

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Instituto de Química
Programa de Pós –Graduação em Química

**SÍNTESE, ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO DA
ELETRORREDUÇÃO DO FURFURAL SOBRE PLATINA EM ACETONITRILA**

Alzira Maria Serpa Lucho
Químico Industrial

Tese para obtenção do título de Doutor em Química

Porto Alegre, março de 2003.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Instituto de Química
Programa de Pós –Graduação em Química

SÍNTESE, ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO DA
ELETORREDUÇÃO DO FURFURAL SOBRE PLATINA EM ACETONITRILA

Este trabalho foi realizado por Alzira Maria Serpa Lucho e sob orientação do Professor Doutor Reinaldo Simões Gonçalves e co-orientação da Professora Doutora Denise Schermann Azambuja.

Tese para obtenção do título de Doutor em Química

Porto Alegre, março de 2003.

Ao Hulk, meu verdadeiro amigo, minha paixão, meu motivo de orgulho e tantos momentos alegres.

AGRADECIMENTOS

Ao Professores Doutores Reinaldo Simões Gonçalves e Denise Schermann Azambuja, pela orientação e co-orientação na realização deste trabalho.

Aos Professores Doutores Almir Spinelli, Roni Fábio Dalla Costa e Clarisse Maria Sartori Piatinicki por fazerem parte da banca examinadora.

A Profa. Doutora Gelsa Edith Englert por participar da banca examinadora e pela sua ajuda e contribuição na obtenção e análise das MEVs.

Aos Professores e colegas do Laboratório de Eletroquímica pela amizade e convivência durante o período de realização deste trabalho.

Ao Prof. Doutor César Liberato Petzhold pelo auxílio nas análises e interpretação dos resultados de DSC e GPC.

Ao Prof. Doutor Celso Camilo Moro pelo auxílio nas análises de Espectroscopia no UV-visível.

Ao Prof. Doutor Henry Boudinov, por ter realizado a medida de condutividade do filme.

Ao João Alifantes pela amizade e ajuda na realização das análises e interpretações dos resultados de C^{13} .

Ao Luis Brudna pela amizade e ajuda na parte de informática.

A Samanta Lacerda pelo incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao Jefferson Almeida por sua compreensão, ajuda, carinho, incentivo e por estar em todos os momentos ao meu lado.

A CAPES e a FAPERGS pelo auxílio financeiro.

Trabalhos gerados durante o período de elaboração deste trabalho

1 – Gonçalves R. S., Azambuja D.S., **Lucho A.M.S.**, Reche M. P. and Schmidt A.M., Electrochemical studies of copper, nickel and Cu55/Ni45 alloy in aqueous sodium acetate, *Materials Research*, **4** (2), 97-101, 2001.

2 - Gonçalves R. S., Azambuja D.S., **Lucho A.M.S.**, Electrochemical studies of propargyl alcohol as corrosion inhibitor for nickel, copper and copper/nickel (55/45) alloy, *Corrosion Science*, **44**, 467-79, 2002.

3 – Flávio A. Pavan, **Alzira M. S. Lucho**, Reinaldo S. Gonçalves, Tania M. H. Costa, and Edilson V. Benvenuti, Anilinepropylsilica xerogel used as a selective Cu (II) adsorbent in aqueous solution – Trabalho aceito para publicação no *Journal Colloid Interface Science*.

4 - **Lucho A.M.S.**, Hallal J. J., Gonçalves R. S., Electrochemical evidences of polyfurfural film formation on platinum platinized electrode in acetonitrile - Trabalho aceito para publicação no *Journal of Macromolecular Science. Part A: Pure and Applied Chemistry*

5- Lucho A.M.S., Gonçalves R. S., Some aspects of the electrochemical reduction of furfural (2-furancarboxaldehyde) on platinum electrode in N,N-Dimethylformamide (DMF) – Trabalho submetido no *Analytical Letters*

6- Hallal J. J., **Lucho A.M.S.**, Gonçalves R. S, Electrochemical Polymerization of Furfural on Platinum Electrode in Potassium Biphthalate Aqueous Solutions – Trabalho submetido para o periódico *Synthetic Metals*.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS	IX
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XI

CAPÍTULO I

1 – INTRODUÇÃO	1
-----------------------------	----------

CAPÍTULO II

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Generalidades da eletroquímica orgânica	4
2.2 - Polímeros condutores.....	6
2.3 – Polimerização do pirrol	13
2.4 – Polimerização da anilina	16
2.5 – Polimerização do tiofeno.....	19
2.6 – Eletropolimerização catódica.....	20
2.7 – Comportamento eletroquímica da acetonitrila	22
2.8 – 2- Furfuraldeído.....	25
2.8.1– Propriedades química e física do furfural	25
2.9 – Reações de compostos carbonílicos.....	26
2.10 – Estudos eletroquímicos anteriores do furfural.....	28

CAPÍTULO III

3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – Metodologia	35
3.1.1- Processos de formação do filme polimérico de furfural	35
3.1.1.1 – Voltametria cíclica.....	36
3.1.1.2 – Polimerização galvanostática	36
3.1.1.3 – Polimerização potencioestática	36
3.1.2 – Metodologia adotada para caracterizar o filme.....	36
3.2 – Sistemas eletroquímicos.....	37
3.2.1 – Sistema em meio aquoso	37
3.2.2 – Sistema em acetonitrila com cloreto de tetrametilamônio.....	38
3.2.3 – Sistema em acetonitrila com cloreto de lítio.....	38
3.3 – Célula eletroquímica	38
3.4 – Instrumentos das medidas eletroquímicas.....	39
3.5 – Soluções	39
3.6 – Eletrólitos suportes.....	39
3.7 – Solventes.....	39

CAPÍTULO IV

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Resultados obtidos para o eletrodo de platina brilhante em ácido sulfúrico	
4.1.1- Resultados voltamétricos.....	40
4.1.1.1 – Efeito da adição de furfural	40
4.1.1.2- Efeito da concentração de oxigênio	44
4.1.1.3 – Efeito da natureza do eletrólito suporte.....	45
4.1.2 – Resultados voltamétricos da polimerização	46
4.1.3 – Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	47
4.1.4 – Conclusões parciais.....	49
4.2 – Resultados obtidos para o eletrodo de Pt/Pt m acetonitrila, na presença de cloreto de tetrametilamônio	
4.2.1 – Crescimento do filme polimérico por voltametria cíclica.....	51
4.2.2 – Comprovação eletroquímica da presença do filme.....	54
4.2.3 – Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	55
4.2.4 – Aspectos morfológicos do filme formado.....	58
4.2.5 – Conclusões parciais.....	60
4.3 – Resultados obtidos para o eletrodo de Pt, em acetonitrila na presença de cloreto de lítio.	
4.3.1 – Comportamento eletroquímico da acetonitrila.....	61
4.3.2 – Obtenção do filme polimérico.....	63
4.3.2.1 – Ensaio galvanostáticos.....	63
4.3.2.2 – Ensaio voltamétricos.....	67
4.3.2.3 – Ensaio potencioestáticos.....	68
4.3.3 – Medidas espectrofotométricas.....	71
4.3.4 – Medidas de EIE.....	73
4.3.4.1 – Medidas de EIE para o filme obtido galvanostaticamente.....	74
4.3.4.2 – Medidas de EIE para o filme obtido potencioestaticamente.....	76
4.3.4.3 – Medidas de EIE para o filme obtido por voltametria	78
4.3.5 - Caracterização do filme polimérico por MEV.....	81
4.3.5.1 – Visualização do filme polimérico obtido por voltametria cíclica.....	81
4.3.5.2 – Visualização do filme polimérico obtido por polimerização potencioestática.....	83
4.3.5.3 – Visualização do filme polimérico obtido por polimerização galvanostática.....	84
4.3.6 – Determinação da espessura do filme polimérico.....	86
4.3.7 – Medida de condutividade do filme polimérico.....	88
4.3.8 – Determinação da aderência do filme polimérico.....	90
4.3.9 – Caracterização da estrutura do filme por ¹³ C.....	92
4.3.10 – Espectro de infravermelho.....	96
4.3.11 – Determinação da massa molecular do polímero.....	97

4.3.12 – Medidas de calorimetria diferencial de varredura.....	98
4.3.13 – Conclusões parciais.....	101

CAPÍTULO V

5 – CONCLUSÕES FINAIS	102
-----------------------------	-----

CAPÍTULO VI

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
-------------------------------------	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função de suas propriedades.....	2
Figura 2 - Comparação da condutividade dos polímeros com alguns metais. PA= Poliacetileno, PAni = Polianilina, PP = Poli(pileno) e PPI = Polipirrol.....	13
Figura 3 – Modelo de adsorção dos íons cianetos.....	23
Figura 4 - Modelos de adsorção da CH ₃ CN (a e b), e para CH ₃ CONH ₂ sobre a Pt(111).....	23
Figura 5 - Adsorção de compostos carbonílicos na superfície de cátodos.....	27
Figura 6 - Voltamogramas para o eletrodo de Pt em ácido sulfúrico 0,50 mol L ⁻¹ , v = 0,020 V/s, com concentrações crescentes de furfural.....	41
Figura 7 - Voltamogramas para o eletrodo de Pt em ácido sulfúrico, na presença de 80,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de furfural, em H ₂ SO ₄ 0,50 mol L ⁻¹	42
Figura 8 – Resultados extraídos dos voltamogramas para o eletrodo de platina em ácido sulfúrico, na presença de 80,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de furfural, E _i = 0,1V (ECS) e E _f = 1,3 V (ECS), em diferentes velocidades.....	43
Figura 9 – Resultados extraídos dos voltamogramas para o eletrodo de platina em ácido sulfúrico 0,50 mol L ⁻¹ , na presença de 80,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de furfural, E _i = 0,1V (ECS) e E _f = 1,3 V (ECS), em diferentes velocidades.....	43
Figura 10 - Voltamogramas para o eletrodo de Pt, em ácido sulfúrico, v = 0,020 V/s, na presença de 80,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de furfural, (—) meio aerado e (—) meio desaerado.....	44

- Figura 11 – Voltamogramas para o eletrodo de Pt em diferentes eletrólitos, $v = 0,020\text{V/s}$, na presença de $80,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$**45**
- Figura 12 – Voltamogramas cíclicos sucessivos para o eletrodo de platina em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de furfural de $80,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 0,020\text{V/s}$**46**
- Figura 13 – Diagramas de Nyquist para o eletrodo de platina, em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, num intervalo de frequência de 100 k Hz a 10 m Hz e no potencial de 0,0V (ECS).....**48**
- Figura 14 - Curvas potenciodinâmicas para o eletrodo de Pt/Pt em acetonitrila, na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ CTMA, $v = 0,20\text{V/s}$, (—) na ausência de furfural, (—) na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de furfural e (—) na presença de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de furfural.....**50**
- Figura 15 – Voltamogramas consecutivos para o eletrodo de Pt/Pt em acetonitrila, $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de CTMA, $v = 0,020 \text{ V/s}$, na presença de furfural $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ **52**
- Figura 16 – Curvas potenciodinâmicas para os eletrodos de Pt/Pt, em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,10 \text{ Vs}^{-1}$. (—) eletrodo não modificado e (—) eletrodo modificado por ciclagem, em acetonitrila, na presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $C_f = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, durante 10 ciclos a $v = 0.020\text{V s}^{-1}$**53**
- Figura 17 - Curvas potenciodinâmicas para os eletrodo de Pt/Pt, em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. (—) eletrodo não modificado e (—) eletrodo modificado potenciostaticamente, em acetonitrila, na presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de CTMA, a 0,3V (ECS), $t = 30 \text{ min.}$ e $C_f = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ **54**
- Figura 18 – Curvas potenciodinâmicas para o eletrodo de Pt/Pt, em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. (—) eletrodo não modificado e (—) eletrodo modificado galvanostaticamente, em acetonitrila, na presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de CTMA, $34\mu \text{ A cm}^{-2}$, $t = 2\text{min.}$ e $C_f = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ **55**
- Figura 19 - Diagrama de Nyquist para o eletrodo Pt/Pt em H_2SO_4 , medida em 0,0V. O eletrodo foi modificado por ciclagens consecutivas, na presença de $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de furfural em acetonitrila na presença de CTMA.....**56**
- Figura 20 - Diagrama de Bode para o eletrodo Pt/Pt em H_2SO_4 , medida em 0,0V. O eletrodo foi modificado por ciclagens consecutivas, na presença de $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de furfural em acetonitrila na presença de CTMA.....**57**

Figura 21 – MEV para o eletrodo de Pt/Pt, (A) não modificado, (B) modificado galvanostaticamente na presença de 2% (v/v) de água e (C) eletrodo modificado galvanostaticamente na presença de 0,2% (v/v) de água.....	58
Figura 22 – Voltamogramas para o eletrodo de platina em acetonitrila, em diferentes tempos de adsorção em $-2,0$ V(Ag/AgCl), $v = 0,20$ V / s.....	62
Figura 23 - Voltamogramas para o eletrodo de Pt em acetonitrila, na ausência de água e na presença de diferentes quantidades de água H ₂ O.....	62
Figura 24 – Fotografia do eletrodo de platina, modificado galvanostaticamente, em acetonitrila na presença de LiCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ e de furfural $1,0$ mol L ⁻¹ , com ampliação de 4 vezes.....	64
Figura 25 - Curvas E(I) para o eletrodo de Pt em acetonitrila em condições ambientes, $v = 0,02$ V/s, para os eletrodo: (—) eletrodo de Pt e (—) para o eletrodo de Pt modificado aplicando-se $5\text{mA}/\text{cm}^2$ por 60min.....	65
Figura 26 – Cronoamperogramas para o eletrodo modificado, em acetonitrila sem furfural em $-2,0$ V (Ag/AgCl), durante 300s.....	66
Figura 27- Curvas E(I) para o eletrodo de Pt em acetonitrila em condições ambientes, $v = 0,02$ V/s, para os eletrodo: (—) eletrodo de Pt e (—) para o eletrodo de Pt modificado com o filme obtido por 100 ciclagens consecutivas.....	68
Figura 28– Cronoamperogramas para o eletrodo de Pt em acetonitrila, na presença de LiCl, (—) na ausência de furfural e (—) na presença de $1,0$ mol L ⁻¹ de furfural.....	69
Figura 29 – Curvas E(I) para o eletrodo de Pt em acetonitrila, em condições ambientes, $v = 0,02$ V/s, para os eletrodos: (—) eletrodo de Pt e (—) eletrodo de Pt modificado por aplicação de $-7,0$ V (Ag/AgCl) durante 3600s..	70
Figura 30 – Espectro na região do UV para os padrões e para a amostra contendo furfural.....	71
Figura 31 – Concentração de furfural versus absorvância para padrões e para a amostra (indicada) obtida da solução onde foi realizada a eletrólise do furfural.....	72
Figura 32 – Voltamograma para o eletrodo de platina em ACN, na presença de $0,05$ mol L ⁻¹ de TFBTnBA, modificado galvanostaticamente, $v = 0,020$ V/s.	74

Figura 33 – Diagramas de Nyquist e Bode para o eletrodo de platina modificado, em acetonitrila contendo 0,05 mol L ⁻¹ de TFBTnBA. Os diagramas foram obtidos em diferentes potenciais.....	75
Figura 34 – Diagramas de Nyquist e Bode para o eletrodo de platina, em acetonitrila, contendo TFBTnBA, a medida foi realizada em 0,60 V(Ag/AgCl). Os eletrodos foram modificados galvanostaticamente, aplicando-se 5 mA cm ⁻² , em diferentes tempos.....	76
Figura 35 – Diagramas de Nyquist e Bode para o eletrodo de platina, em acetonitrila, contendo TFBTnBA 0,05 mol L ⁻¹ . Os eletrodos foram modificados potencioestaticamente, em -7,0 (Ag/AgCl), durante 60min., em acetonitrila. Os diagramas foram realizados em diferentes potenciais.....	77
Figura 36 - Diagramas de Nyquist e de Bode para o eletrodo platina modificado, em acetonitrila. Os eletrodos foram modificados potencioestaticamente, em -7,0 V(Ag/AgCl), em diferentes tempos. Os diagramas foram registrados em 0,60 V (Ag/AgCl).....	78
Figura 37 – Diagramas de Nyquist e de Bode para o eletrodos de platina modificados, em acetonitrila, contendo TFBTnBA 0,005 mol L ⁻¹ . Os eletrodos foram modificados através de 100 ciclos consecutivos. Os diagramas foram registrados em diferentes potenciais.....	79
Figura 38– Diagramas Nyquist e Bode para o eletrodos de platina modificados, em acetonitrila, contendo TFBTnBA 0,050 mol L ⁻¹ . Os eletrodos foram modificados através de ciclagens consecutivas, em -6,0 V até -7,0 V (Ag/AgCl).Os diagramas foram registrados em 0,60 V (Ag/AgCl).....	80
Figura 39 - Imagens obtidas por MEV, mostrando a morfologia dos filmes obtidos por voltametria cíclica. (A) obtido por 10 ciclos consecutivos e (B) obtido por 100 ciclos consecutivos.....	82
Figura 40 – MEV do eletrodo de platina, modificado em acetonitrila, através de 100 ciclos consecutivos, na presença de furfural 1,0 mol L ⁻¹ , entre -7,0 V e -6,0 V (Ag/AgCl) e v = 0,020 V s ⁻¹	82
Figura 41 - Imagem obtida por MEV do filme obtido por eletropolimerização potencioestática, aplicando-se -7,0 V(Ag/AgCl), por 3600s, na presença de 1,0 mol/l de furfural em acetonitrila.....	83
Figura 42 - MEV do eletrodo de Pt com aumento de 75x, polimerizado galvanostaticamente, em acetonitrila, na presença de 5x10 ⁻⁴ mol/l de LiCl, 1,0 mol/L de furfural, j = 5mA/cm ² , t = 500 s.....	84

Figura 43 – MEV para o eletrodo de platina, modificado galvanostaticamente, em acetonitrila, na presença de 5×10^{-4} mol/L de LiCl, 1,0 mol/l de furfural, $j = 5$ mA/cm ² , em diferentes tempos: (A) $t = 50$ s e (B) $t = 500$ s.....	85
Figura 44 – MEV do eletrodo de platina modificado, galvanostaticamente, em acetonitrila, na presença de 5×10^{-4} mol/L de LiCl, 1,0 mol/l de furfural, $j = 5$ mA/cm ² e durante 60 min.....	86
Figura 45 – Imagem obtida por MEV, para o eletrodo polimerizado galvanostaticamente, 5 mA/cm ² , durante 2000s.....	86
Figura 46 - MEV do eletrodo de platina, modificado com o filme polimérico, recoberto com resina.....	87
Figura 47 – Fotografia do filme polimérico obtido após dissolução e recristalização.....	88
Figura 48 – Placa de platina, recoberta com o filme de polifurfural, obtido galvanostaticamente. (1) Placa de Pt recoberto com o filme, antes do teste de aderência, (2) Placa recoberta com o filme, marcada para o teste de aderência e (3) placa de Pt após o teste de aderência.....	92
Figura 49– Espectro de ¹³ C obtido para amostra do polímero dissolvido em água.....	93
Figura 50 – Estrutura atribuída ao polímero, segundo a análise de ¹³ C.....	94
Figura 51 – Mecanismos propostos para a formação do filme polimérico.....	95
Figura 52 – Espectro de infravermelho obtido para o polímero de polifurfural em acetonitrila, em condições galvanostáticas.....	96
Figura 53 - Cromatografia de permeação em gel do polímero dissolvido em THF. Amostra obtida por crescimento galvanostático, $i = 5$ mA/cm ² , durante uma hora.....	97
Figura 54(A) – Termograma para o 1 ^o aquecimento do polímero, obtido galvanostaticamente.....	99
Figura 54(B) – Termograma para o 2 ^o aquecimento do polímero, obtido galvanostaticamente em acetonitrila.....	99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de cargas e grau de recobrimento, obtidos dos cronoamperogramas obtidos em $-2,0$ V (Ag/AgCl), durante 5 min. Para o eletrodo de platina modificado galvanostaticamente, $j = 5$ mA cm ⁻² , $C_f = 1,0$ mol L ⁻¹ , em diferentes tempos de polimerização ($t_{polim.}$).....	67
Tabela 2 – Valores de espessura dos filmes poliméricos, obtidos em diferentes condições.....	88
Tabela 3 – Destacamento na área quadriculada (ABNT).....	91
Tabela 4 – Dados obtidos através do cromatograma e da reta de calibração.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS

PPI – Polipirrol
PAC – Poliacetileno
PANI – Polianilina
PT – Politiofeno
j – Densidade de corrente
 j_p – Densidade de corrente de pico
 E_p – Potencial de pico
 C_f – Concentração de furfural
 R_p – Resistência de polarização
 t_{ads} - Tempo de adsorção
Pt/Pt – Platina platinizada
ECS – Eletrodo de calomelano saturado
CTMA – Cloreto de tetrametilamônio
TFBTnBA – Tetrafluorborato de tetra n-butilamônio
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
E(I) – Curva potencial versus corrente
THF – Tetrahidrofunano
ABNT – Associação brasileira de normas técnicas
ACN - Acetonitrila
DSC – Calorimetria de varredura diferencial
GPC – Cromatografia de permeação em gel

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo sistemático para obter um filme polimérico a partir da eletrooxidação e eletrorredução do furfural.

