.
- [18] ROTH, S.; GRAUPNER, W. **Synth. Met.**, 55, 1993. 3623.
- [19] MORINAGA, Y.; KOHNO, Y.; TOMITA, Y.; KOBAYASHI, K.; MAEDA, Y. **Electrochem.**, 79, 2011. 168.
- [20] BEJBOUJI, H.; VIGNAU, L.; MIANE, J. L.; DANG, M. T.; OUALIM, E. M.; HARMOUCHI, M.; MOUHSEN, A. **Sol. Ener. Mat. & Sol. Cel.**, 94, 2010. 176.
- [21] JANG, J.; HA, J.; KIM, K. **Thin Solid Films**, 516, 2008. 3152.

- [22] MATTOSO, L. H. C. **Química Nova**, 19, 1996. 388.
- [23] HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. **Faraday Trans.**, 82, 1986. 2385.
- [24] KITANI, A.; YANO, J.; SASAKI, K. **J. Electroanal. Chem.**, 209, 1986. 227.
- [25] ZHANG, Y.; WANG, H.; YANG, R. H. **Sensors**, 7, 2007. 410.
- [26] SAZOU, D.; KOUROUZIDOU, M. **Electrochim. Acta**, 54, 2009. 2425.
- [27]ZHANG, L.; ZHANG, C.; LIAN, J. **Biosen. Bioelectron.**, 24, 2008. 690.
- [28] XU, L.; CHEN, Z.; CHEN, W.; MULCHANDANI, A.; YAN, Y. **Macromol. Rap. Commun.**, 29, 2008. 832.
- [29] KITANI, A.; KAYA, M.; YANO, J. **Synth. Met.**, 18, 1987. 341.
- [30] GOSPODINOVA, N.; MOKREVA, P.; TERLEMEZYAN, L. **Polymer**, 34, 1993. 2438.
- [31] DING, Z.; SANCHEZ, T.; LABOURIAU, A.; IYER, S.; LARSON, T.; CURRIER, R.; ZHAO, Y.; YANG, D. **J. Phys. Chem.**, 114, 2010. 10337.
- [32] BORA, G.; SPARPAGLIONE, M. **Synth. Met.**, 72, 1995. 135.
- [33] ZHANG, L.; ZHANG, L.; WAN, M. **Synth. Met.**, 156, 2006. 454.
- [34] TRCHOVA, M.; KONYUSHENKO, E. N.; STEJSKAL, J.; KOVÁROVÁ, J.; MARJANOVIC, G. C-. **Pol. Degrad. Stab.**, 94, 2009. 929.
- [35] ZOTTI, G.; SCHIAVON, G. **Synth. Met.**, 30, 1980. 151.
- [36] DIAZ, A. F.; LOGAN, J. A. **J. Electroanal. Chem.**, 111, 1980. 111.
- [37] GENIÈS, E. M.; TSINTAVIS, C. **J. Electroanal. Chem.**, 195, 1985. 109.
- [38] THYSSEN, A.; ROCHFELD, A.; KESSEL, R.; MEYER, A.; SCHULZTE, J. W. **Synth. Met.**, 29, 1989. E357.
- [39] VELA, M. E.; ZUBIMENDI, J. L.; ÓCON, P.; HERRASTI, P.; [44] SALVAREZZA, R. C.; VÁZQUEZ, L.; ARVIA, A. J. **Electrochim. Acta**, 41, 1996. 1891.
- [40] HERNANDEZ, R.; DIAZ, A. F. **J. Phys. Chem.**, 88, 1984. 333.
- [41] BARROS, R. A.; AREIAS, M. C. C.; AZEVEDO, W. M. **Synth. Met.**, 160, 2010. 61.
- [42] RUMBAU, V.; POMPSO, J. A.; ALDUNCIN, J. A.; GRANDE, H.; MECERREYES, D.; OCHOTECO, E. **Enz. Micro. Technol.**, 40, 2007. 1412.
- [43] NIKOLAIDIS, M. R. G.; STANISAVLJEV, D.R R.; EASTEAL, A. J.; ZUJOVIC, Z. D. **Macromol. Rapid Commun.**, 31, 2010. 657.
- [44] BARROS, R. A.; AZEVEDO, W. M. **Synth. Met.**, 158, 2008. 922.
- [45] WEI, Y.; JANG, G. W.; CHAN, C. C.; HSUEH, K. F.; HARIHARAN, R.; PATEL, S. A.; WHITECAR, C. K. **J. Phys. Chem.**, 94, 1990. 7716.
- [46] BARROS, R. A.; AZEVEDO, W. M.; AGUIAR, F. M. **Mater. Charact.**, 50, 2003. 131.
- [47] ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; YANARAYANA, C. N. S. **Prog. Polym.**