O filme foi crescido sobre a superfície do eletrodo usando-se três técnicas eletroquímicas: voltametria cíclica (VC); a cronoamperometria e a cronopotenciometria. Estas técnicas foram usadas em ambos os processos.

Inicialmente foi testada a eletrooxidação e polimerização do furfural sobre o eletrodo de platina brilhante em solução aquosa de ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. A influência de algumas variáveis como a concentração de furfural e o tempo de polarização foram estudadas. Os resultados confirmam a formação de um filme fino sobre a superfície do eletrodo, entretanto com uma aderência ruim. Este efeito foi atribuído à solubilidade do filme em meio aquoso. Devido a isto, realizou-se experimentos em meio não aquoso, usando acetonitrila como solvente. O eletrodo de trabalho usado neste caso foi a platina platinizada, este foi usado com o objetivo de se aumentar a superfície ativa do eletrodo e o eletrólito suporte usado foi o cloreto de tetrametilamônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Neste caso a polarização anódica foi realizada pelas três técnicas com objetivo de melhorar a aderência do filme sobre a superfície do eletrodo. Entretanto a qualidade do filme diminui com o aumento da concentração de água presente no meio.

Uma nova estratégia foi adotada, entretanto, envolvendo a formação de um filme por eletrorredução do furfural, sobre a superfície do eletrodo de platina, em acetonitrila e cloreto de lítio como eletrólito suporte. Os resultados confirmam um filme polimérico poroso e espesso, sobre a superfície do eletrodo usando as técnicas eletroquímicas. A aderência deste filme foi melhor se comparada com a do filme obtido anteriormente. O filme foi caracterizado por medidas eletroquímicas, por Ressonância Magnética Nuclear, por espectroscopia de Ultra-violeta, por espectroscopia de Infra-vermelho, Cromatografia de permeação em gel e, por DSC. Os dados obtidos permitiram estabelecer uma proposta de mecanismo que inclui a presença da acetonitrila na formação do filme polimérico obtido sobre a superfície do eletrodo de platina.

ABSTRACT

The present work presents a systematic study in order to obtain a polymeric film from electrooxidation and electroreduction of furfural.

The film grew on the electrode surface by using three electrochemical methods: cyclic voltammetry (VC); chronoamperometry and chronopotentiometry. All these techniques were used for both processes.

Initially was tested the electrooxidation and polymerization of furfural on bright platinum electrode in aqueous sulfuric acid 0.50 molL^{-1} solutions. The influence of some critical variables such as furfural concentration and polarization times were studied. The results confirm a thin polymeric film formation on the electrode surface, however with a poor adherence. This last effect was attributed to the solubility of the film in aqueous medium. Therefore, new experiments were planned in non-aqueous medium using acetonitrile as solvent. The working electrode was platinized in order to increase its active surface and, a new supporting electrolyte such Tetramethyl ammonium chloride was necessary. In this case the anodic polymerization of furfural occurs by all electrochemical methods with an improvement of the adherence of the film on the electrode surface. However, the amount of water dissolved in the medium decreases the quality of the film as water concentration increases.

A new strategy was adopted, however, involving the polymeric film formation by electroreduction of furfural on the platinum electrode in acetonitrile and, Litium chloride as supporting electrolyte. The results confirm a porous and thicker polymeric film on the electrode surface by using all the electrochemical techniques mentioned before. The adherence of these films were better than that obtained before. This film was characterized by electrochemical techniques, by NMR, by UV spectroscopy, by IR spectroscopy, by GPC and, by DSC. The data obtained allow to propose a mechanism including the presence of acetonitrile on the polymeric film formed on the platinum electrode surface.

CAPÍTULO – I

1 - INTRODUÇÃO

A modificação da superfície de eletrodos por meio de camadas de polímeros condutores constitui uma área de grande interesse nestes últimos anos. Os polímeros condutores apresentam um potencial tecnológico muito amplo, e as pesquisas que começaram com o poliacetileno no início da década de 70, hoje se estendem a muitos outros compostos. Tais materiais, enquanto polímeros orgânicos, podem apresentar uma variação em suas propriedades desde semicondutores até um comportamento próximo ao metálico. As pesquisas sobre polímeros condutores, do ponto de vista eletroquímico, podem ser divididas em três grandes áreas: síntese eletroquímica de polímeros, eletroquímica desses materiais e a eletroquímica dos eletrodos modificados por filmes poliméricos.^(1,2)

Alguns autores acreditam que além da condutividade elétrica existem várias outras propriedades, as quais viabilizam um vasto campo de aplicações para estes materiais.⁽³⁾ Apesar destas propriedades ainda não terem atingido os melhores níveis possíveis, considera-se que as propriedades específicas desses polímeros são bastante promissoras e potencializam várias aplicações tecnológicas como: eletrodos para baterias recarregáveis, diodos emissores de luz, capacitores, proteção contra corrosão de metais, recobrimento condutor e dispositivos eletroquímicos.⁽⁴⁻⁶⁾ A figura 1 ilustra outras propostas para os polímeros condutores, em função das suas propriedades.⁽⁷⁾

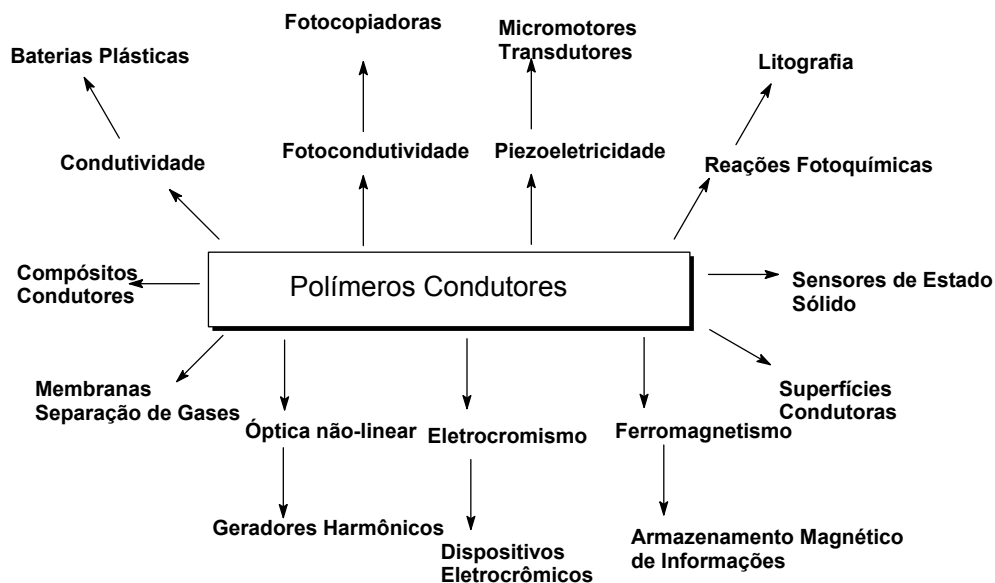


Figura1 – Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função de suas propriedades.

As propriedades destes polímeros são fortemente dependentes de sua microestrutura e morfologia, as quais estão relacionadas à presença de defeitos, reticulações, entre outros fatores, sendo determinadas pelo método de síntese, contra-íons presentes e outras variáveis difíceis de serem controladas simultaneamente. Um dos maiores desafios para melhor garantir a performance destes materiais consiste, por conseguinte, na busca de polímeros com maior homogeneidade, estabilidade, baixa concentração de defeitos, maior organização entre as cadeias, reprodutibilidade e que permitam controlar a condutividade.⁽⁷⁾

Na última década, polímeros eletrocondutores derivados de monômeros heterocíclicos, tais como tiofeno e pirrol, despertaram grande interesse por causa de suas altas condutividade no estado dopado e, grande estabilidade ao ar⁽⁸⁾. No entanto, nenhum trabalho foi encontrado na literatura, relacionado com a síntese e caracterização das propriedades eletrocondutoras e estruturais do filme de polifurfural, obtido por um processo eletroquímico. Tendo em vista que o furfural

pode ser produzido em grande escala a partir de produtos e resíduos agrícolas⁽⁹⁾ e, portanto, da biomassa é evidente o interesse econômico em se explorar as potencialidades deste composto.

O presente trabalho apresenta um estudo envolvendo o processo de transferência de carga entre o eletrodo de platina e o furfural com formação de um filme polimérico. Foram testados os meios: aquoso utilizando o ácido sulfúrico como eletrólito suporte e, não aquoso (acetonitrila) com cloreto de tetrametilamônio e cloreto de lítio. Realizou-se ensaios envolvendo a eletrooxidação e eletroredução do furfural. O filme resultante da eletrorredução do furfural sobre a platina em acetonitrila foi analisado e caracterizado.

CAPÍTULO – II

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Generalidades da eletroquímica orgânica

A eletrossíntese permite efetuar por eletrólise a preparação de numerosos produtos orgânicos:

- no ânodo ocorre a transformação de uma substância por oxidação.
- e no cátodo a transformação de uma substância por redução.

O campo da eletroquímica orgânica é extremamente vasto. Em princípio, todos os produtos suscetíveis de fixar ou ceder elétrons podem ser submetidos a um tratamento eletroquímico. Em outras palavras, todas as reações de oxidação ou redução dos compostos orgânicos são, a priori, realizáveis por via eletroquímica.

A cinética de uma reação eletroquímica depende do potencial no qual se efetua a transferência de elétrons, e seu controle é equivalente ao controle da temperatura em uma reação convencional.⁽¹⁰⁾

O método eletroquímico é bastante seletivo, ou seja, a escolha rigorosa do potencial de trabalho permite que se interrompa a eletrólise no estado de oxidação ou de redução desejado. É ainda possível preparar compostos extremamente difíceis, impossíveis de serem obtidos por outras vias.

A eletrólise com potencial controlado é seletiva com relação às reações redox que ocorrem sobre a superfície do eletrodo, quando realizada em meio aquoso ou prótico.

A reação eletroquímica que se efetua na superfície do eletrodo pode conduzir a uma estereoseletividade eventualmente, diferente daquela observada em fase homogênea. A eletrólise é a técnica melhor adaptada para a geração de espécies muito reativas tais como radicais neutros, ou carregados, carbânions e carbocátions.

Como a transferência de elétrons se efetua na interface eletrodo solução, a eletroquímica orgânica é um método de superfície, ou seja, é bidimensional, contrariamente às reações químicas em fase homogênea que ocorrem em um espaço à três dimensões. No entanto, este inconveniente pode ser superado pela utilização de eletrodos porosos, que possuem áreas superficiais bem mais elevadas que os eletrodos planos.⁽¹⁰⁾

Os processos eletroquímicos de óxido-redução que ocorrem sobre a superfície do eletrodo envolvendo a interação com moléculas orgânicas neutras, passam por uma etapa de adsorção.⁽¹¹⁾ A compreensão desta etapa se constitui no passo principal para a determinação dos mecanismos envolvidos nas reações eletroquímicas. A redução eletroquímica de compostos carbonílicos, aldeídos e cetonas ocorre preferencialmente através da adsorção da molécula através do grupo carbonílico. Este fato determina a natureza da redução eletroquímica de aldeídos e cetonas.⁽¹²⁾

Em meio aquoso ou hidroorgânico os limites do domínio de potencial nos quais uma eletrossíntese é realizável, são impostos pela redução ou oxidação da água. Os potenciais onde as reações mais importantes ocorrem dependem das sobretensões de desprendimento de H₂ ou de O₂ sobre o eletrodo.

A sobretensão de formação de H₂ é fraca sobre metais como platina e paládio, tornando-os difíceis de serem operados a potenciais inferiores a -0,4 V (ECS). Por outro lado a sobretensão é alta para o chumbo, zinco ou mercúrio, podendo-se efetuar a redução até -1,0 V (ECS) a pH igual a zero, e a -1,5 V (ECS) em pH 4 ou 5.

Do lado anódico, se o ânion do sal é dificilmente oxidado (um perclorato, por exemplo), o limite de potenciais acessíveis depende do potencial de oxidação da H₂O. A sobretensão não é muito elevada sobre metais como ferro ou níquel, mas é mais alta sobre platina, ou mesmo o grafite. Ou seja, pode-se, em meio aquoso, efetuar oxidações até +1,5 V (ECS).

O intervalo de potenciais acessíveis depende do substrato utilizado e dos solventes, e está limitado a uma faixa de ± 3 V (ECS). Do ponto de vista

energético isto corresponde a uma barreira de 300 kJ. Em função disso o número de interações realizadas é ainda limitada, ou seja, certos compostos não são eletroativos e não podem ser submetidos a um tratamento eletroquímico.⁽¹²⁾ O intervalo de potencial também depende da natureza do eletrólito suporte e da temperatura.

Em meio não aquoso os limites do domínio acessível dependem essencialmente da natureza do eletrólito suporte. Os eletrodos mais utilizáveis são:

- como cátodo: Hg, Pb, Zn, grafite e eventualmente Pt;
- como ânodo: Pt, Au, grafite, Pb e óxido Pb.

A adsorção da espécie eletroativa ou de seus produtos de transformação sobre o eletrodo pode provocar a inibição das reações eletroquímicas. A ocorrência dos fenômenos de adsorção geralmente dificulta o estudo e a aplicação de eletrossíntese orgânica, em alguns casos e em outros ela pode ser benéfica.

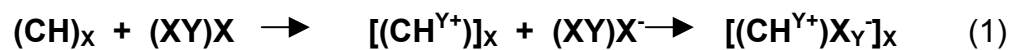
As espécies formadas durante a adsorção podem ter a sua origem em processos sem transferência de carga ou com transferência de carga.⁽¹³⁾

A escolha do solvente deve obrigatoriamente basear-se no aspecto de solubilização do eletrólito suporte. A necessidade de se dispor de um meio condutor obriga o método clássico de eletrólise a usar um eletrólito suporte (não eletroativo); o solvente deve dissolvê-lo a uma concentração mínima de 0,1 mol/litro. Além das misturas hidroorgânicas, os solventes mais utilizados são: acetonitrila, N-N dimetiformamida, e o dimetilsulfóxido, que são apolares apróticos. O intervalo de potenciais acessíveis nestes solventes depende sobretudo da natureza do eletrólito suporte. O solvente pode intervir, ao nível de mecanismo global, pelo seu caráter prótico e pelas suas propriedade nucleófilas.

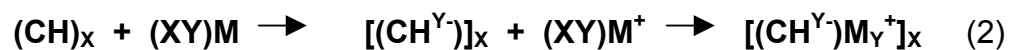
2.2 – Polímeros condutores

Inicialmente os polímeros foram utilizados como isolantes elétricos⁽¹⁴⁾ até que, em 1977, Shirakawa e cols.⁽¹⁵⁾ verificaram que o tratamento do poli(acetileno) com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza. Este fato despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa criando a área de polímeros intrinsecamente condutores (PIC). Esses polímeros possuem uma sequência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolante a condutores através de um processo de óxido-redução.

O poliacetileno na presença de um agente oxidante ($X = \text{Br}, \text{I} \dots$), forma um complexo positivamente carregado⁽¹⁶⁾ acompanhado pela redução de X . Isso leva à reação descrita na Equação 1, que representa a inserção do contra-íon (X^-) na matriz polimérica para o balanço de cargas. Nesse caso, o contra-íon inserido é chamado de contra-ânion dopante.



No caso de se colocar o PAC em presença de um agente redutor ($M = \text{Na}, \text{Li}$) a formação de um complexo polimérico negativamente carregado, acompanhado pela oxidação de M , o que leva a inserção do contra-íon (M^+) na matriz polimérica, que no caso é chamado de contra-cátion dopante. A reação global é representada na equação 2.



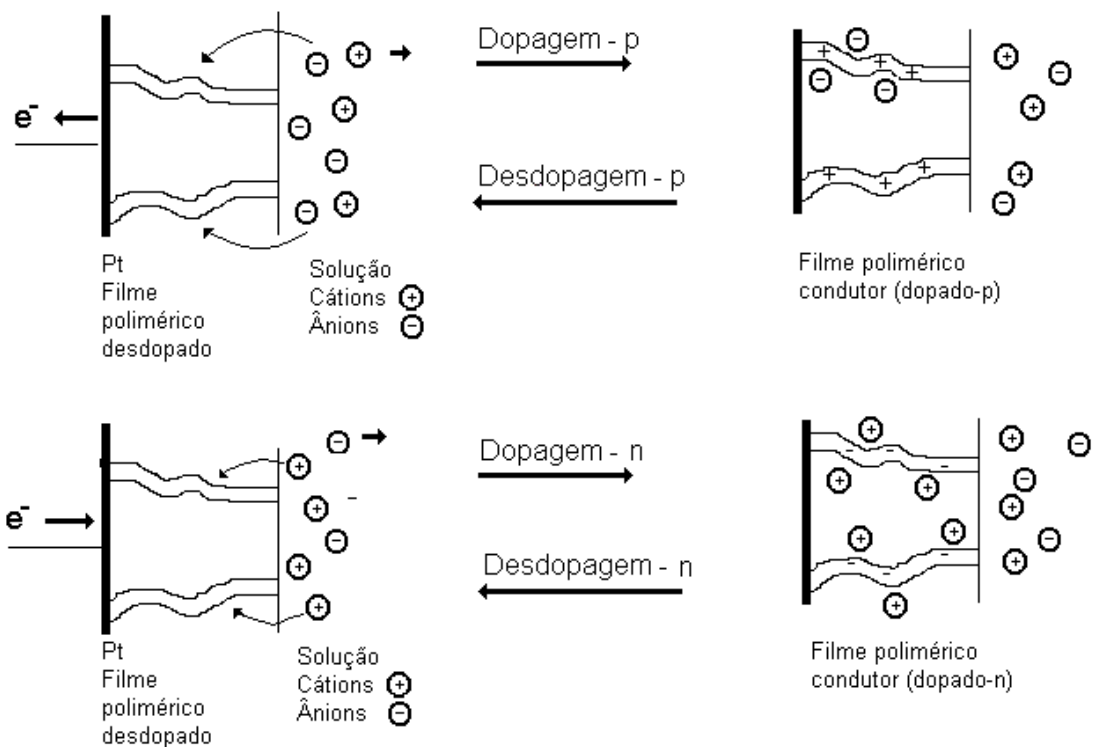
A descoberta de que polímeros condutores poderiam também ser dopados através de processo eletroquímico ocorreu logo após a descoberta de Chiang e colaboradores. Esta propriedade foi observada em diferentes polímeros como no PAC, poliparafenileno (PPF)⁽¹⁷⁾ e polipirrol (PPI).⁽¹⁸⁾ Estes estudos desencadearam

outras investigações e atualmente diversos outros polímeros condutores, tais como polianilina, poli-3-metiltofeno, poli-4-vinil-piridina têm sido estudados. O processo de dopagem eletroquímica envolve a oxi-redução do sistema de elétrons π da cadeia polimérica, passando-se de um estado isolante para um estado condutor. No caso deste processo ser reversível, o ciclo eletroquímico (condutor-isolante) pode ser seguidamente repetido. Essa reversibilidade é a chave da potencial aplicabilidade dos polímeros condutores em muitas inovações tecnológicas e os fenômenos de transporte que ocorrem durante estes processos ainda são motivo de muitas investigações, uma vez que até hoje ainda não são perfeitamente estabelecidos.⁽¹⁸⁻²⁰⁾ O que se pode verificar com relação a essa classe de polímeros, sejam sistemas conjugados como o PAC ou heterocíclicos como o PPI, é que se trata de materiais insaturados com sistemas de duplas ligações ($-C=C-$) cujos elétrons π podem ser facilmente removidos ou inseridos.

Uma particularidade do processo eletroquímico na síntese destes materiais é que tanto a polimerização como a dopagem podem ser realizadas em uma única etapa.

A oxidação de um polímero condutor, na presença de um eletrólito, envolve simultaneamente, a formação de um cátion e a inserção de um ânion do eletrólito, de forma que a eletroneutralidade é mantida. Ambos movem-se em um campo elétrico ou através de um gradiente de concentração no filme polimérico. A cinética do processo de oxidação ou do processo de redução, quando a carga é removida do polímero condutor, são controlados pela difusão de espécies lentas dentro e fora da fase polimérica. O transporte iônico pode ser muito mais lento que o transporte eletrônico, o que vem a ser uma limitação para certas aplicações.

Devido às reações redox, a cadeia polimérica é carregada negativamente, no caso da redução, e positivamente, no caso da oxidação. O mecanismo de dopagem eletroquímica (dopagem p e dopagem n) em um filme de polímero condutor é descrito na figura 1.⁽²¹⁾



Esquema 1 – Representação esquemática dos processos de carga e descarga em eletrodos constituídos de polímeros condutores dopados tipo p e dopados tipo n.

A dopagem, p ocorre através da retirada de elétrons da cadeia polimérica, em um circuito externo, e da incorporação do ânion da solução do filme polimérico, para contrabalançar cargas eletrônicas positivas. O mecanismo de dopagem eletroquímica do tipo n ocorre de maneira inversa: os elétrons são transportados para dentro da cadeia polimérica através de um circuito externo e a inserção do cátion no filme ocorre de forma a manter a carga geral neutralizada. Muitos polímeros condutores podem ter dopagem do tipo p e desdopados, no entanto, apenas, um número limitado de polímeros condutores podem ser dopados reversivelmente tipo n, pois necessitam de eletrólitos não aquosos catodicamente estáveis, devido à utilização de potenciais altamente catódicos, além de atmosfera inerte.