- Sci.**, 23, 1998. 993.
- [48] GÜNTNER, R.; ASAWAPIROM, U.; FOSTER, M.; SCHMITT, C.; STILLER, B.; TIERSCH, B.; FALCOU, A.; NOTHOFFER, H. G.; SCHERF, U. **Thin Solid Films**, 417, 2002. 1.
- [49] NGUYEN, M. T.; KASAI, P.; MILLER, J. L.; DIAZ, A. F. **Macrom.**, 27, 1994. 3625.
- [50] BEADLE, P.; ARMES, S. P.; GOTTESFELD, S.; MOMBOURQUETTE, C.; HOULTON, R.; ANDREW, W. D.; AGNEW, S. F. **Macrom.**, 25, 1992. 2526.
- [51] NALWA, H. S. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. London: Academic Press, v. 10, 2001.
- [52] CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LUIS, E. J.; GAU, S. C.; MCDIARMID, A. G. **Phys. Rev. Lett.**, 33, 1977. 1098.
- [53] DALTAMIR, J. M.; NEVES, S.; ZARBIN, A. J. G.; DE PAOLI, M. -A.; ALVES, O. L. **Quím. Nov.**, 23(2), 2000. 204.
- [54] EPSTEIN, A. J.; YANG, Y. **MRS Bull.**, 22, 1997. 13.
- [55] DE PAOLI, M. -A.; ZOPPI, R. A. **Quím. Nov.**, 16, 1993. 560.
- [56] MELO, C. P. **Ciê. Hoje**, 6, 1987. 38.
- [57] SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. **Phys. Rev. B**, 22, 1980. 2099.
- [58] BRÉDAS, J. L.; SCOTT, J. C.; YAKUSHI, K.; STREET, G. B. **Phys. Rev.**, 30, 1987. 1023.
- [59] BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. **Acc. Chem. Res.**, 18, 1985. 309.
- [60] DE PAOLI, M. -A.; MENERCAL, R. K. **Quím. Nov.**, 9, 1986. 133.
- [61] DE PAOLI, M. -A.; FAEZ, R. **Quím. Nov. Esc.**, 11, 2000. 13.
- [62] GENIÈS, E. M.; LAPKOWSKI, M. **J. Electroanal. Chem.**, 220, 1987. 67.
- [63] SAHOO, S. K.; NAGARAJAN, R.; ROY, S.; SAMUELSON, L. A.; KUMAR, J.; CHOLLI, A. L. **Macrom.**, 37, 2004. 4130.
- [64] STAFSTROM, S.; BRÉDAS, J. L.; EPSTEIN, A. J.; WOO, H. S.; TANNER, D. B.; HUANG, W. S.; MACDIARMID, A. G. **Phys. Rev. Lett.**, 59, 1987. 1464.
- [65] KUMAR, D. E.; SHARMA, R. C. **Eur. Polym. J.**, 34, 1998. 1053.
- [66] MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J. **Synth. Met.**, 18, 1987. 285.
- [67] JARADI, J. H. S.; LAVERSAUNE, R.; EPSTEIN, A. J. **Synth. Met.**, 29, 1989. E439.
- [68] SYED, A. A.; DINESAN, M. K. **Talanta**, 38, 1991. 815.
- [69] KUZMANY, M.; SARICIFTCI, N. S. **Synth. Met.**, 18, 1987. 353.
- [70] KUZMANY, M.; SARICIFTCI, N. S.; NEUGEBAUER, H.; NECKEL, A.