A dopagem eletroquímica, além de ser uma técnica alternativa de dopagem, é a base de baterias elétricas de armazenamento. O polímero pode ser utilizado como cátodo, anodo ou ambos, em uma solução com os íons dopantes necessários. Quando estes íons adequados estão disponíveis na solução eletrolítica o anodo torna-se dopado por ânions e é convertido em um polímero tipo positivo (parcialmente oxidado). Em um estudo comparativo do método de dopagem de poli(acetileno), foi verificado que a dopagem eletroquímica resulta numa distribuição mais homogênea dos íons dopantes, além de maior condutividade em relação à dopagem química.⁽²²⁾

Uma das principais propriedades dos polímeros condutores, a condutividade, pode ser resultado de uma mistura de processos de condução iônica e eletrônica e o valor apresentado geralmente é resultante destas condutividades. Foram propostos métodos,^(23,24) para a determinação de condutividade iônica e eletrônica separadamente. A condução iônica se dá através do transporte de massa (íons) na interface polímero/eletrólito e a condução eletrônica ocorre pelo movimento dos transportadores de carga, elétrons ou buracos em ambas interfaces substrato/polímero e polímero/eletrólito ou ainda no filme polimérico.

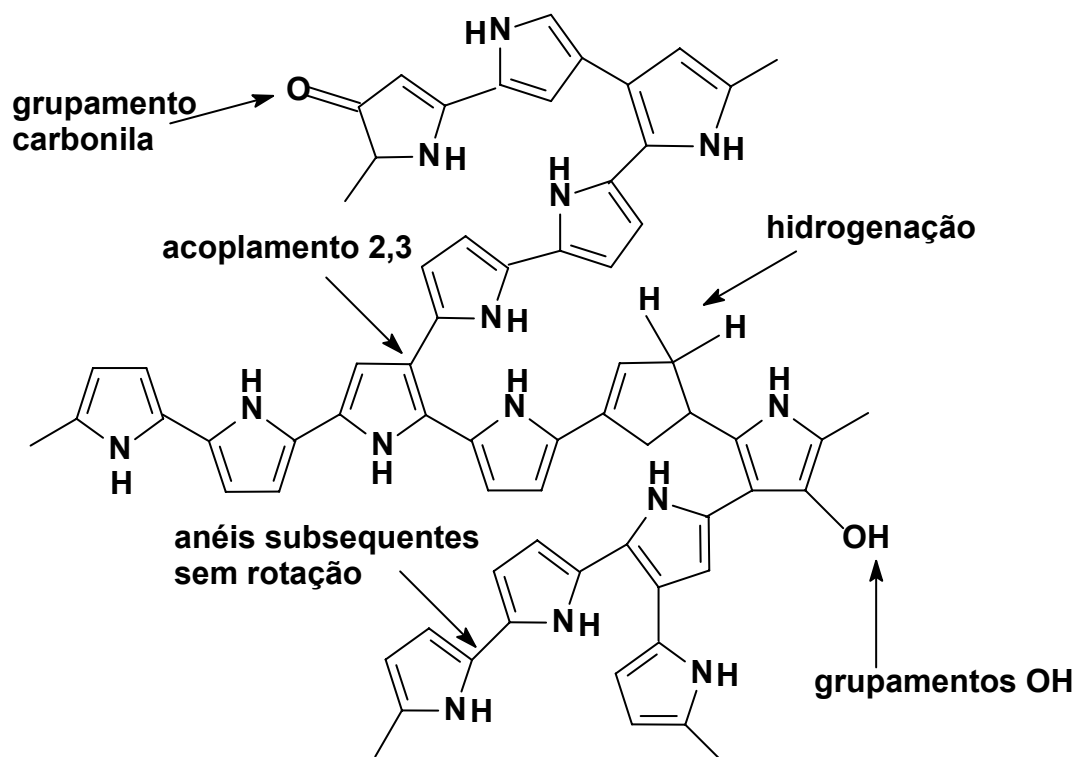
Em uma célula eletroquímica convencional o movimento de espécies como cátions, ânions ou outras espécies ocorre por difusão, convecção ou por migração. A difusão é devida a um gradiente de concentração e a migração a efeitos de um campo elétrico, assim, enquanto a difusão ocorre para todas as espécies, a migração afeta somente espécies carregadas, devido à existência de dipolos permanentes ou dipolos induzidos. Nas vizinhanças do eletrodo, a espécie eletroativa é, em geral, transportada por ambos processos. O fluxo destas espécies em direção ao eletrodo controla a velocidade da reação e portanto, origina a corrente faradaica (I_f) através do circuito externo. Esta corrente pode então ser separada em corrente difusional (I_d) e corrente migracional (I_m). É fácil imaginar que (I_d) e (I_m) podem estar ao mesmo tempo em direções opostas ou na mesma direção. Isto dependerá da direção do campo elétrico e da carga da

espécie eletroativa.⁽²⁵⁾ Para um eletrodo imerso em uma solução eletrolítica, o fluxo de massa na solução, sob influência de um campo elétrico (E), pode ser derivado da primeira Lei de Fick:

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) - z_i c_i \mu_i \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) \quad (3)$$

Na equação 3, J_i é o fluxo das espécies de concentração c_i e carga z_i na direção x e $\frac{\partial c_i}{\partial x}$ é o gradiente de concentração, μ_i é a mobilidade da espécie. D_i é um fator de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente de concentração, conhecido como coeficiente de difusão.⁽²⁶⁾

A interpretação dos fenômenos de transporte de massa em eletrodos modificados com a deposição de filme finos de polímeros eletroativos requer algumas considerações específicas, pois envolve os fenômenos que ocorrem tanto no polímero e na solução eletrolítica quanto nas interfaces. Tais processos não possuem uma modelagem ou um tratamento genérico. O termo coeficiente de difusão pode ser compreendido como um processo que envolve a migração e a difusão ao mesmo tempo, por se tratarem de fenômenos interfaciais no caso de um sistema polímero condutor/solução. Os efeitos de migração podem ser ainda desconsiderados quando há excesso do eletrólito na solução, ou quando utiliza-se sistemas de diferentes condições de fronteira ou interfaces.⁽²⁷⁾



Esquema 2 - Ilustração dos possíveis defeitos apresentados pelo pirrol.

Ao contrário do que ocorre com o PPI, a condutividade do poli(tiofeno) aumenta quando temos grupos metila nas posições 3 e/ou 4 do anel. Aparentemente, há um equilíbrio entre efeitos estéricos e eletrônicos que pode causar um aumento ou diminuição de condutividade. Se, por um lado, os grupos alquila aumentam a densidade eletrônica do anel em relação ao hidrogênio favorecendo a condutividade, por outro lado, dificultam a planaridade das cadeias, o que é desfavorável à condutividade.

A condutividade dos polímeros é variável de acordo com as condições em que estes são preparados. A figura 2 mostra uma comparação desta propriedade, para diferentes polímeros com a condutividade de outros materiais. ⁽⁷⁾

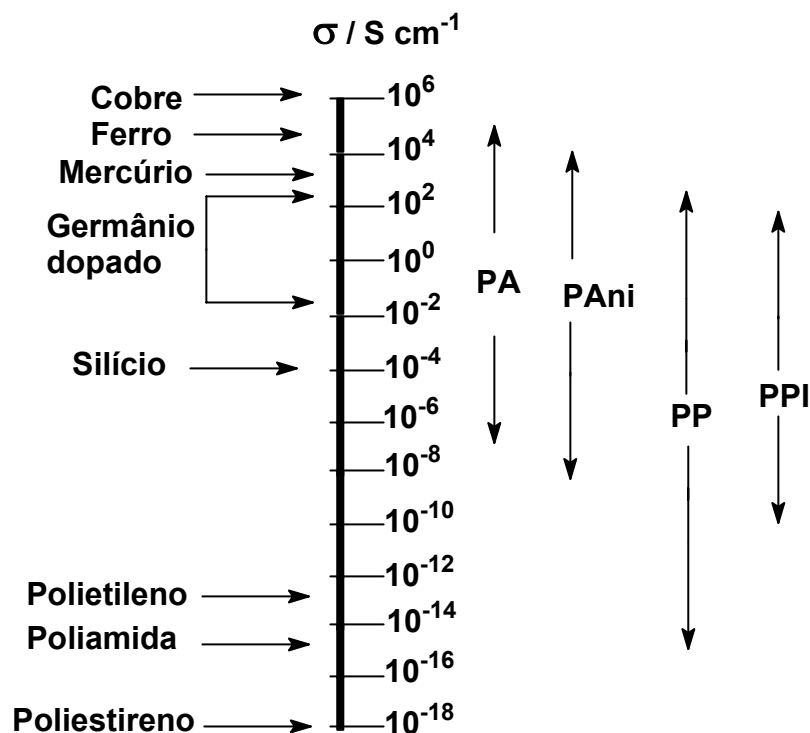


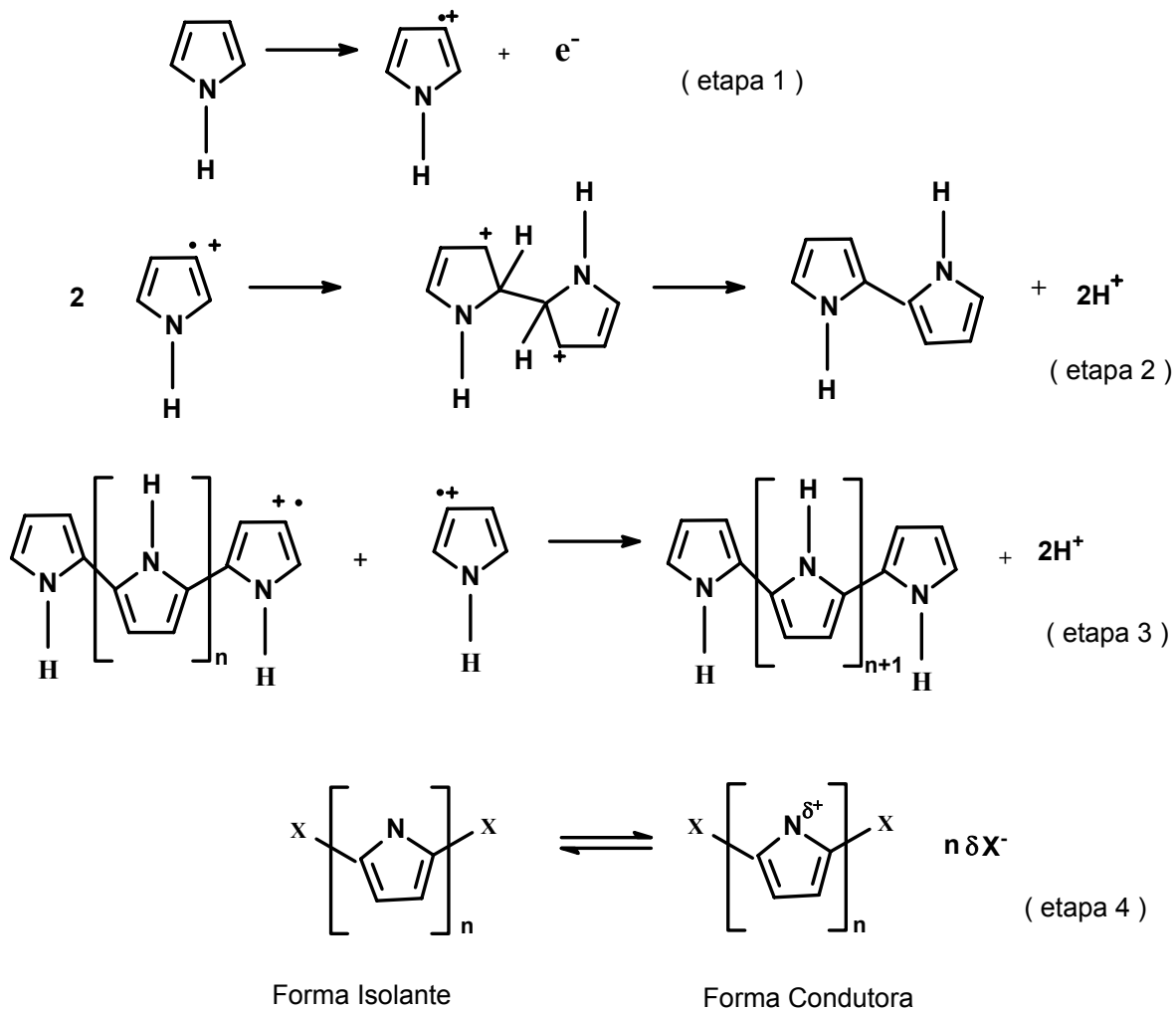
Figura 2 – Comparação da condutividade dos polímeros com alguns metais. PA = Poliacetileno, PAni = Polianilina, PP = Poli(pileno) e PPI = Polipirrol.⁽⁷⁾

Não só a condutividade do polímero, mas outras propriedades físicas, químicas e morfológicas são determinadas pelas condições de polimerização. As características de um filme polimérico são também função da estrutura do monômero, eletrólito, solvente, pH, método eletroquímico e tempo de eletropolimerização.^(27 - 33)

2.3 – Polimerização do pirrol (PPI)

O PPI é um dos mais importantes da família dos polímeros condutores por duas razões: é termicamente estável e pode ser facilmente dopado sem utilização de compostos altamente tóxicos⁽²⁰⁾. A polimerização do PPI se inicia através da oxidação de um monômero de pirrol, o que leva à formação de um intermediário cátion-radical pirrol conforme a etapa 1 do esquema 3. Na seqüência há o

acoplamento de dois cátions-radicais, e através de uma transferência de carga, ocorre a eliminação de 2 prótons com a formação de um dímero neutro, mostrado na etapa 2. O dímero se oxida mais facilmente que o monômero e assim é imediatamente convertido a um novo cátion-radical. Dessa forma, sucessivamente, vão sendo formadas cadeias de oligômeros que por sua vez levam à formação do polipirrol que apresenta principalmente acoplamentos nas posições 2,5 (etapa 3), havendo contudo, a possibilidade da formação de defeitos, com ligações nas posições 1,5. O processo de dopagem ocorre com a oxidação da cadeia polimérica, o que leva à formação de um policátion carregado que é balanceado pela entrada de um contra ânion dopante (X^-), $\delta = 0,25$ a $0,3$ (etapa 4). No caso do PPI, a forma oxidada é condutora, enquanto a forma reduzida é isolante.

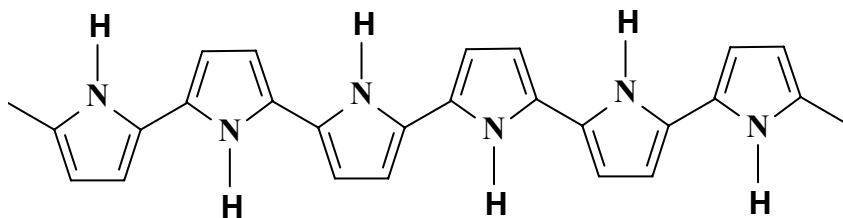


Apesar da dopagem nos polímeros condutores receber a mesma nomenclatura dos semicondutores inorgânicos, seu mecanismo ocorre de forma diferenciada. O modelo clássico, de bandas empregados para explicar a condução nos semicondutores, também é utilizada para descrever a condução nos polímeros, contudo, a perturbação estrutural que ocorre no processo de dopagem em cada caso é completamente diferente. Nos semicondutores inorgânicos, a dopagem envolve a inserção de impurezas na rede cristalina, o que introduz níveis eletrônicos permitidos no gap de energia existente entre a banda de valência (BV)

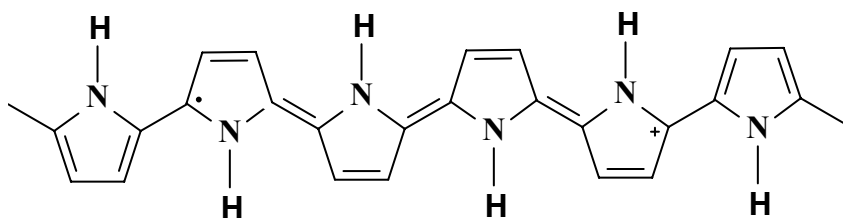
e a banda de condução (BC) ou próximo à BC, dependendo da natureza das impurezas ser respectivamente, receptora ou doadora de elétrons.

No caso dos polímeros dopantes não passam a fazer parte de estrutura, mas são inseridos entre as cadeias poliméricas, podendo ser removidos através da aplicação de um potencial elétrico; e este é o motivo da dopagem em polímeros pode ser um processo reversível. Um mecanismo geral, que descreva a dopagem em polímeros ainda não foi estabelecida, pois um mecanismo descrito para um tipo de polímeros não funciona para os demais.⁽²⁰⁾

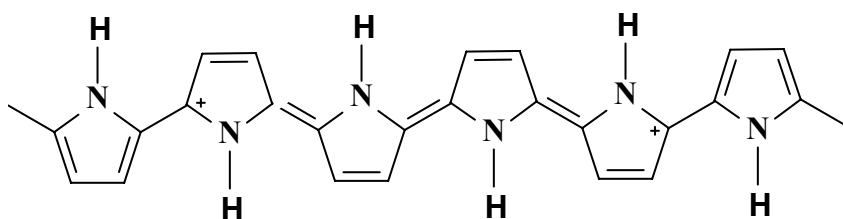
No caso do PPI, o gap de energia (E_g) entre as BV e BC em seu estado reduzido é de 3,2 eV (esquema 4), o que faz com que ele apresente uma condutividade eletrônica muito baixa. Com a oxidação da cadeia polimérica, ocorre inicialmente a formação de um cátion radical o que leva à uma distorção na rede polimérica devida à uma relaxação da geometria da rede aromática pela formação das estruturas quinóides que se estendem por quatro anéis pirrólicos (esquema 5). Este cátion-radical é chamado de polaron. Os níveis polarônicos gerados encontram-se semi-preenchidos e apresentam-se a cerca de 0,5 eV das bandas de condução e valência. Com a perda de mais elétrons, formam-se dicátions (esquema 6), com duas cargas positivas localizadas na mesma região inicialmente distorcida. A formação do bipolaron é energeticamente favorecida, pois leva à uma maior relaxação da rede cuja distorção encontra-se agora, altamente localizada sobre os quatro anéis pirrólicos. Os níveis bipolarônicos encontram-se vazios mas em altos níveis de dopagem, estes níveis podem se sobrepor, formando bandas bipolarônicas. Em determinados polímeros, que possuam baixos valores de E_g , como é o caso do politiofeno, as bandas bipolarônicas podem chegar a sobrepor as bandas de condução e valência e, nesse caso, temos uma situação semelhante à condução em metais.⁽¹⁶⁾