- Phys. Rev. Lett.**, 60, 1988. 212.
- [71] EPSTEIN, A. J.; GINDER, J. -M.; ZUO, F.; WOO, H. -S.; TANNER, D. B.; [77] RICHTER, A. F.; ANGELOPOULOS, M.; HUANG, W. S.; MACDIARMID, A. G. **Synth. Met.**, 21, 1987. 63.
- [72] GINDER, J. -M.; RICHTER, A. F.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. **Solid State Commun.**, 63, 1987. 97.
- [73] NECHTSCHHEIN, M.; GENOUD, F.; NENARDO, C.; NIZOGUCHI, K.; TRAVERS, J. P.; VILLERET, B. **Synth. Met.**, 29, 1989. E211.
- [74] GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. **Synth. Met.**, 36, 1990. 139.
- [75] MARTIN, C. R. **Chem. Mater.**, 8, 1996. 1739.
- [76] MARTIN, C. R.; PARTHASARATHY, R.; MENON, V. **Electrochim. Acta**, 39, 1994. 1309.
- [77] OLIVEIRA, P. M. **Ciênc. Hoje**, 2, 1983. 17.
- [78] FINKLEA, H. O. **J. Chem. Educ.**, 60, 1983. 325.
- [79] SMITH, K. M. **Porphyrins and Metalloporphyrins**. Amsterdam: Elsevier, 1975.
- [80] KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. **The Porphyrin Handbook**. San Diego: Academic Press, 2003.
- [81] MILGROM, L. R. **The colours of Life: an Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds**. Oxford: Oxford University Press, 1997.
- [82] DOLPHIN, D.; TRAYLOR, T. G.; XIE, L. Y. **Acc. Chem. Res.**, 30 (6), 1997. 251.
- [83] MONTANARI, F. **Pur. Appl. Chem.**, 66, 1994. 1519.
- [84] KAIN, W.; SCHWEDERSKI, B. **Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life**. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [85] CHOI, M. -S.; YAMAZAKI, T.; YAMAZAKI, I.; AIDA, T. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 43, 2004. 150.
- [86] GERISCHER, H. **Electrochim. Acta**, 35, 1990. 1677.
- [87] NOZIK, A. J.; MEMMING, R. **J. Phys. Chem.**, 100, 1996. 13061.
- [88] FINKLEA, H. O. **Semiconductor Electrodes**. New York: Elsevier, 1988.
- [89] MORRISON, S. R. **Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes**. New York: Plenum Press, 1980.
- [90] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [91] GERISCHER, H. **Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion**. New York: Plenum Press, 1981.
- [92] BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica, Princípios, Métodos,**

e **Aplicações**. Coimbra: Almeida, 1996.

- [93] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Nature**, 37, 1972. 238.
- [94] LUGUYA, R.; JAQUINOD, L.; FRONCZEK, F. R.; VICENTE, M. G. H.; SMITH, K. M. **Tetrahedron**, 60, 2004. 2757.
- [95] MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel Análise Química Quantitativa**. 6ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [96] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compunds**. 7ª. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.
- [97] MOZER, A. J.; GRIFFITH, M. J.; TSEKOURAS, G.; WAGNER, P.; WALLACE, G. G.; MORI, S.; SUNAHARA, K.; MIYASHITA, M.; EARLES, J. C.; GORDON, K. C.; DU, L.; KATOH, R.; FURUBE, A.; OFFICER, D. L. **J. Am. Chem. Soc.**, 131, 2009. 15621.
- [98] LIU, Y.; GUO, X.; XIANG, N.; ZHAO, B.; HUANG, H.; LI, H.; SHEN, P.; TAN, S. **J. Mater. Chem.**, 20, 2010. 1140.
- [99] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6ª. ed. [S.l.]: Brooks Cole, 2006.
- [100] PAUW, L. J. **Philips Res. Rep.**, 13, 1958. 1.
- [101] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. **Quím. Nov.**, 25, 2002. 639.
- [102] FARROW, G.; HILL, E. S.; WEINLE, P. L. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: John Wiley & Sons, 1969.
- [103] JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-Ray Powder Diffractometry**. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [104] RYAN, A. J.; STANFORD, J. L.; BRAS, W.; NYE, T. M. W. **Polymer**, 38, 1997. 759.
- [105] BODOR, G. **Structural Investigations of Polymers**. New York: Ellis Horwood Ltda., 1991.
- [106] RULAND, W. **Acta Cryst.**, 14, 1961. 1180.
- [107] FELDBERG, S. W. **J. Am. Chem. Soc.**, 106, 1984. 4671.
- [108] VISY, C.; LAKATOS, M.; SZUCS, Á.; NOVÁK, M. **Electrochim. Acta**, 42, 1997. 651.
- [109] NEVES, S.; DE PAOLI, M. -A. **Synth. Met.**, 96, 1998. 49.
- [110] MAIA, D. J.; NEVES, S.; ALVES, O. L.; DE PAOLI, M. -A. **Electrochim. Acta**, 44, 1999. 1945.
- [111] SMITH, M. G.; MARCH, J. **March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure**. 6ª. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [112] UEMURA, S.; TOSHIMITSU, A.; OKANO, M. **J. Chem. Soc. Perk. I**, 1977. 1076.

- [113] KRUPER, W. J.; CHAMBERLIN, T. A.; KOCHANNY, M. **J. Org. Chem.**, 54, 1989. 2753.
- [114] LIU, R.; QIU, H.; LI, H.; ZONG, H.; FANG, C. **Synth. Met.**, 160, 2010. 2404.
- [115] DHAOUI, W.; HASIK, M.; DJURADO, D.; BERNASIK, A.; PRON, A. **Synth. Met.**, 160, 2010. 2546.
- [116] GÖK, A.; SARı, B.; TALU, M. **Synth. Met.**, 142, 2004. 41.
- [117] THOMAS, D. W.; MARTELL, A. E. **Org. Biol. Chem.**, 1958. 5111.
- [118] QUILLARD, S.; LOUARN, G.; LEFRANT, S.; MACDIARMID, A. G. **Phys. Rev. B**, 50, 1994. 12496.
- [119] LONG, L.; JIN, J. Y.; ZHANG, Y.; YANG, R.; WANG, K. **Analyst**, 133, 2008. 1201.
- [120] CLARK, A.; TERPUGOV, V.; MEDRANO, F.; CERVANTES, M.; SOTO, D. **Opt. Mater.**, 13, 1999. 355.
- [121] SENDHIL, K.; VIJAYAN, C.; KOTHIYAL, M. P. **Opt. Laser Techn.**, 38, 2006. 512.
- [122] ALBUQUERQUE, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; FARIA, R. M.; MASTERS, J. G.; MACDIARMID, A. G. **Synth. Met.**, 146, 2004. 1.
- [123] MATHEW, R.; YANY, D.; MATTES, B. R.; ESPE, M. P. **Macromol.**, 35, 2002. 75.
- [124] INOUE, M.; NAVARRO, R. E.; INOUE, M. B. **Synth. Met.**, 30, 1989. 199.
- [125] KIM, Y. H.; FOSTER, C.; CHIANG, J.; HEEGER, A. J. **Synth. Met.**, 29, 1989. E289.
- [126] AUTRET, M.; OU, Z.; ANTONINI, A.; BOSCHI, T.; TAGLIATESTA, P.; KADISH, K. M. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 1996. 2793.
- [127] OTERO, T. F.; BENGOCHEA, M. **Langmuir**, 15, 1999. 1323.
- [128] FALK, J. E. **Porphyrins and Metalloporphyrins**. Amsterdam: Elsevier, v. 2, 1964.
- [129] VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. New York: Wiley-VCH, 2002.
- [130] STREYER, I. **Annu. Rev. Biochem.**, 47, 1978. 819.
- [131] SANDI, G.; VANYSEK, P. **Synth. Met.**, 64, 1994. 1.
- [132] STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. **Pure Appl. Chem.**, 74, 2002. 857.
- [133] XING, S.; ZHAO, C.; JING, S.; WANG, Z. **Polymer**, 47, 2006. 2305.
- [134] SAPURINA, I.; STEJSKAL, J. **Polym. Inter.**, 57, 2008. 1295.
- [135] CHIOU, N. -R.; EPSTEIN, A. J. **Adv. Mater.**, 17, 2005. 1679.
- [136] XIANG, C.; XIE, Q.; HU, J.; YAO, S. **Synth. Met.**, 156, 2006. 444.
- [137] ARSOV, L. D.; PLIETH, W.; KOMEHL, G. **J. Solid State Electrochem.**, 2, 1998. 355.

- [138] PAULRAJ, P.; JANAKI, N.; SANDHYA, S.; PANDIAN, K. **Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects**, 377, 2011. 28.
- [139] SUATONI, J. C.; SNYDER, R. E.; CLARK, R. O. **Anal. Chem.**, 33, 1961. 1894.
- [140] MICARONI, L.; DE PAOLI, M. -A. **sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 43, 1996. 79.
- [141] BRÉDAS, J. L. **J. Chem. Phys.**, 82, 1985. 3808.
- [142] PATIL, A. O.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. **Chemical Rev.**, 88, 1988. 183.
- [143] STILWELL, D. E.; PARK, S. M. **J. Electrochem. Soc.**, 135, 1988. 2254.
- [144] OHSAWA, T.; KABATA, T.; KIMURA, O. **Synth. Met.**, 29, 1989. E203.