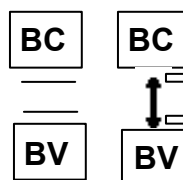
Esquema 4 – PPI no estado reduzido



Esquema 5 - Polaron

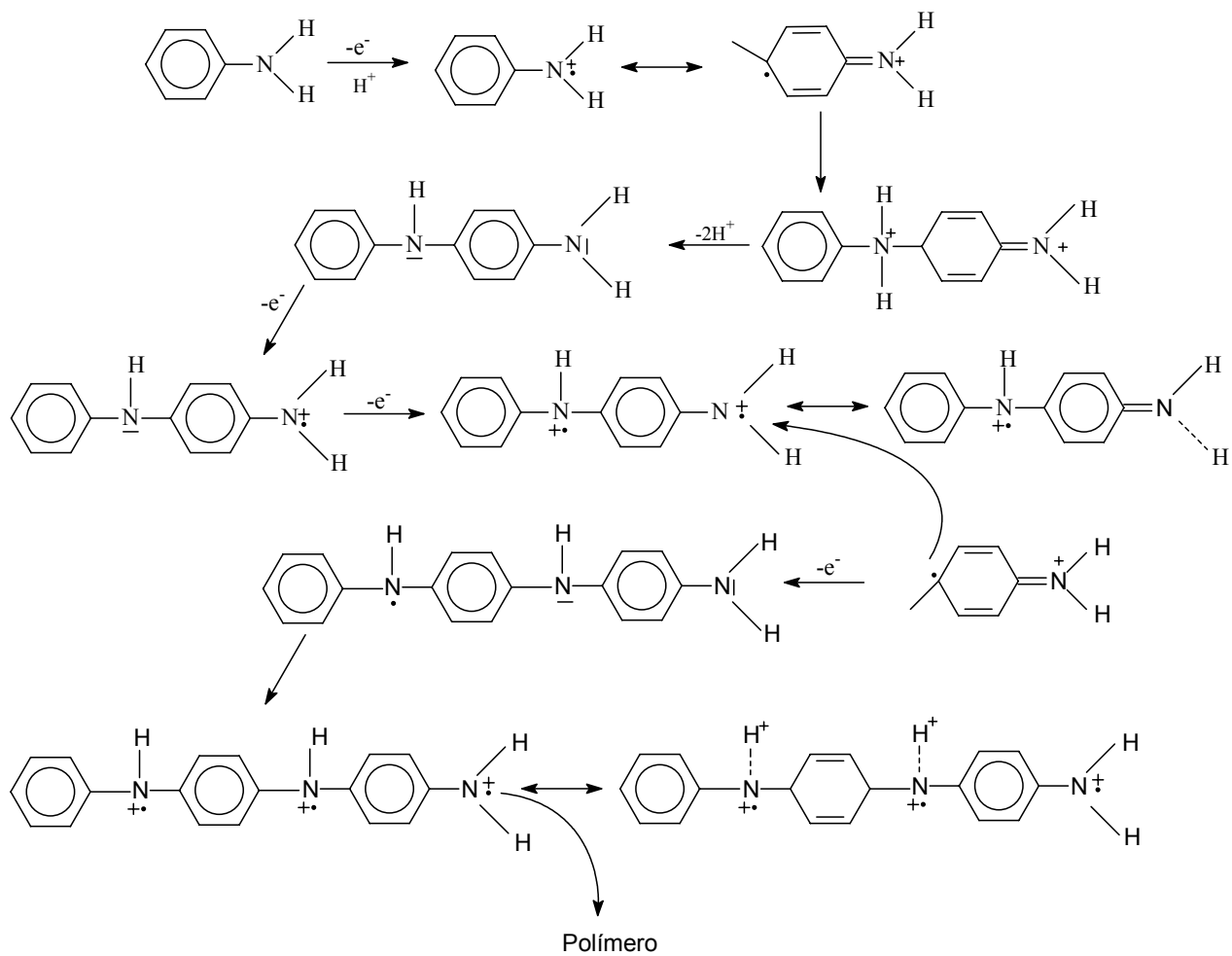


Esquema 6 - Bipolaron

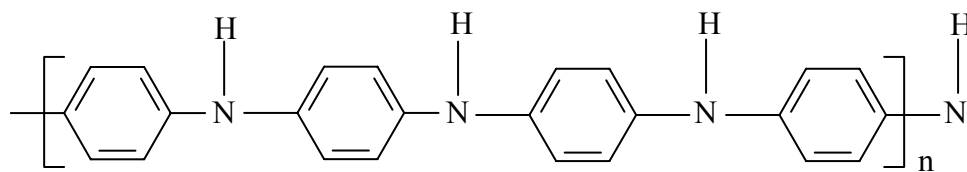


2.4 – Polimerização da anilina (PANI)

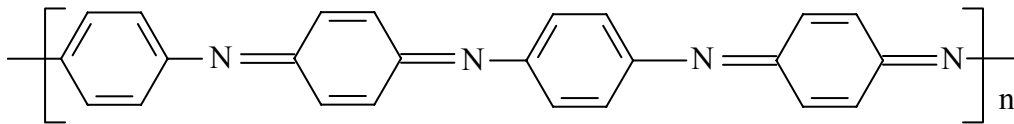
Assim como o PPI, a PANI também pode ser preparada pela oxidação do monômero (anilina – $C_6H_5NH_2$) em meio ácido. O mecanismo de sua formação é apresentado no esquema 7. ⁽³⁴⁾ A PANI pode ser facilmente encontrada em três formas: (i) totalmente reduzida (leucoesmeraldina) (esquema 8), (ii) totalmente oxidada (pernigranilina) (esquema 9) e (iii) na forma mais estável que apresenta o mesmo número de grupos reduzidos e oxidados (esmeraldina) (esquema 10).



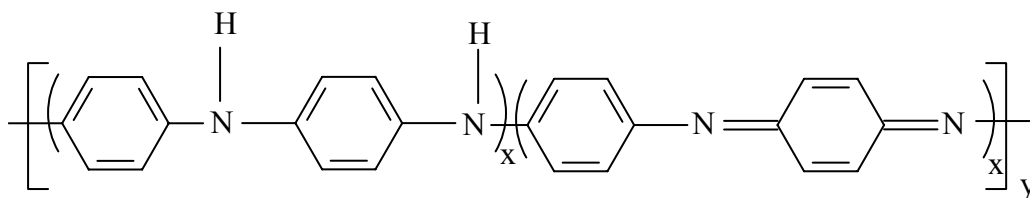
Esquema 7 – Mecanismo de formação da polianilina condutora



Esquema 8 – Leucoesmeraldina

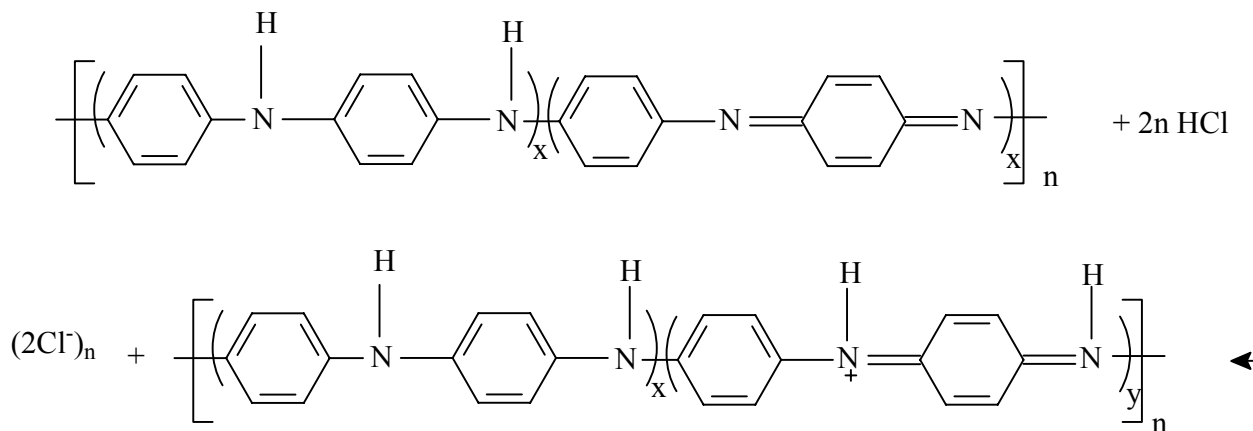


Esquema 9 - Pernigranilina



Esquema 10 - Esmeraldina

Estas três formas são isolantes, contudo, a forma esmeraldina pode reagir em meio ácido (p.ex. HCl) e formar seu sal correspondente (sal esmeraldina) através de uma reação de protonação que ocorre preferencialmente nos átomos (-N=) (Esquema 11) e esta reação provoca um aumento na condutividade da polianilina.^(34, 35)



Esquema 11 – Formação do sal esmeraldina

Nota-se, que um mecanismo de dopagem descrito para um tipo de polímero realmente não serve para todos os demais, e acredita-se que no caso da PANI, o aumento na condutividade seja devido à formação de uma estrutura π -delocalizada altamente simétrica no sal esmeraldina, e que este sistema é energeticamente favorecido quando existe uma distribuição aleatória dos anéis quinóides e benzenóides.⁽³⁵⁾

O mecanismo de dopagem em polímeros condutores é ainda intensamente investigado uma vez que muitas aplicações destes polímeros dependem dos mecanismos de transporte que ocorrem durante os processos redox. Diferentes técnicas são utilizadas para desvendar tais mecanismos de transporte, como cronoamperometria, cronopotenciometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, e microbalança de cristal de quartzo.^(20, 36)

2.5 – Polimerização do tiofeno (PT)

O politiofeno tem sido muito estudado devido à ampla variedade de tiofenos substituídos disponíveis comercialmente, enquanto que pirróis 3-mono e 3,4-disubstituídos são difíceis de sintetizar.⁽³⁷⁾

O politiofeno, assim como o pirrol pode ser reciclado várias vezes entre um estado oxidado condutor e um estado neutro isolante. O politiofeno é estável ao oxigênio e a umidade em ambos os estados, oxidado e neutro.⁽³⁸⁾

O tiofeno e o benzeno são caracterizados por terem um potencial de oxidação bastante alto 1,6V (ECS) e 2,0V (ECS) respectivamente, a anilina por ser eletrooxidada em meio fortemente ácido, o qual é desfavorável para metais não nobres, visto que estes seriam dissolvidos antes do processo de formação do filme polimérico. O pirrol é eletropolimerizado em potenciais baixos 0,70V (ECS) e em meio aquoso neutro, o qual é mais adequado para o filme de polipirrol, em metais oxidáveis. Filmes de politiofeno podem ser obtidos eletroquimicamente sobre metais oxidáveis. O filme poli(3-metiltiofeno) foi depositado em Ti/TiO₂, por

oxidação eletroquímica em acetonitrila. Este polímero apresentou propriedades pobres em relação à corrosão.⁽³⁹⁾ O mesmo monômero foi polimerizado em aço inoxidável; neste o filme apresentou uma eficiente proteção do substrato em meio arejado e desarejado, em ácido sulfúrico 0,50 mol L⁻¹.⁽⁴⁰⁾ O PT pode ser depositado em aço com uma espessura em torno de 100µm e uma alta condutividade.⁽⁴¹⁾

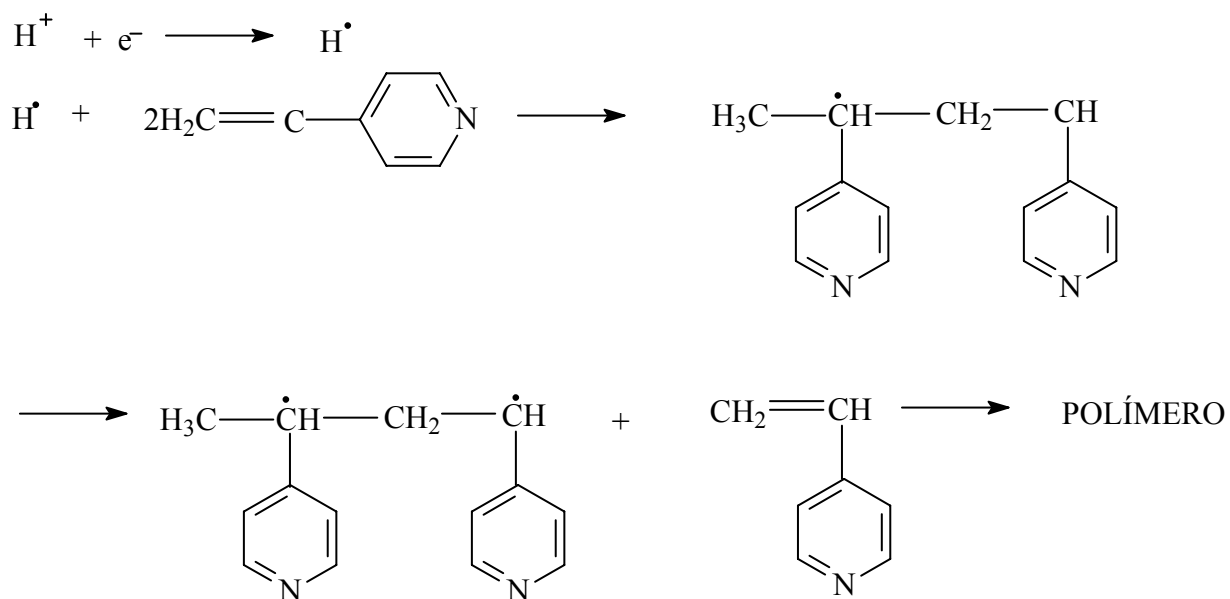
O bitiofeno foi eletropolimerizado em ferro, em meio orgânico contendo NO₃⁻ ou ácido oxálico, resultando em um filme fino (2 µm) e aderente.⁽⁴²⁾ O bitiofeno foi também eletropolimerizado sobre eletrodo de ouro e platina, na presença de tetrafluorborato de tetraetilamônio, sob condições potenciodinâmicas, num intervalo de potencial igual 1,18 V -1,45 V (ECS) e potencioestáticas. O processo de polimerização do polibitiofeno em potencias mais baixo é controlado cineticamente e em potenciais mais altos o processo é controlado difusionalmente.⁽⁴³⁾

A polimerização eletroquímica possibilita a obtenção de outros polímeros condutores, além dos exemplos clássicos citados, como por exemplo: poliazuleno, polipireno, politrifenileno, policarbazol e poli-N-vinil-carbazol.⁽⁴⁴⁾

2. 6 – Eletropolimerização catódica

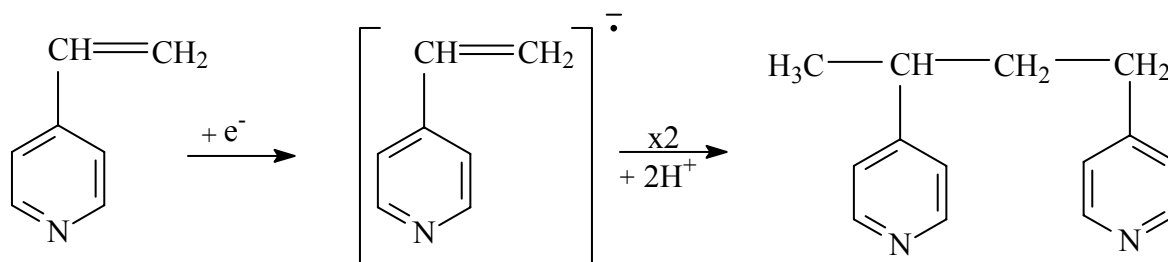
Os processos de eletropolimerização podem ocorrer em ambos os sentidos. Tanto com a iniciação anódica, como é o caso mostrado para o pirrol, anilina e tiofeno quanto com a iniciação catódica.⁽⁴⁵⁾

Como exemplo de eletropolimerização catódica temos a polimerização em meio aquoso sobre o eletrodo de prata do composto 4-vinilpiridina, os autores sugerem o mecanismo mostrado no esquema 12.



Esquema 12 - Reação de polimerização de 4-vinilpiridina

A eletropolimerização ocorre na região de - 0,1 V a -1,0 V (vs. Ag/AgCl). Se o potencial aplicado for mais negativo que -1,5 V as moléculas de vinilpiridina são reduzidas diretamente para formar os ânions radicais. Estes, formam os dímeros que irão resultar nos diânions, que protonados formarão o dímero neutro.



Esquema 13 - Reação de formação do dímero

2. 7 – Comportamento eletroquímico da acetonitrila (CH₃CN)

Estudos com espectros RAMAN na interface Pt/CH₃CN em função do potencial aplicado, foram investigados, propondo uma reação de decomposição da CH₃CN na superfície da Pt. Experimentos foram realizados para investigar os fatores que influenciam esta reação de decomposição sobre a superfície da Pt. Os resultados mostram que vários fatores, como o potencial do eletrodo, a concentração de água e a competitividade de outras moléculas afetam o processo de adsorção. A concentração de água é um fator importante na redução fotoeletroquímica da CH₃CN. A presença de 0,1 mol L⁻¹ de H₂O, faz com que o potencial inicial da decomposição seja mais negativo, sugerindo um efeito inibidor na reação. A presença de outros compostos orgânicos como a piridina, apresenta efeito semelhante. Em meio ácido as nitrilas são eletroquimicamente reduzidas resultando em aminas primárias. Em meio neutro ou alcalino a acetonitrila é estável em até cerca de -3,5 V (ECS).⁽⁴⁶⁾

O potencial aplicado mostra ser bastante negativo para iniciar a reação de decomposição. O potencial inicial de redução é diferente para diferentes substratos metálicos, como Pt, Au e Ag. Isto pode ser indicativo que existem diferentes interações entre o solvente acetonitrila com os metais citados.⁽⁵⁰⁾

Em outro trabalho, a decomposição da acetonitrila em 0,1 mol L⁻¹ LiClO₄ resultando em íons cianetos e o comportamento de adsorção na superfície do eletrodo de Pt, mostram que a decomposição da acetonitrila ocorre em potenciais negativos. Duas configurações de adsorção resultantes dos íons cianetos: Tipo CN⁻ --- Li⁺ e CN⁻---CH₃CN, são propostas para explicar o processo. Em potenciais mais positivos a adsorção ocorre via C.⁽⁴⁶⁾

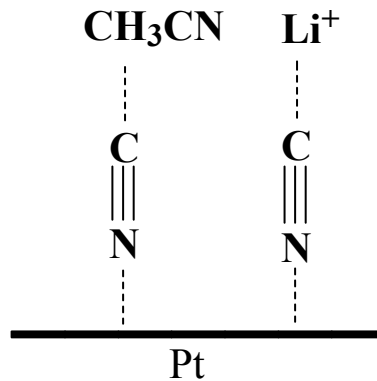


Figura 3 – Modelo de adsorção de íons cianeto.

Similar decomposição da ACN sobre Cu e Ag, ocorre com diferentes concentrações de ACN em soluções aquosas conforme observada por Menagh e Cooney.⁽⁴⁷⁾ Outros estudos realizados para caracterizar a adsorção da acetonitrila sobre a Pt (111), mostraram que a presença de água favorece a formação da espécie CH_3CONH , que também se adsorve sobre a Pt, formando uma camada mista de $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3\text{CONH}$. Os autores sugerem os seguintes modelos de adsorção:⁽⁴⁸⁾

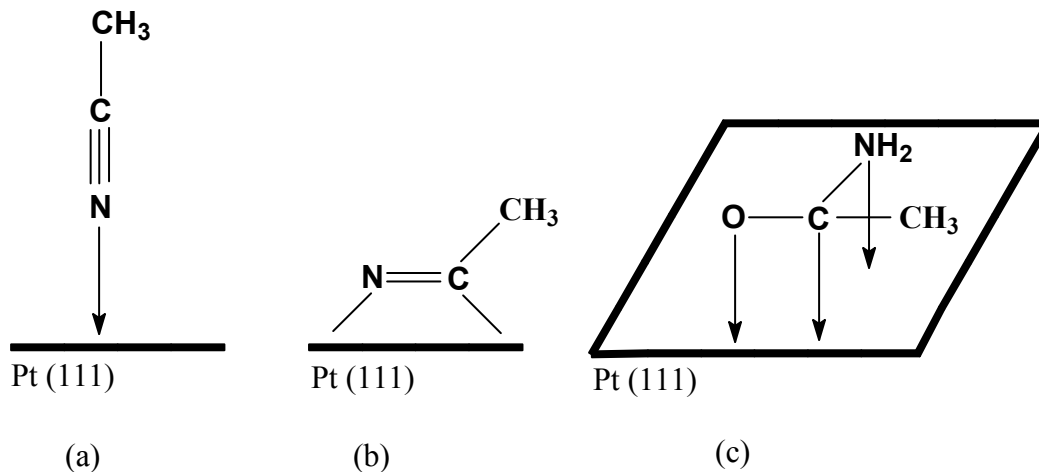
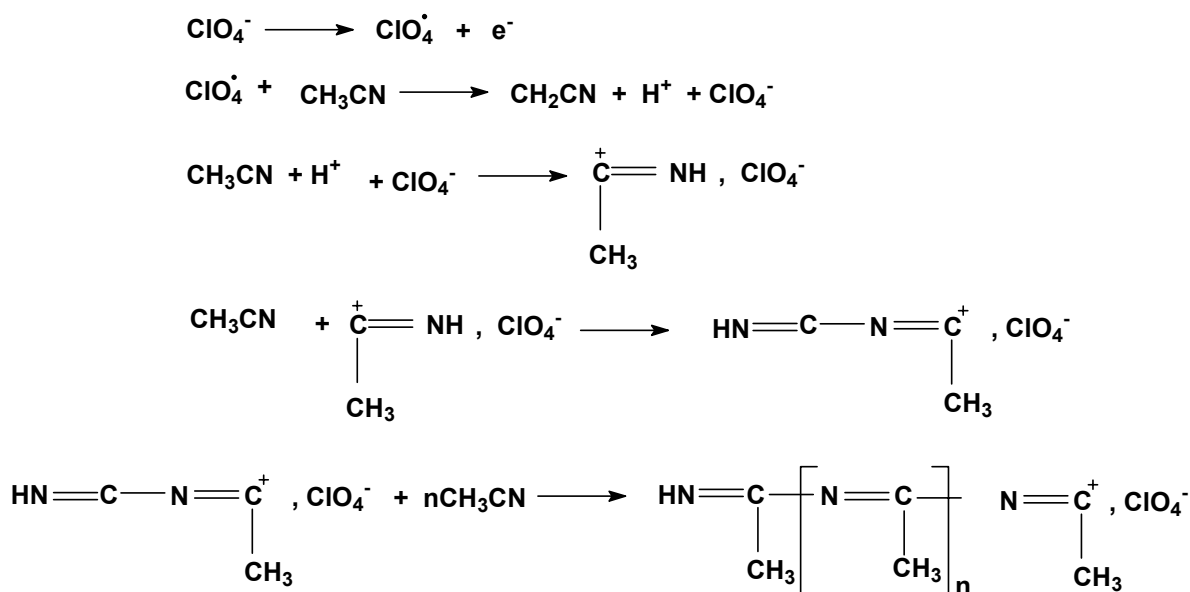


Figura 4 – Modelos de adsorção da CH_3CN (a e b), e para CH_3CONH_2 sobre a Pt(111).

Tourillon e colaboradores, evidenciaram que um filme fino de poliacetonitrila pode ser depositado sobre o eletrodo de Pt, quando polarizado anodicamente, na presença de eletrólito suporte. Os experimentos foram realizados na presença de

íons ClO_4^- e BF_4^- , os potenciais aplicados foram 2,6 V e 2,8 V (Ag/Ag^+), respectivamente ao eletrólito usado e na presença de H_2O $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O filme obtido foi um filme fino com espessura entre 50-100 nm, de acordo com o tempo de polarização. O filme apresentou características hidrofílicas e resistente a uma temperatura de 200°C por 30 min., acima desta se decompõe. Os filmes são quimicamente instáveis. A polimerização é iniciada pelos radicais ClO_4^\cdot e BF_4^\cdot , a propagação é induzida pela ação dos íons H^+ na acetonitrila. O mecanismo de polimerização é similar na presença de ambos os eletrólitos conforme mostra o esquema 14. ⁽⁴⁹⁾



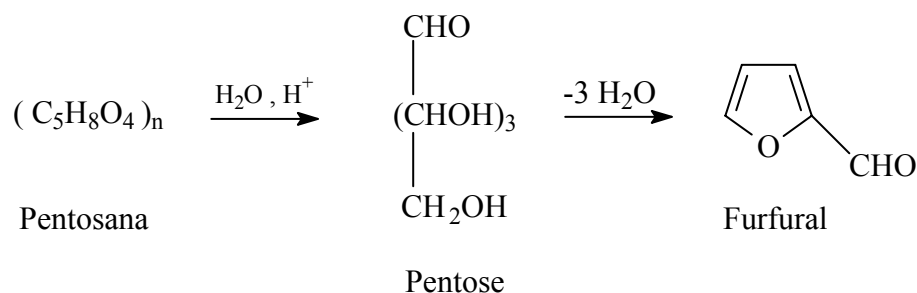
Esquema 14 - Mecanismo de polimerização da acetonitrila.

Com relação à condutividade, estes polímeros fora da solução não são condutores, mas em meio eletrolítico são altamente condutores e são facilmente permeáveis por íons.

É conhecido que a acetonitrila é amplamente usada como solvente não aquoso em eletrossíntese orgânica. Embora a adsorção e a decomposição da acetonitrila possa ocorrer nos eletrodos, isto não impede seu uso como solvente.

2.8 – 2- Furfuradeído (Furfural)

O 2-furfuraldeído é um composto utilizado como material de partida em síntese orgânica. Estes produtos têm sido amplamente estudado devido a suas aplicações no desenvolvimento de drogas e remédios que são utilizados no tratamento clínico de infecções⁽⁵⁰⁻⁵²⁾. O furfural é um composto de fácil acesso, e barato, pois é um derivado da biomassa. Pode ser obtido em grande escala a partir dos eixos de espigas de cevadas, do milho e do arroz, por tratamento com ácido clorídrico. Neste processo, as pentosanas (polipentóxidos) dão, por hidrólise, pentoses, as quais, por desidratação e ciclização dão origem ao furfural, conforme se observa no esquema 15.⁽⁵³⁾



Esquema 15 - Síntese do furfural

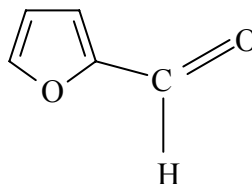
2.8.1 – Propriedades químicas e físicas do furfural

O furfural é um líquido incolor quando está puro, mas sofre oxidação e escurece quando exposto ao ar. A altas temperaturas se decompõe em CO, furano e produtos de pirólise do furano.⁽⁵²⁾

O 2-furancarboxaldeído apresenta as seguintes características:⁽⁵³⁾

↳ *Fórmula Molecular:* $C_5H_4O_2$

↳ *Fórmula Estrutural:*



O furfural apresenta um grupo funcional aldeído ligado a um anel furânico. As suas principais constantes físicas e químicas são:

↳ *Densidade Relativa:* 1,1598 (20^oC) e 1,1545 (25^oC)

↳ *Ponto de Fusão:* -36,5^oC

↳ *Ponto de Ebulição:* 161,7^oC (1012 mbar)

↳ *Entalpia de vaporização:* 38,6 kJ/mol

↳ *Viscosidade:*

^o C	0	25	38	54	99
kg/ms	0,248	0,149	0,135	0,109	0,68

↳ *Constante Dielétrica:*

1 ^o C	20 ^o C	50 ^o C
46,9	41,9	34,9

↳ *Volume Molar:* 83,19 m L / mol (25^oC)

↳ *Grau de Associação:* 1,11

↳ *Índice de Refração:* 1,5261 (20^oC)

1,5235 (25^oC)

↳ *Solubilidade:* - em água à 20^oC: 8,3% (m/m)

- em álcool e éter é totalmente miscível.

↳ *Pressão de vapor:*

t / °C	60	80	100	120	140
p / m bar	28	56	130	279	561

2.9 – Reações de compostos carbonílicos

Os grupos carbonílicos, como aldeídos e cetonas, são grupos eletrófilos que oferecem interessantes possibilidades de síntese. A eletrorredução pode ser explicada da seguinte maneira: sendo o grupo carbonílico muito polar o átomo de carbono é parcialmente carregado positivamente. Então, na superfície do cátodo carregado negativamente, ocorre a adsorção do grupo carbonílico envolvendo este átomo.⁽⁵⁴⁾ A figura 5 visualiza este processo.

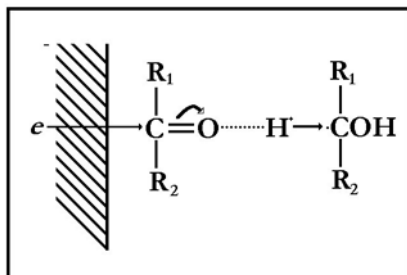


Figura 5 - Adsorção de compostos carbonílicos na superfície de cátodos.

Neste caso o próton contribui para a transferência de elétrons. Neste exemplo, o próton está envolvido na etapa primária, determinando a velocidade da reação no eletrodo.

A redução de aldeídos requer células eletroquímicas divididas, pois estes são facilmente oxidados no ânodo. Este fato determina a natureza da redução eletroquímica de aldeídos e cetonas. A eletrorredução destas funções pode ser efetivada em ambos os meios, próticos e apróticos.

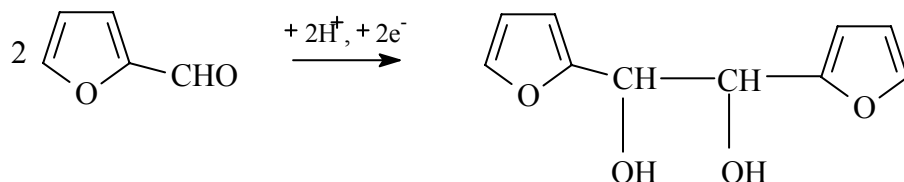
A eletrorredução de cetonas em solventes apróticos pode ser influenciada pela presença de sais, como CoCl_2 , ZnCl_2 e $\text{Ni}(\text{AcO})_2$. A redução envolve um elétron, e é reversível na ausência de sais, mas irreversível na presença destes.

Íons metálicos em meio aprótico podem exercer efeitos muito peculiares, pois tendem a formar complexos com moléculas orgânicas e também podem modificar a dupla camada elétrica.

A redução eletroquímica de aldeídos e cetonas aromáticas passa por um primeiro estágio, que é a formação do radical livre $R_1C^{\bullet}OH$. Na eletroredução do benzaldeído em soluções ácidas esta etapa é precedida pela protonação; o primeiro estágio é a adição reversível de um elétron para a forma protonada do aldeído com a formação do radical livre $C_6H_5C^{\bullet}HOH$, o qual é dimerizado para hidrobenzoína. Se o potencial é suficientemente negativo (-1,3 V/ECS) o radical livre pode ser reduzido, para álcool benzílico. Em soluções fortemente alcalinas o caminho da redução é um pouco diferente. O fato da molécula de aldeído não estar protonada acrescenta um elétron e forma o íon radical o qual dimeriza.⁽⁵⁵⁾

O processo de eletrorredução de compostos cíclicos contendo heteroátomo pode ser considerado similar ao processo de compostos aromáticos.⁽⁵⁶⁾

Em certas condições o grupo aldeídico em compostos heterocíclicos sofre dimerização. Conforme descrito por Albert e Lowy onde o furfural é reduzido a hidrofurano, em cátodo de chumbo em solução Na_2HPO_4 ⁽⁵⁷⁾, conforme o esquema abaixo.



Esquema 16 - Reação de dimerização do furfural

Os materiais dos eletrodos usados para reduções de grupos carbonílicos a álcoois secundários são o mercúrio e o chumbo, em soluções ácidas, e cobre e prata em soluções alcalinas.⁽⁵⁶⁾

2.10 – Estudos anteriores com o furfural

O furfural já foi objeto de estudos como inibidor de corrosão em meio etanólico sobre o eletrodo de zinco. Os resultados obtidos com a adição de furfural indicaram que o mesmo pode ser usado como inibidor de corrosão do zinco, quando adicionado em pequena concentração.⁽⁵⁷⁾ Os autores caracterizaram a interação entre o furfural e a superfície metálica. Foram estudados os potenciais de adsorção na região de $-1,55$ V e $-1,45$ V (Ag/AgCl), para uma concentração de $0,10$ mol L⁻¹ de inibidor (furfural). Os voltamogramas obtidos após a adição de furfural, indicaram uma diminuição nas densidades de correntes anódicas à medida que se iniciava uma nova varredura de potencial. Assim, um segundo ciclo, obtido com o mesmo eletrodo e nas mesmas condições de trabalho, apresentava uma eficiência de proteção de inibidor maior em relação ao primeiro ciclo. Isto pode ser devido à polimerização do furfural na superfície do eletrodo, formando uma camada protetora, à medida que aumenta o número de ciclos de varredura. A partir dos estudos de diferentes potenciais de adsorção, o potencial ótimo de adsorção do furfural em solução etanólica com LiCl $0,10$ mol L⁻¹ foi fixado, tanto em meio aerado como desaerado, no valor de $-1,52$ V (Ag/AgCl)⁽⁵⁷⁾.

Oliveira pesquisou o comportamento do furfural sobre o aço carbono ABNT 1006 em meio etanólico através de técnicas eletroquímicas. O autor concluiu que o furfural ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) diminui consideravelmente a corrosão do metal. O autor sugere que os processos de formação do filme passivo protetor não são instantâneos, mas dependem do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho e, que a saturação da superfície do metal segue o modelo da isoterma de Temkin.⁽⁵⁸⁾

Darwish⁽⁵⁹⁾ estudou o efeito do furfural na corrosão do Al em soluções aquosas de NaOH e KOH e em soluções ácidas de HCl. O autor afirma que o furfural não inibe efetivamente a corrosão do Al em solução de NaOH e, que em solução de KOH a corrosão é acelerada pelo inibidor. Efeito contrário ocorreu com o Al em solução $0,1$ mol L⁻¹ de HCl, com eficiência de proteção de 90% (com adição de $0,5$ mL do composto orgânico por litro de solução), decrescendo para 35% com o aumento de concentração de HCl para $6,0$ mol L⁻¹. O poder de inibição

foi atribuído à formação de um produto polimérico sobre a peça metálica, nos casos onde o furfural atuou inibindo a corrosão do alumínio.

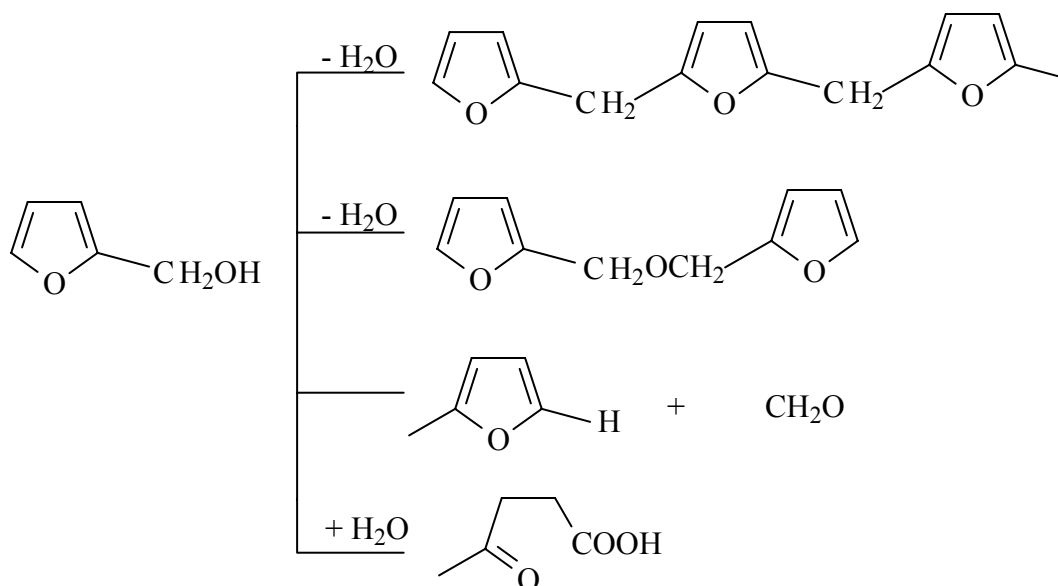
Desai e Rana ⁽⁶⁰⁾, estudaram o furfural como inibidor de corrosão do cobre em soluções alcalinas e ácidas. Em ambos os meios, os autores sugerem que o mecanismo de ação do inibidor se baseia na formação de uma camada dos produtos de reação entre o metal, o inibidor e o meio corrosivo.

Gonçalves et al. ⁽⁶¹⁾ utilizando técnicas eletroquímicas estudaram o efeito do furfural nos processos de corrosão do aço carbono ABNT 1006 em meio aquoso ácido. Os autores provaram a adsorção química e a eficiente ação inibidora do furfural nos processos de corrosão do metal estudado.

No estudo da interação do furfural com o eletrodo de platina platinizada em meio ácido, foi verificado que a adição do furfural diminui a carga associada à reação de redução do hidrogênio sobre o eletrodo. ⁽⁶²⁾ Este fato pode estar relacionado com o bloqueio dos sítios ativos pelo composto orgânico. Para soluções mais diluídas, o processo de interação do eletrodo de platina platinizada com o furfural é mais lento, aumentando com a concentração. Este comportamento pode estar associado com a adsorção do furfural sobre o eletrodo. ⁽⁶²⁾

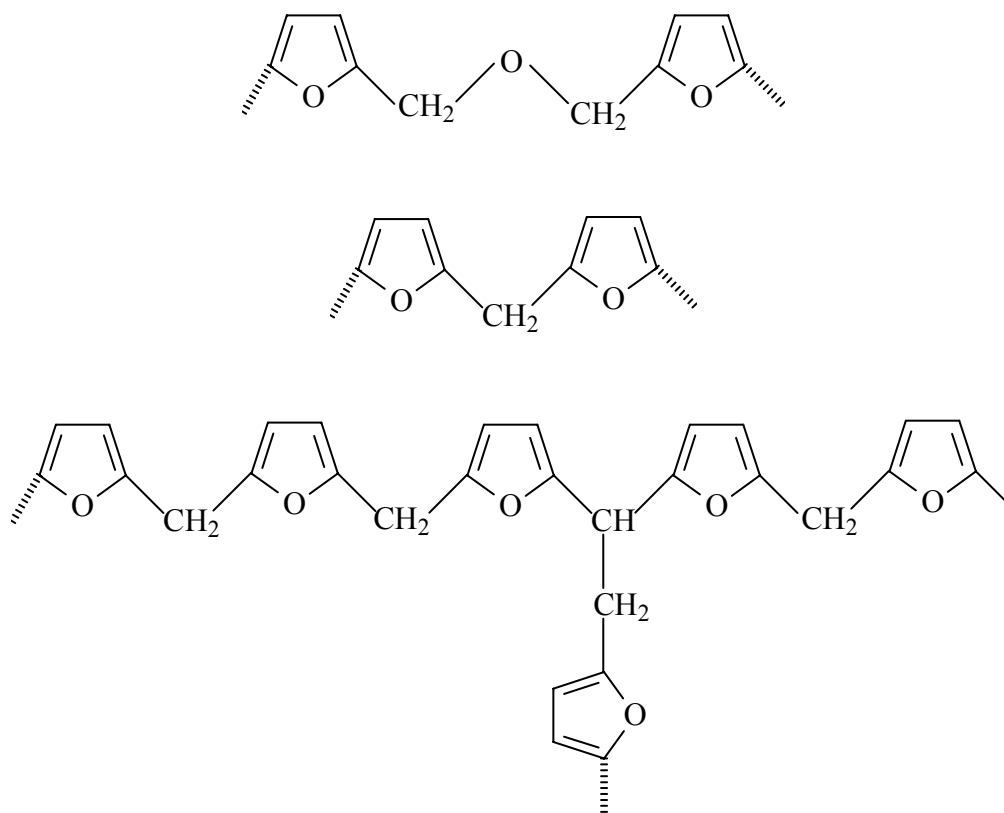
Chamoulaud e colaboradores ⁽⁶³⁾ estudaram a produção eletrocatalítica do ácido furóico (2) e do álcool furfurílico (3) a partir do furfural (1) simultaneamente sobre eletrodo de carbono modificado, em meio aquoso contendo fosfato, pH 6,6. Para o processo de redução do furfural obtiveram resultados acima de 86% e para o processo de eletrooxidação obtiveram resultados acima de 83%, conforme esquema 17.

Buchwalter realizou estudos a partir do álcool furfurílico para obter a resina.⁽⁶⁵⁾ Os mecanismos propostos pelos autores são apresentados no esquema 19.



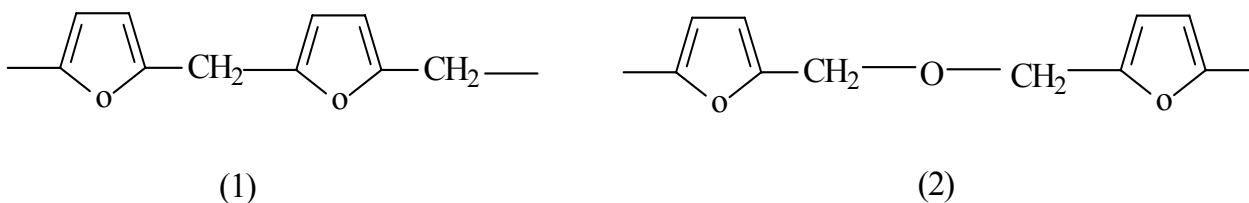
Esquema 19 – Mecanismos propostos para a obtenção da resina a partir do álcool furfurílico

Em outro trabalho, Gonzalez e colaboradores realizaram a polimerização química do álcool furfurílico a partir da reação com iodo na presença de diclorometano e, na presença de clorometano. Os autores discutem os aspectos cinéticos e a influência do iodo como iniciador da polimerização. As estruturas propostas são apresentadas no esquema 20.⁽⁶⁶⁾



Esquema 20 - Estruturas prováveis para o produto da polimerização química do álcool furfurílico.

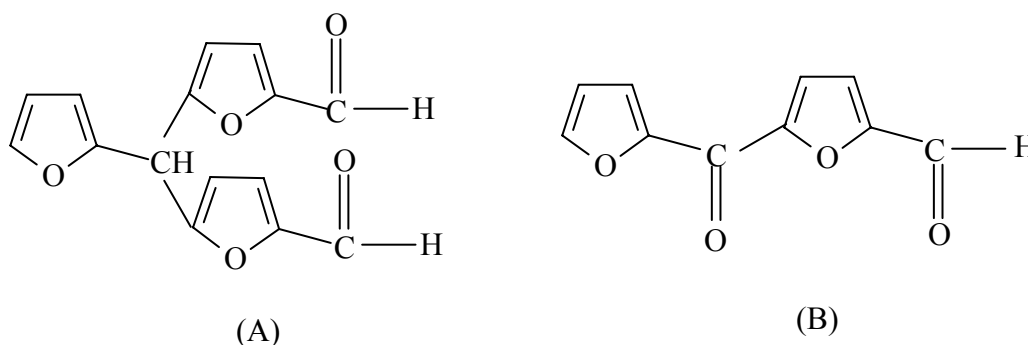
A polimerização química do álcool furfurílico também foi alvo de estudo na presença de ácido tri-cloroacético, onde ocorrem duas reações paralelas: (a) a condensação através do grupo hidroxila de um anel furânico de um com o C5 de outro, formando o composto (1). (b) a condensação de dois grupos hidroximetil, para formar o composto (2). Os compostos formados são mostrados no esquema 21.⁽⁶⁷⁾



Esquema 21 – Produtos da polimerização química do álcool furfurílico, na presença de ácido tricloro acético.

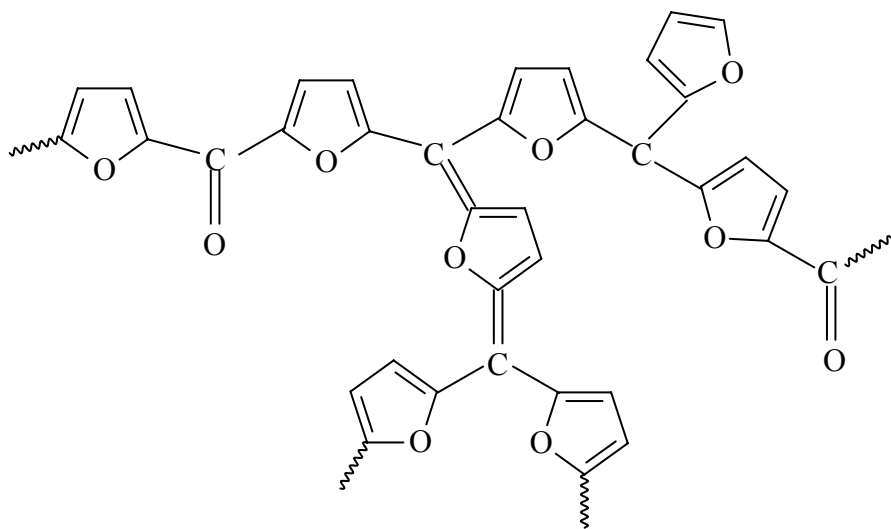
As resina obtida através da polimerização química do furfural e de uma mistura furfural e acetona, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Estas apresentaram uma morfologia determinada por um aglomerado de partículas de diferentes tamanhos e poros, distribuídos de uma forma não uniforme. A resina obtida com a mistura apresentou cavidade e poros maiores que a resina obtida somente com o furfural.⁽⁶⁸⁾

Resinas de furfural (puro) obtidas por aquecimento de 100-150° C em atmosfera inerte resultam num produto com coloração preta e ligações cruzadas. As reações de condensação e redox são responsáveis para a formação dos precursores reativos entre os quais dois são os seguintes:



Esquema 22 – Precursores para obter a resina de furfural, obtidos por aquecimento do furfural.

O produto final é paramagnético, sugerindo a presença de radicais livres altamente estabilizados. A cor é devido a elétrons desemparelhados e com extensiva conjugação. A estrutura proposta é mostrada abaixo.⁽⁶⁹⁾



Esquema 23 – Estrutura da resina obtida pelas reações dos precursores, formados pelas reações de condensação e redox do furfural.

CAPITULO – III

3 - PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho foi inicialmente programado para ser explorado em meio aquoso, utilizando o ácido sulfúrico como eletrólito suporte. Semelhantemente ao pirrol⁽⁷⁰⁾, procurou-se obter o polímero por eletrooxidação.

Em seguida, passou-se a explorar o mesmo processo em meio não aquoso, em acetonitrila e cloreto de tetrametilamônio como eletrólito suporte.

Finalmente, explorou-se o processo eletrorredutivo do furfural em meio não aquoso com acetonitrila e cloreto de lítio como eletrólito suporte.

Portanto, os resultados deste trabalho foram divididos em 3 partes:

1^a) Estudo do processo de eletrooxidação do furfural em meio aquoso, em ácido sulfúrico, sobre o eletrodo de platina brilhante.

2^a) Obtenção de um polímero, através da reação de eletrooxidação do furfural, em acetonitrila, na presença de cloreto de tetrametilamônio, sobre eletrodo de platina platinizada.

3^a) Obtenção de um polímero, através de um processo de eletrorredução do furfural em acetonitrila, na presença de cloreto de lítio, sobre eletrodo de platina brilhante.

3.1 – Metodologia

3.1.1 – Processo de formação do filme polimérico de furfural

Os métodos utilizados neste trabalho, para a obtenção do filme polimérico foram todos eletroquímicos, tanto em meio aquoso como em meio orgânico, com ciclagens sucessivas entre um intervalo definido de potencial como a voltametria cíclica (VC), crescimento potencioestático (cronoamperometria) e crescimento

galvanostático (cronopotenciometria). Uma breve descrição deles é apresentada a seguir.

3.1.1.1 - Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica consiste em controlar externamente o intervalo de potencial aplicado entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Este método se aplica a reações que são parcialmente ou completamente controladas por difusão e é muito útil no estudo de espécies eletroativas.

A perturbação provocada pelo potencial aplicado ao sistema é registrada na forma de corrente elétrica chamada de voltamograma cíclico ou curva $I(E)$. A base deste método envolve a aplicação de uma varredura de potencial ao eletrodo desde um potencial inicial (E_i), até um potencial final (E_f), com retorno ao potencial inicial. ⁽²⁵⁾

3.1.1.2 - Polimerização Galvanostática (Cronopotenciometria)

Nesta técnica aplica-se uma corrente constante pré-determinada durante um tempo fixo. A curva corrente versus tempo representa a carga total necessária no processo de transferência de carga. ⁽²⁵⁾

3.1.1.3 - Polimerização Potenciostática (Cronoamperometria)

Trata-se de uma técnica onde se aplica um potencial, pré-estabelecido, onde ocorrem as reações de oxidação e/ou redução das espécies em solução sobre os eletrodos. Nesta, o tempo de polimerização do eletrodo também é controlado. ⁽²⁵⁾

3.1.2 – Metodologia adotada para caracterizar o filme

Análises complementares foram realizadas com o intuito de caracterizar química e morfológicamente o polímero formado sobre o eletrodo, como: medidas espectroscópicas na região do ultravioleta, medidas por infravermelho, medidas de

microscopia eletrônica de varredura, RMN ^{13}C , cromatografia em permeação em gel e calorimetria de varredura diferencial.

O acompanhamento da diminuição da concentração de furfural durante o processo de polimerização galvanostática, foi feito por medidas espectroscópicas na região do ultravioleta, utilizando-se um espectrofotômetro UV-VIS Shimadzu Modelo 1601 PC.

Foram realizadas microscopia eletrônica de varredura para determinar a morfologia dos filmes e espessuras dos mesmos. Para isto utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JSM 5800.

Medidas de infravermelho foram realizadas para auxiliar na determinação da possível estrutura do filme, o aparelho usado foi um Shimadzu, Modelo 8300.

Realizaram-se medidas de espectro de C^{13} , para elucidar a estrutura do polímero. O equipamento usado foi um INOVA-300, 75 MHz.

Para determinar o peso molecular do polímero, usou-se a cromatografia em permeação em gel, por exclusão de íons, com detector de índice de refração.

A estabilidade térmica do polímero foi determinada através da técnica Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), onde o equipamento usado foi Perkin Elmer 3700 Data Statin.

3.2 - Sistemas eletroquímicos

3.2.1- Sistema em meio aquoso

Nos estudos em meio aquoso o eletrólito suporte foi o ácido sulfúrico na concentração de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Utilizou-se como eletrodo de trabalho uma placa de platina brilhante, ligado eletricamente ao sistema por um fio níquel/cromo e uma pequena quantidade de mercúrio, isolado do meio reacional por um tubo de vidro. Como contra eletrodo utilizou-se um fio de platina de $0,5 \text{ mm}$ de espessura e 10 cm de comprimento, portanto, com uma área grande. O eletrodo de referência usado neste caso foi um eletrodo de calomelano saturado (ECS).

3.2.2 – Sistema em acetonitrila com cloreto de tetrametilamônio

No sistema com acetonitrila e cloreto de tetrametilamônio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, usou-se um eletrodo de platina, o qual foi platinizado. No processo de platinização utilizou-se uma solução de ácido hexacloroplatínico 3,5 % e uma solução de acetato de chumbo 0,005%. Aplicou-se uma densidade de corrente de 30 mA/cm^2 , durante 10 minutos.⁽⁷¹⁾ Neste caso também foi utilizado como contra eletrodo um fio de platina e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS).

3.2.3 – Sistema em acetonitrila com cloreto de lítio

No sistema em acetonitrila, com cloreto de lítio $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, o eletrodo de trabalho foi uma placa de platina brilhante, ligado eletricamente ao sistema por um fio níquel/cromo e uma pequena quantidade de mercúrio, isolado do meio reacional por um tubo de vidro. Como contra eletrodo utilizou-se um fio de platina, com uma área grande e o eletrodo de referência usado foi Ag/AgCl. Neste sistema, ainda, foram realizadas medidas utilizando-se como eletrodo de referência um eletrodo Ag/AgNO₃, apenas com o intuito de verificarmos que o comportamento apresentado era igual do apresentado com o eletrodo Ag/AgCl.

3.3 - Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada foi uma convencional de três eletrodos, de 50 mL de capacidade, contendo os eletrodos mencionados anteriormente.

Antes de todas as medidas eletroquímicas o eletrodo de trabalho, de platina brilhante foi lixado com lixa 600, polido com alumina e desengordurado com acetona. No caso da platina platinizada o eletrodo foi lavado antes de cada medida e sua área determinada periodicamente⁽⁷²⁾

3.4 – Instrumentos das medidas eletroquímicas

Para as medidas voltamétricas, ensaios potencioestáticos e de impedância eletroquímica utilizou-se um potencioestato PGSTAT 30 da Autolab / EcoChemie, acoplado a um microcomputador.

Para as medidas galvanostáticas usou-se uma fonte de corrente contínua da Tectrol, modelo TCM 1000-005

3.5 - Soluções

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes com grau analítico, não sendo aplicado nenhum processo de purificação, com exceção do furfural. Este, devido a sua facilidade de oxidação durante o armazenamento, teve que ser periodicamente destilado a pressão reduzida e mantido a baixas temperaturas.

3.6 - Eletrólitos suportes

No sistema aquoso foi utilizado como eletrólito suporte uma solução de ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

No entanto, nos estudos do processo de eletrooxidação do furfural, em acetonitrila, utilizou-se o cloreto de tetrametilamônio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Nos experimentos, onde o objetivo era estudar a eletrorredução do furfural, em acetonitrila, utilizou-se como eletrólito suporte os sais, cloreto de tetraetilamônio, o tetrafluorborato de tetra-n-butilamônio, tetrafluorborato de tetrametilamônio e o cloreto de lítio, em concentrações variadas.

3.7 – Solventes

A água utilizada foi primeiramente destilada e posteriormente foi desionizada, num sistema Easy Pure.

A acetonitrila usada não sofreu nenhum processo de secagem ou purificação. Segundo dados do fabricante, a mesma continha 0,1% de água em sua composição.

CAPÍTULO – IV

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

POLIMERIZAÇÃO ANÓDICA DO FURFURAL EM MEIO AQUOSO

4.1 Resultados obtidos para o eletrodo de platina brilhante em ácido sulfúrico

As medidas iniciais foram em meio aquoso, solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Foram realizadas medidas com o objetivo de se obter informações sobre o processo eletrooxidativo do furfural e de uma possível formação de um filme polimérico. De acordo com a literatura, outros compostos heterocíclicos, como o pirrol, o tiofeno e os derivados de substituição deste, são passíveis de reação de oxidação em diferentes substratos e condições, formando um filme polimérico sobre o substrato.

4.1.1 - Resultados voltamétricos

4.1.1.1 Efeito da adição de furfural

A figura 6, apresenta o efeito da adição de quantidades crescentes de furfural nas curvas $I(E)$ do eletrodo de platina em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

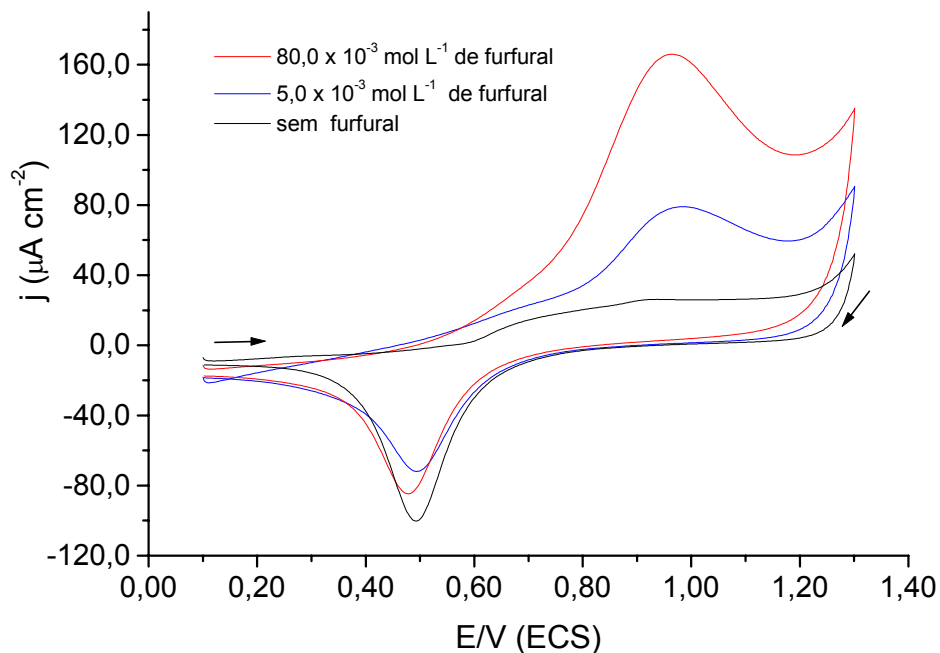


Figura 6 - Voltamogramas para o eletrodo de Pt em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,020 \text{ V/s}$, com concentrações crescentes de furfural.

O pico que aparece na varredura anódica, em $0,97 \text{ V}$ (ECS), é atribuído ao processo de eletrooxidação do furfural e formação da camada de óxido de platina, pois quando se aumenta a concentração do orgânico de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para $80,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ocorre um aumento nas densidades de corrente, neste potencial específico.

Verifica-se também que a presença de furfural provoca uma diminuição nas densidades de corrente catódicas, atribuídas ao processo de redução do óxido de platina. Isto significa que as moléculas de furfural se adsorvem, provavelmente, sobre a superfície do eletrodo, diminuindo o processo de formação do óxido de platina, pelo bloqueio dos sítios da mesma.

Por outro lado, verifica-se que, aumentando a velocidade de varredura, ocorre um aumento tanto nas densidades de corrente anódicas como catódicas, conforme mostra a figura 7, obtidas em velocidades de varredura de potencial diferentes.

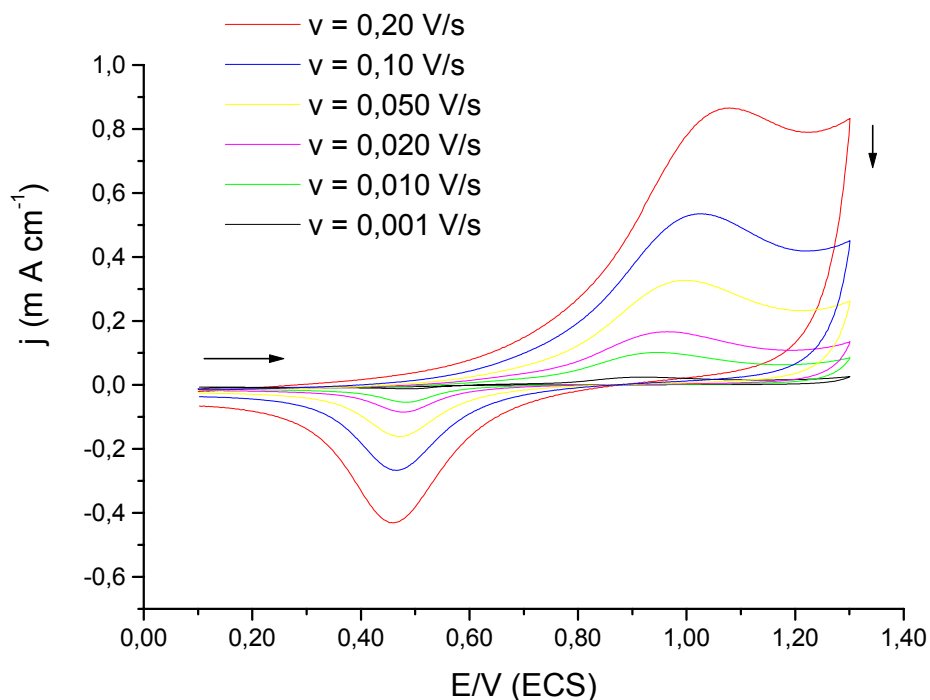


Figura 7 – Voltamogramas para o eletrodo de Pt em ácido sulfúrico, na presença de $80,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de furfural, em H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Uma análise qualitativa da figura mostra que os processos de transferências de cargas são os mesmos para diferentes velocidades de varredura de potencial. Sugerindo que nenhuma reação paralela, além daquela de oxidação do furfural e oxidação da platina, estejam ocorrendo sobre a superfície do eletrodo.

Do ponto de vista quantitativo, a relação entre os valores de densidades de corrente de pico (j_p) e o potencial de pico (E_p), quando confrontados com a velocidade de varredura, evidenciados nas figuras 8 e 9, confirmam se tratar de um processo totalmente irreversível.⁽²⁵⁾

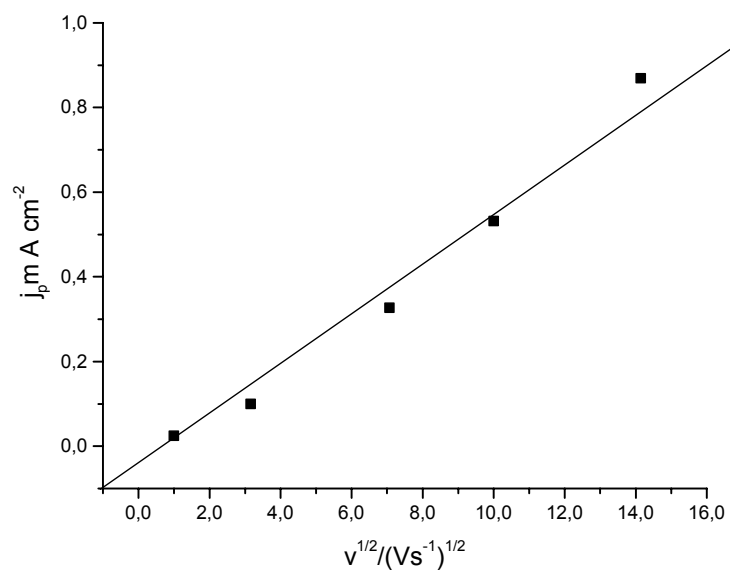


Figura 8 – Resultados extraídos dos voltamogramas para o eletrodo de platina em ácido sulfúrico, na presença de $80,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de furfural, $E_i = 0,1\text{V}$ (ECS) e $E_f = 1,3 \text{ V}$ (ECS), em diferentes velocidades.

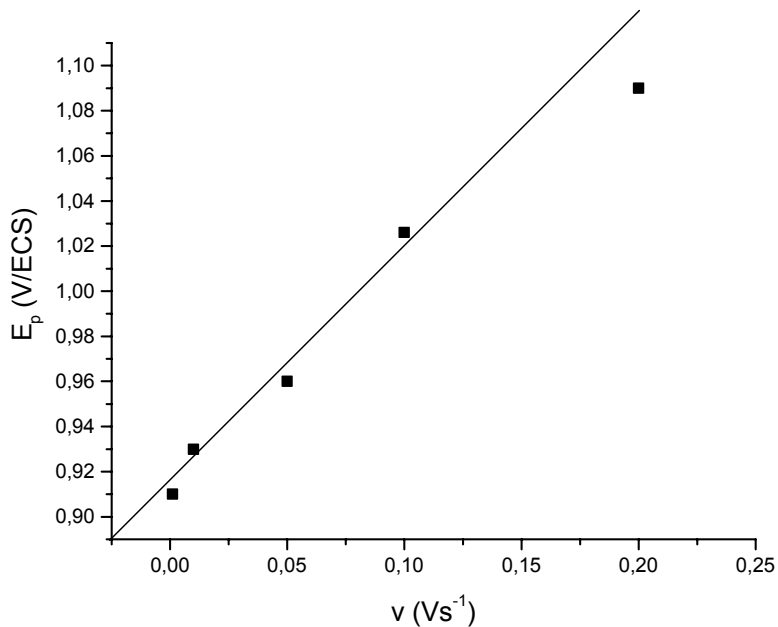


Figura 9 – Resultados extraídos dos voltamogramas para o eletrodo de platina em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de $80,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de furfural, $E_i = 0,1\text{V}$ (ECS) e $E_f = 1,3 \text{ V}$ (ECS), em diferentes velocidades.

4.1.1.2 – Efeito da concentração de oxigênio

Estes experimentos tiveram por objetivo determinar qual a influência da presença de oxigênio dissolvido em H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os processos de eletrooxidação do furfural.

A figura abaixo mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina na presença de furfural, em meio aerado e desaerado. Nela pode-se perceber que a remoção do oxigênio do meio não altera o perfil do voltamograma. O que se observa é um deslocamento do potencial de pico (E_p) para valores mais positivos.

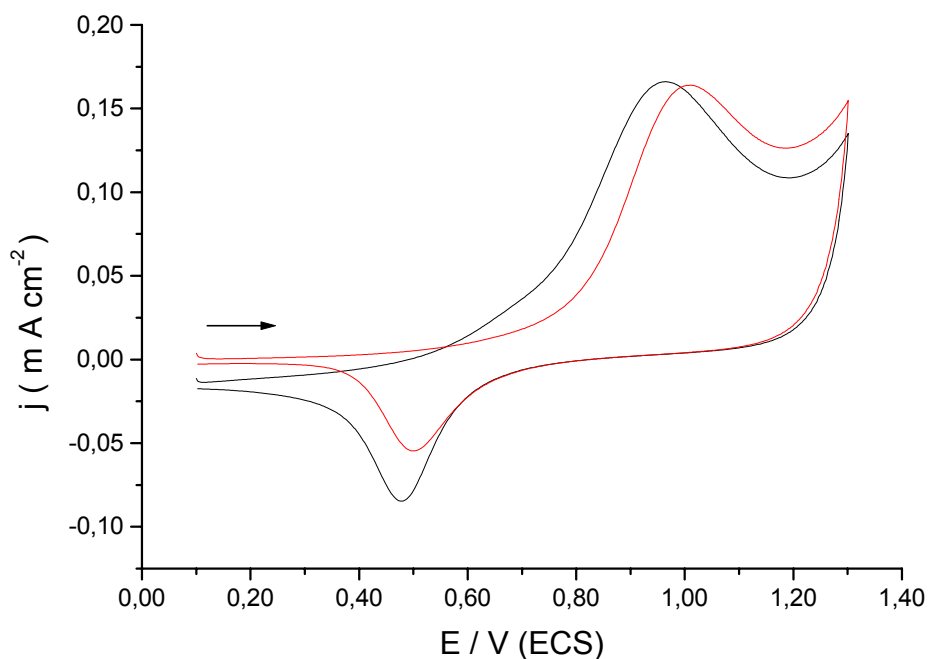


Figura 10 – Voltamogramas para o eletrodo de Pt, em ácido sulfúrico, $v = 0,020 \text{ V/s}$, na presença de $80,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de furfural, (—) meio aerado e (—) meio desaerado.

A partir desta constatação, todos os ensaios na sequência foram feitos em ambiente aerado, ou seja, sem remoção do oxigênio dissolvido.

4.1.1.3 - Efeito da natureza do eletrólito suporte

Estes experimentos foram realizados com o objetivo de se verificar qual a influência do eletrólito suporte nos resultados. Esta alteração foi feita de modo a se manter constante a força iônica da solução. Para tanto, realizaram-se ensaios na presença da mistura 1:1 sulfato de sódio / ácido sulfúrico e na presença somente de sulfato de sódio. A figura abaixo apresenta as curvas $I(E)$ para o eletrodo de platina nas condições anteriores.

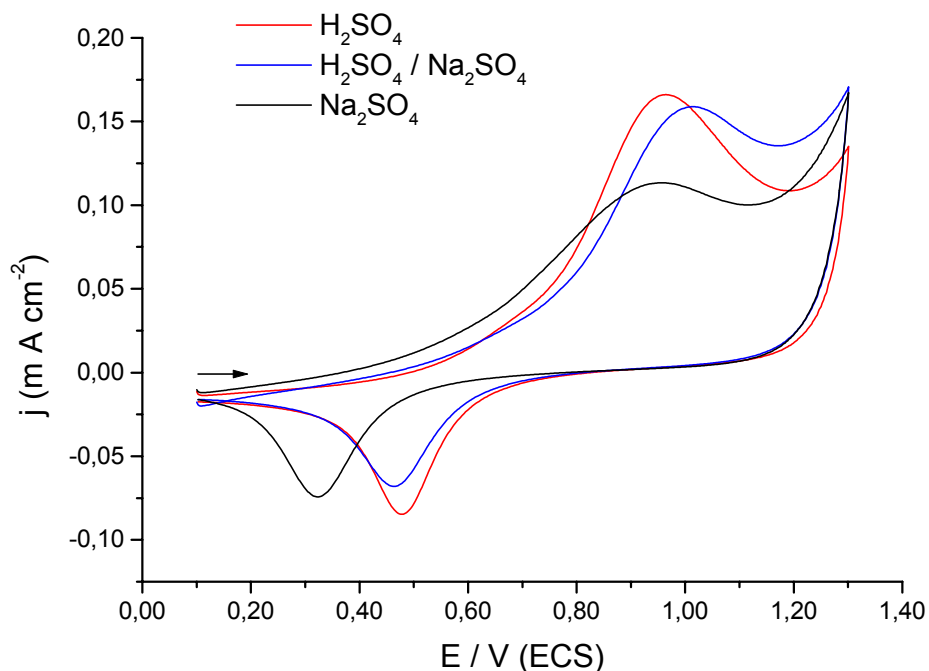


Figura 11 – Voltamogramas para o eletrodo de Pt em diferentes eletrólitos, $v = 0,020 \text{ V/s}$, na presença de $80,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Com base nestas informações os resultados mostram que a natureza do eletrólito, não modifica o perfil dos voltamogramas do eletrodo de platina na presença de furfural comparativamente ao obtido em ácido sulfúrico. Apenas

ocorre um aumento nas densidades de correntes associadas ao processo de eletrooxidação do furfural e uma antecipação do potencial de redução do óxido de platina.

Com base nestas informações todos os resultados apresentados a seguir foram obtidos em meio ácido sulfúrico aerado $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

3.1.2 – Resultados voltamétricos de polimerização

A estratégia adotada nesta etapa, consistiu em ciclar o potencial aplicado no eletrodo, no meio aquoso ácido contendo furfural, dentro do intervalo de potencial onde ocorrem os processos de eletrooxidação do orgânico.

A figura 12 mostra os 3 primeiros ciclos, à $0,020 \text{ V s}^{-1}$ entre $0,0 \text{ V}$ e $1,50 \text{ V}$ (ECS) evidenciando o aumento das densidades de corrente do pico anódico, com a ciclagem.

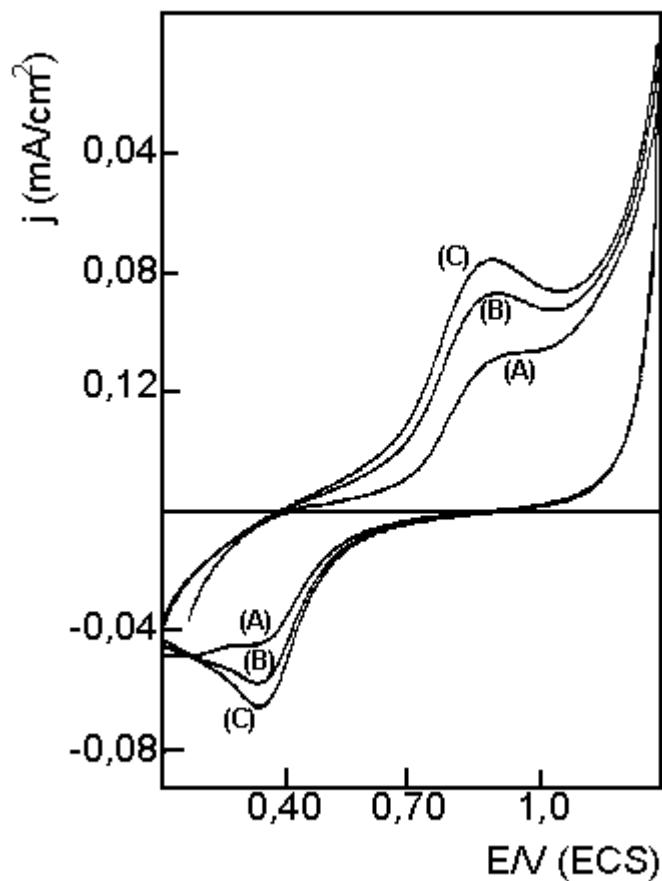


Figura 12 – Voltamogramas potenciodinâmicos sucessivos para o eletrodo de platina em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de furfural de $8,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$, (A) primeiro ciclo, (B) segundo ciclo e (C) terceiro ciclo.

Verifica-se, no entanto, que devido à alta concentração de furfural, a partir do 3^o ciclo as densidades de corrente tanto anódicas como catódicas, mostram processos de transferência de carga sobre o polímero formado na superfície do eletrodo, visto que os valores de densidade de corrente não se alteram. Esta constatação sugere o total recobrimento da superfície do eletrodo pelo polímero.

4.1.2 – Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

Esta técnica proporciona informações sobre as constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces do eletrodo. O princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência ω , gerando assim uma corrente AC provocada por um potencial $E \text{ sen}(\omega t)$ que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância, $Z = [\Delta E \text{ sen}(\omega t)] / R$.⁽⁷³⁾

As medidas foram realizadas de maneira comparativa, ou seja, comparou-se os diagramas para o eletrodo limpo e para o eletrodo modificado. A figura 13 mostra esta comparação, em H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Os diagramas foram obtidos em $0,0 \text{ V}$ (ECS), no intervalo de frequência de $100 \text{ kHz} - 10 \text{ mHz}$ e o potencial de amplitude igual a 10 mV .

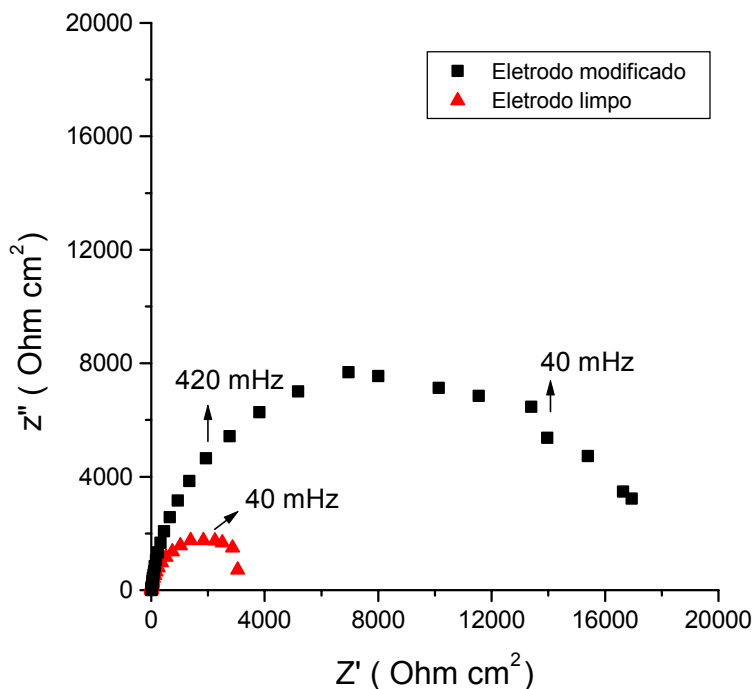


Figura 13 – Diagramas de Nyquist para o eletrodo de platina, em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, num intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e no potencial de $0,0 \text{ V}$ (ECS).

Os sistemas em estudo não podem ser descritos por um simples circuito RC⁽⁷⁴⁾. Os valores de resistências obtidos para frequência de 10 mHz (limite mínimo utilizado nos experimentos) são respectivamente, 3768 Ωcm^2 para o eletrodo de platina e 16900 Ωcm^2 para o eletrodo modificado. Os valores de capacitância obtidos a partir da gráfico $Z_{\text{imag.}}$ vs $1/2\pi f$, foram 746,5 μFcm^{-2} para o eletrodo de platina e 98,3 μFcm^{-2} para o eletrodo de platina modificado. Estes valores são qualitativos e representam a capacitância total do sistema, composta pela capacitância da interface metal/filme, do filme e do filme/solução. O aumento da resistência para o eletrodo modificado sugere a presença do orgânico adsorvido, bloqueando a transferência de carga na região redox do hidrogênio.

Apesar dos resultados experimentais evidenciarem uma modificação da superfície do eletrodo, não se obteve uma constatação visual de um polímero, mesmo em outras medidas onde realizaram-se ciclagens consecutivas e se aplicou um potencial específico e uma densidade de corrente com o objetivo de se eletrooxidar o furfural.

Uma das prováveis causas da ausência do polímero pode ser atribuída a sua dissolução no meio aquoso. Nesse sentido, foram planejados experimentos em meio não-aquoso, que serão descritos a seguir.

4.1.3 - Conclusões parciais em meio aquoso

- Através deste estudo, verificou-se que o furfural é um composto eletroativo em meio aquoso, em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, sobre o eletrodo de platina.
- Verificou-se durante a varredura anódica de potencial, um pico de corrente em $0,97 \text{ V}$ (ECS), atribuído ao processo de eletrooxidação do furfural.
- Observou-se que as densidades de corrente aumentam com o aumento da concentração do orgânico no meio.
- Através dos dados obtidos em diferentes velocidades de varreduras de potencial, observou-se que nenhum outro processo acontece ao mesmo tempo.
- Através das ciclagens consecutivas de potencial, verificou-se que as densidades de corrente do pico de eletrooxidação do furfural aumentam, até o terceiro ciclo. Isto significa uma possível formação de um filme fino sobre a superfície do eletrodo. Efeito semelhante também foi verificado quando se aplicou um potencial anódico e uma densidade de corrente ao eletrodo de trabalho na presença do furfural.
- As medidas de impedância eletroquímica confirmaram a presença de espécies adsorvidas, provavelmente um filme fino, sobre a superfície do eletrodo de platina.

ELETROPOLIMERIZAÇÃO ANÓDICA DO FURFURAL EM MEIO ORGÂNICO

4.2 - Resultados obtidos para o eletrodo de Pt/Pt em acetonitrila, na presença de cloreto de tetrametilamônio

As mesmas estratégias apresentadas no item anterior foram adotadas no meio não aquoso, utilizando a acetonitrila como solvente e cloreto de terametilamônio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, como eletrólito suporte. No entanto, o eletrodo de trabalho passou de platina brilhante para platina platinizada.

A figura 14 apresenta as curvas $I(E)$ do eletrodo de platina platinizada em acetonitrila, na ausência e na presença de furfural. A solução de trabalho também contém 2% (v/v) de água, adicionada para se ter uma melhor solubilização do eletrólito suporte e, eventualmente, um polímero com melhores características condutoras.⁽⁷⁵⁾

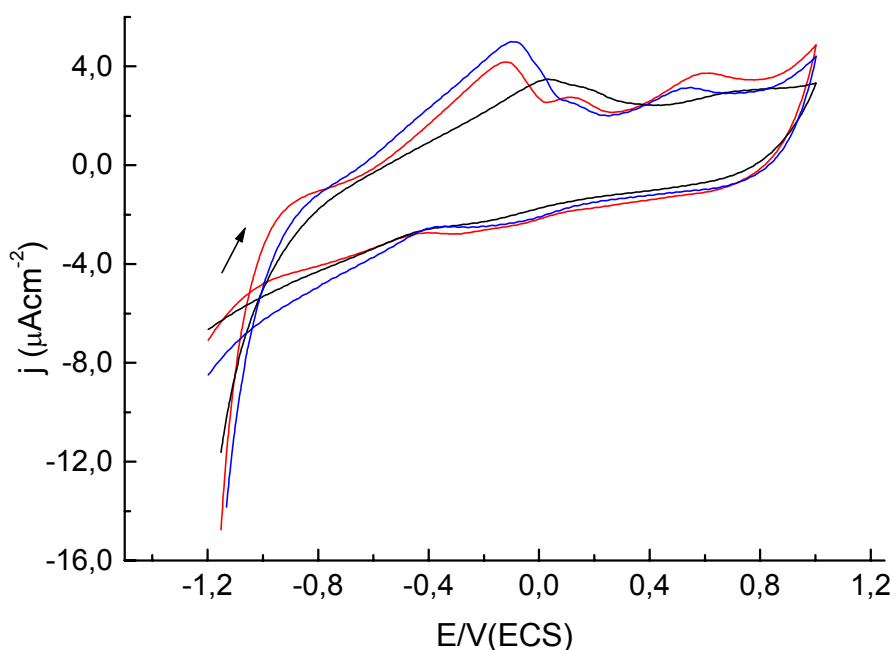


Figura 14 - Curvas potenciodinâmicas para o eletrodo de Pt/Pt em acetonitrila, na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ CTMA, $v = 0,020 \text{ V/s}$, (—) na ausência de furfural, (—) na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de furfural e (—) na presença de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de furfural.

Pela figura 14, observam-se três picos anódicos durante a varredura anódica de potencial. O primeiro, próximo à $-0,20 \text{ V}$ (ECS), provavelmente esteja associado a alguma espécie inicialmente adsorvida do próprio solvente. O valor da densidade de corrente de pico diminui com o aumento da concentração de furfural, sugerindo não ser este o potencial associado com a eletrooxidação do orgânico. Os picos em $0,3 \text{ V}$ e $0,50 \text{ V}$ (ECS), aumentam com o aumento da concentração de furfural, evidenciando que estes estejam associados provavelmente ao processo de eletrooxidação do furfural sobre o óxido de platina.

Uma vez identificado à região de potencial onde poderia se observar o processo de formação do polímero, passou-se para a etapa de crescimento do filme.

4.2.2 - Crescimento do filme polimérico por voltametria cíclica

A figura 15 apresenta as curvas potenciodinâmicas consecutivas do eletrodo de platina em presença de furfural. O intervalo de potencial estudado foi adaptado para se observar a alteração do perfil das curvas em função do número de ciclagens. O voltamograma cíclico da platina neste meio, em ausência de furfural, também é apresentado.

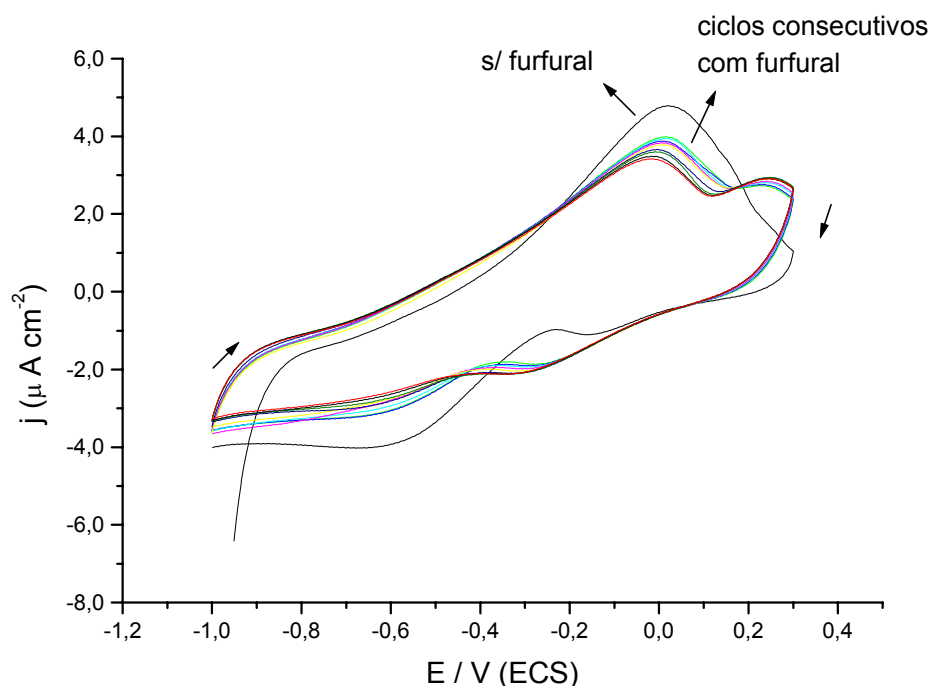


Figura 15 – Curvas potenciodinâmicas para o eletrodo de Pt/Pt em acetonitrila, 0,10 mol L⁻¹ de CTMA, $v = 0,020$ V/s, na presença de furfural 1,0 mol L⁻¹.

Confirmando os resultados observados anteriormente, o primeiro pico refere-se a processos anódicos associados com a participação do solvente na adsorção sobre o eletrodo. A presença do orgânico diminui sensivelmente as densidades de correntes deste processo, sugerindo o estabelecimento de uma competição entre o furfural e a acetonitrila pelos sítios de adsorção.

O segundo pico de corrente, observado entre 0,10 V(ECS) e 0,30 V(ECS), refere-se aos processos de eletrooxidação do furfural sobre a superfície do eletrodo. Este, diminui com o número de ciclagens sugerindo um provável processo de compactação e crescimento do filme polimérico.

Outro dado interessante refere-se ao aparecimento de um pico catódico, observado durante a varredura catódica, próximo à $-0,30$ V(ESC). Estas densidades de correntes, provavelmente, estejam associadas à redução do filme polimérico formado na etapa de eletrooxidação anterior, visto que estas correntes também diminuem com o número de ciclagens. Pode-se considerar estas alterações do comportamento eletroquímico da platina, quando recoberta pelo filme, como sendo atribuído ao caráter condutor do filme, uma vez que a presença do filme não interrompe os processos de transferência de carga na superfície do eletrodo,

4.2.2 – Estratégia eletroquímica para a comprovação da presença do filme

Para verificar a existência do filme sobre a superfície do eletrodo, adotou-se uma estratégia simples para confirmar a mudança do comportamento eletroquímico do eletrodo.⁽⁷⁶⁾ Comparou-se, em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, as curvas $I(E)$ do eletrodo de platina sem o filme e com o eletrodo modificado em acetonitrila pela presença do filme.

A figura 16 apresenta as curvas potenciodinâmicas dos eletrodos não modificados e modificados, conforme procedimento descrito anteriormente.

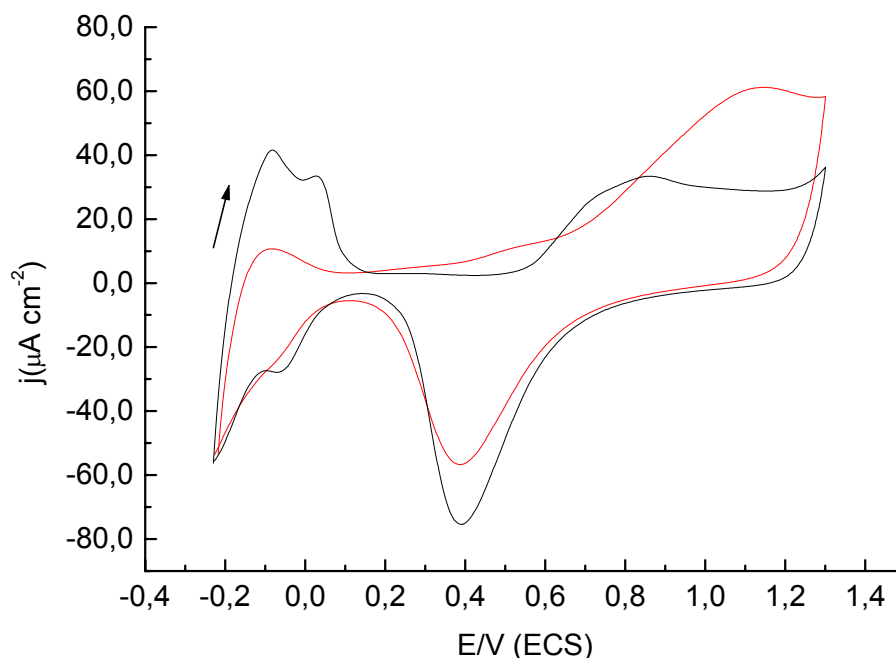


Figura 16 – Curvas potenciodinâmicas para os eletrodos de Pt/Pt, em ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,10 \text{ Vs}^{-1}$. (—) eletrodo não modificado e (—) eletrodo modificado por ciclagem, em acetonitrila, na presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $C_f = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, durante 10 ciclos a $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$.

Observa-se uma alteração do perfil do voltamograma do eletrodo de platina platinizada quando modificado. As correntes anódicas associadas ao processo de eletrooxidação do hidrogênio, entre $-0,25\text{V(ECS)}$ e $-0,10\text{V(ECS)}$, praticamente desaparecem sugerindo o recobrimento quase completo do eletrodo. No entanto, em potenciais mais anódicos, o pico de corrente anódico observado entre $0,70\text{V(ECS)}$ e $1,20 \text{ (ECS)}$, sugere a oxidação do filme com dissolução do mesmo. Esta afirmação baseia-se no pico catódico observado na seqüência, associado à redução da camada do óxido de platina, visto que o mesmo é observado mesmo com o eletrodo modificado.

Os mesmos comentários se aplicam quando se comparam os eletrodo modificados, por crescimento potencioestático e galvanostático conforme se observam nas figuras 17 e 18.

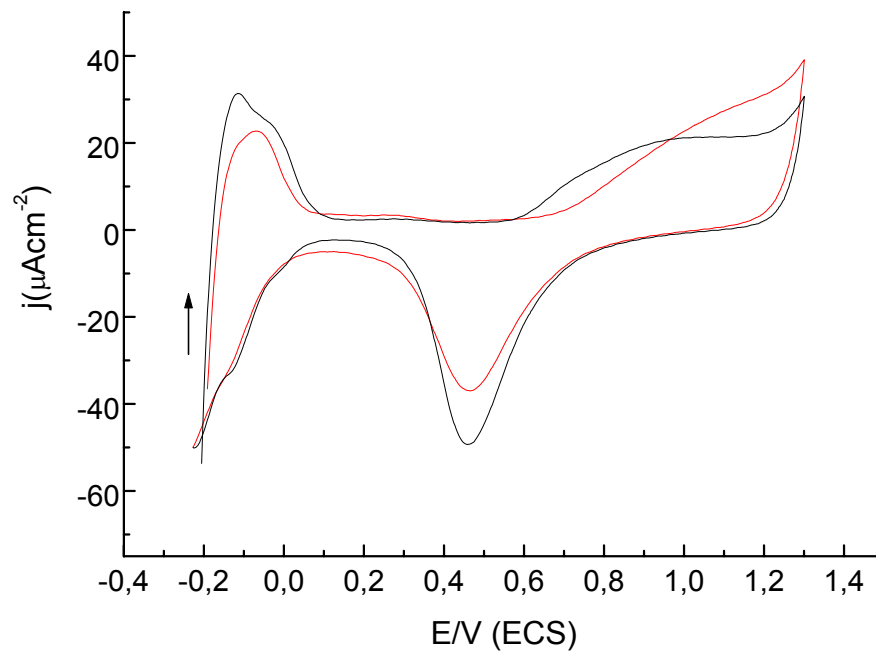


Figura 17 - Curvas potenciodinâmicas para os eletrodo de Pt/Pt, em ácido sulfúrico 0,50 mol L⁻¹. (—) eletrodo não modificado e (—) eletrodo modificado potestaticamente, em acetonitrila, na presença de 0,10 mol L⁻¹ de CTMA, a 0,3 V (ECS), t = 30 min. e C_f = 10 x 10⁻³ mol L⁻¹.

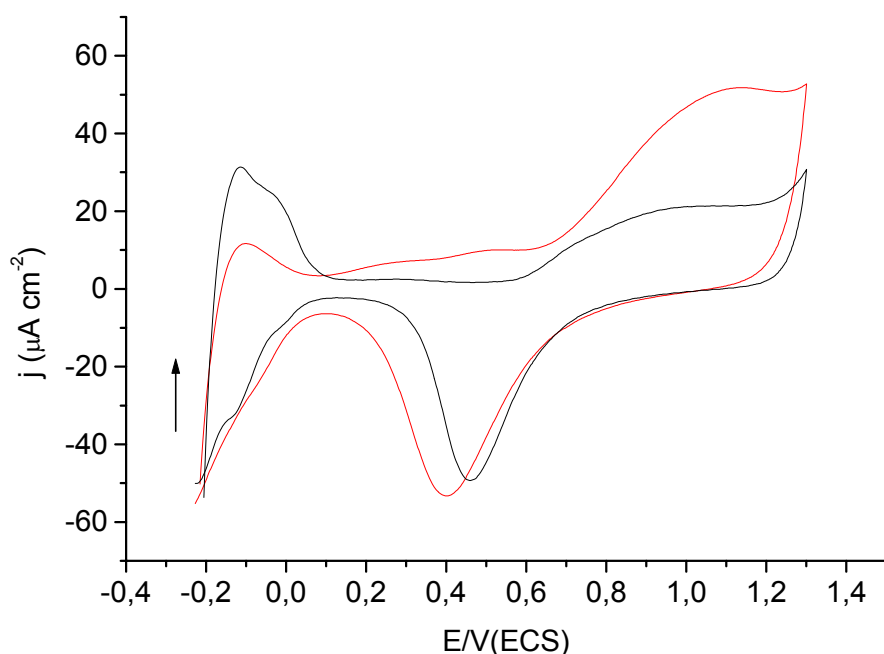


Figura 18 – Curvas potenciodinâmicas para os eletrodo de Pt/Pt, em ácido sulfúrico 0,50 mol L⁻¹. (—) eletrodo não modificado e (—) eletrodo modificado galvanostaticamente, em acetonitrila, na presença de 0,10 mol L⁻¹ de CTMA, 34 μ A cm⁻², t = 2min. e C_f = 10 x 10⁻³ mol L⁻¹.

Comparando-se os resultados obtidos em ácido sulfúrico, verifica-se que o efeito de bloqueio do processo de oxidação do hidrogênio adsorvido, entre -0,2 V(ECS) e 0,1 V(ECS), é menor durante a varredura anódica quando se trata do filme obtido em condições potencioestáticas.

4.2.3 – Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

O eletrodo foi modificado nas condições citadas anteriormente em acetonitrila e as medidas de espectroscopia eletroquímica de impedância foram realizadas em meio aquoso, ácido sulfúrico 0,50 mol L⁻¹, pois quando estas eram realizadas em acetonitrila, os resultados apresentavam-se muito dispersos e não apresentavam muita reprodutibilidade.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas no potencial de 0,0 V (ECS), assim como no item 4.1.2, onde nesse potencial ocorre a redução do hidrogênio.

Os diagramas do eletrodo modificado através de ciclagens consecutivas na presença de furfural 10×10^{-3} mol são mostrados nos diagramas das figuras 19 e 20.

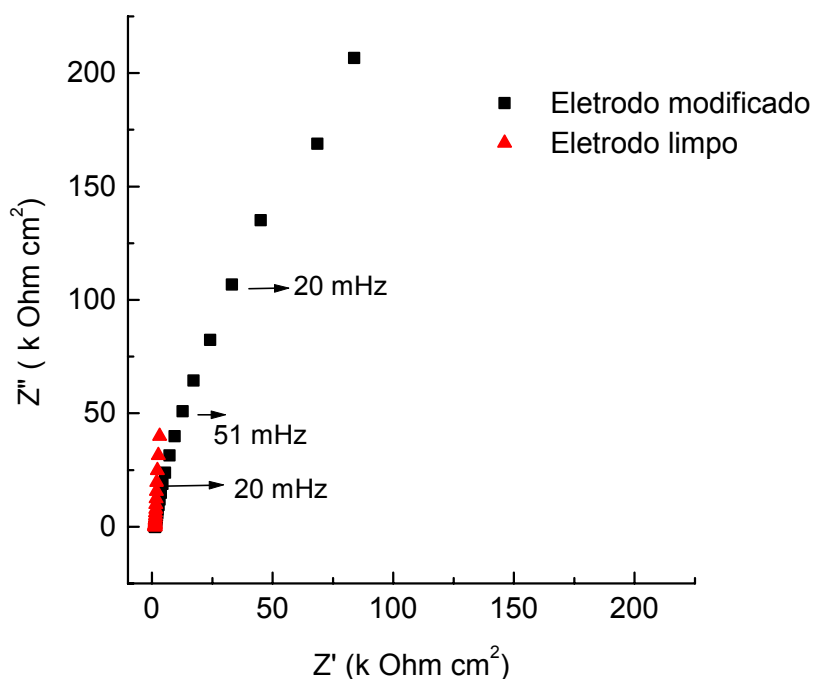


Figura 19 - Diagrama de Nyquist para o eletrodo Pt/Pt em H₂SO₄, medida em 0,0 V. O eletrodo foi modificado por ciclagens consecutivas, na presença de 10×10^{-3} mol L⁻¹ de furfural em acetonitrila na presença de CTMA.

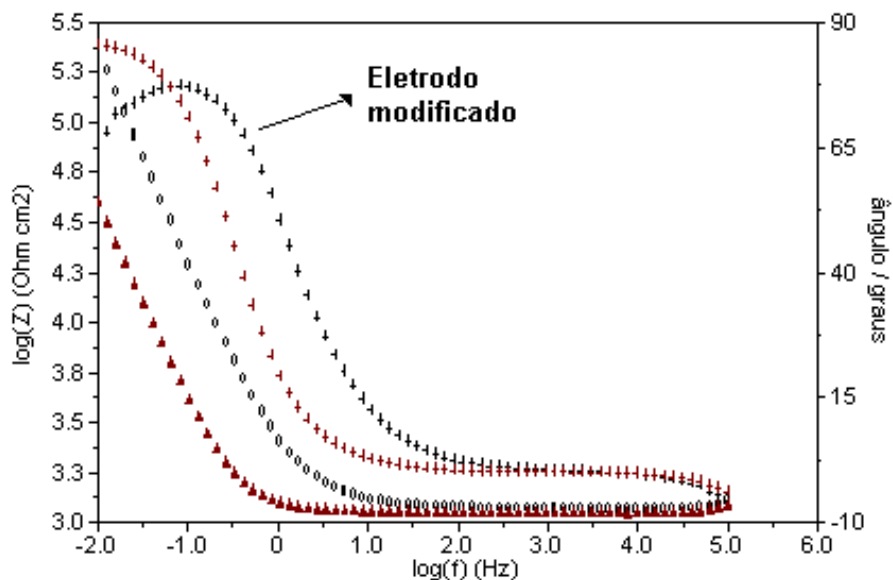


Figura 20 - Diagrama de Bode para o eletrodo Pt/Pt em H₂SO₄, medida em 0,0 V. O eletrodo foi modificado por ciclagens consecutivas, na presença de $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de furfural em acetonitrila na presença de CTMA.

Através dos diagramas de Bode foram obtidas as resistências para na frequência 10 mHz . Verificou-se que ocorre um aumento dos valores, sendo que para o eletrodo limpo a resistência obtida é igual a 50,11 k Ohm cm² e para o eletrodo modificado por ciclagens consecutivas, a resistência é igual a 251 k Ohm cm² .

Os valores de capacitância total do sistema com o eletrodo não modificado foi de 338,70 $\mu \text{ F cm}^{-2}$ e com o eletrodo modificado foi de 75,65 $\mu \text{ F cm}^{-2}$. Esta diminuição no valor de capacitância é atribuída ao fato, que a presença do filme aumenta a resistência aos processos de transferência de carga.

4.2.4 - Aspectos morfológicos do filme formado

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada no sentido de se visualizar o filme polimérico formado sobre a superfície do eletrodo de platina platinizada, apenas nos ensaios galvanostáticos. Os resultados obtidos com a adição de 2% (v/v) de água, mostram que o filme polimérico não se desenvolvia de forma uniforme sobre a superfície do eletrodo, sugerindo um processo de dissolução do mesmo no solvente.

A aderência do polímero aumentou quando se trabalhou com um volume menor de água. Os resultados obtidos com 0,2% de água confirmam esta constatação conforme se observa na figura 21.

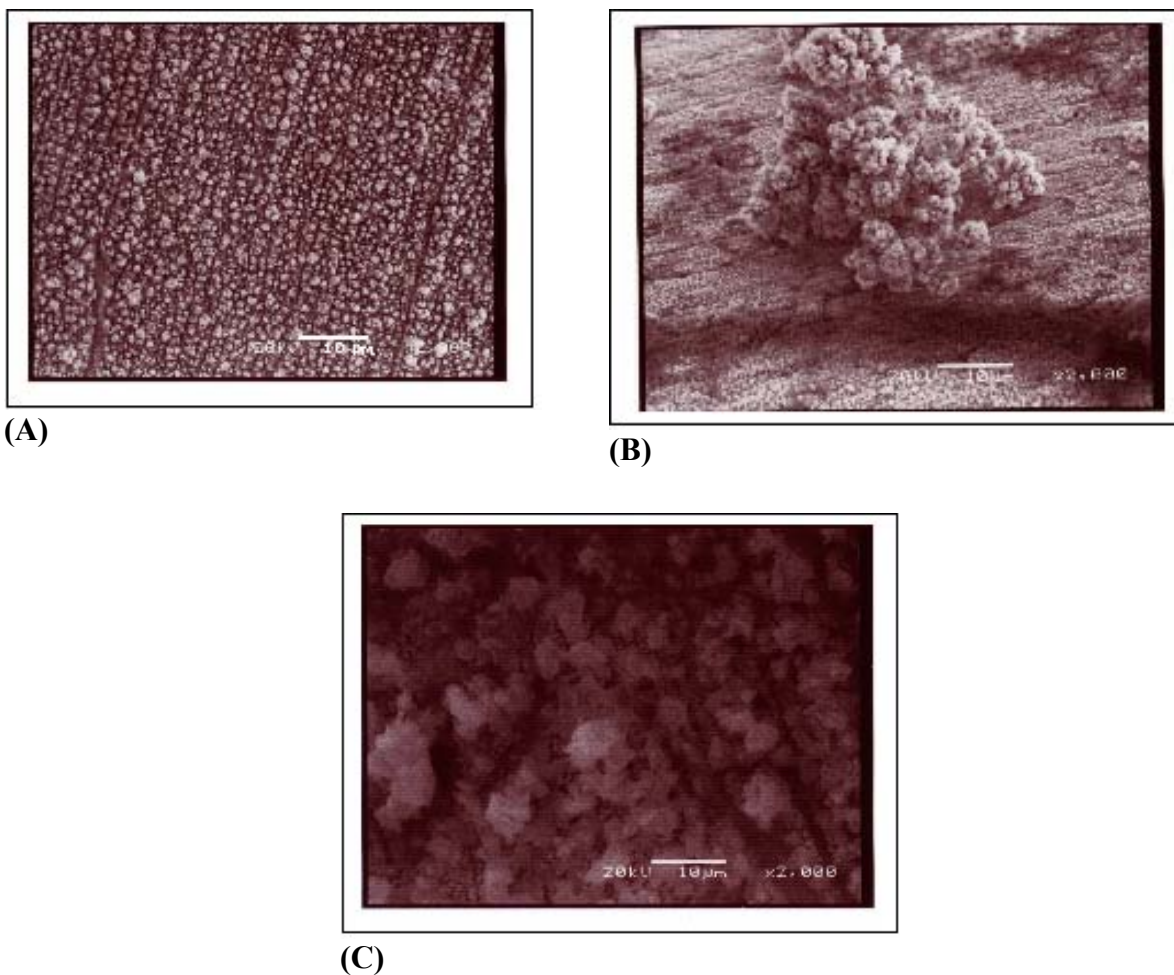


Figura 21 – MEV para o eletrodo de Pt/Pt, (A) não modificado, (B) modificado galvanostaticamente na presença de 2% (v/v) de água e (C) eletrodo modificado galvanostaticamente na presença de 0,2% (v/v) de água.

Nelas são apresentadas as microscopias (MEV) do eletrodo de platina platinizada, limpo, do eletrodo recoberto com o filme obtido galvanostaticamente em acetonitrila contendo 2% (v/v) de água e, do eletrodo recoberto com o polímero em acetonitrila contendo 0,2%(v/v) de água. Pela figura 21(B) observa-se que a superfície rugosa do eletrodo limpo deu origem à uma mais lisa, no caso do meio com alto teor de água. Neste caso, ainda se observam grânulos de crescimento do polímero, que cresceram ou resistiram ao processo de dissolução no meio, ou que não se desenvolveram totalmente em função do alto teor de água.

No entanto, a diminuição do teor de água no meio para 0,20% (v/v) favorece o desenvolvimento e a aderência do filme conforme se constata na figura 21(C). Nesta, a presença do filme indica uma morfologia porosa com crescimento não homogêneo. No caso da eletropolimerização do pirrol, em meio aquoso, foi observado uma maior porosidade, do que o filme obtido em acetonitrila na presença de 2% de água.⁽³³⁾

4.2.5 – Conclusões Parciais da obtenção do filme em acetonitrila

- Através das técnicas eletroquímicas verificou-se que o furfural sofre oxidação sobre o eletrodo de Pt/Pt em acetonitrila. Este fato foi comprovado com o aparecimento de um pico de densidade de corrente em 0,30V (ECS)
- O furfural forma um filme polimérico, nas condições estudadas.
- Através da diminuição da quantidade de água no sistema, verificou-se que ocorre uma melhora na aderência do filme de polifurfural sobre a Pt/Pt em acetonitrila.
- Os resultados de impedância eletroquímica mostram que os processos de transferência de carga na superfície do eletrodo diminuem na presença do filme.

ELETROPOLIMERIZAÇÃO CATÓDICA DO FURFURAL EM MEIO ORGÂNICO

4.3 - Resultados obtidos para o eletrodo de Pt, em acetonitrila na presença de cloreto de lítio como eletrólito suporte

Os dados apresentados a seguir refletem um re-direcionamento do trabalho, no sentido de se abordar os aspectos de formação de um filme de polifurfural à partir da eletrorredução do furfural sobre o eletrodo de platina brilhante em acetonitrila.

Esta escolha baseou-se no fato do furfural ser um eletróforo, ou seja, o composto pode ser oxidado a ácido furóico ou reduzido a álcool furfurílico⁽⁶³⁾

A possibilidade de formação de resinas poliméricas a partir do álcool furfurílico⁽⁶⁷⁾ ou furfural⁽⁶⁸⁾ são metodologias químicas conhecidas. Nesse sentido, procurou-se determinar o comportamento eletroquímico do furfural, durante o processo de eletrorredução sobre o eletrodo de platina, alterando o eletrólito suporte para cloreto de lítio e, sem qualquer adição de água no solvente. A substituição dos sais de amônio quaternário pelo cloreto de lítio foi necessária em função da possível formação de um complexo de inserção com a platina, resultando em altos valores de correntes catódicas.⁽⁷⁷⁾

A presença de água no meio reacional altera as características do filme polimérico formado.⁽⁷⁹⁾ Tendo em vista os resultados anteriores indicando um efeito supressor sobre o processo de formação do polímero, se optou em se trabalhar com acetonitrila pura contendo 0,1%(v/v) de água conforme especificações do fabricante.

Como se trata de um possível processo competitivo entre o furfural e a acetonitrila sobre os sítios de adsorção da platina, iniciou-se esta parte do trabalho avaliando o comportamento do eletrodo de platina no meio, sem a presença de furfural.

Os dados apresentados a seguir referem-se a caracterização da adsorção da acetonitrila sobre a platina, bem como ao efeito de adição de água.

4.3.1 Comportamento eletroquímico da acetonitrila

A figura 22 apresenta os voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em acetonitrila com cloreto de lítio $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes tempos de adsorção no potencial de $-2,0 \text{ V(Ag/AgCl)}$. O perfil voltamétrico do eletrodo mostra um pico de corrente observado durante a varredura anódica e um outro durante a varredura catódica. Diferentes tempos de adsorção foram estudados com o objetivo de se confirmar uma etapa adsorptiva, seja do solvente (ACN) seja da água residual presente no mesmo.

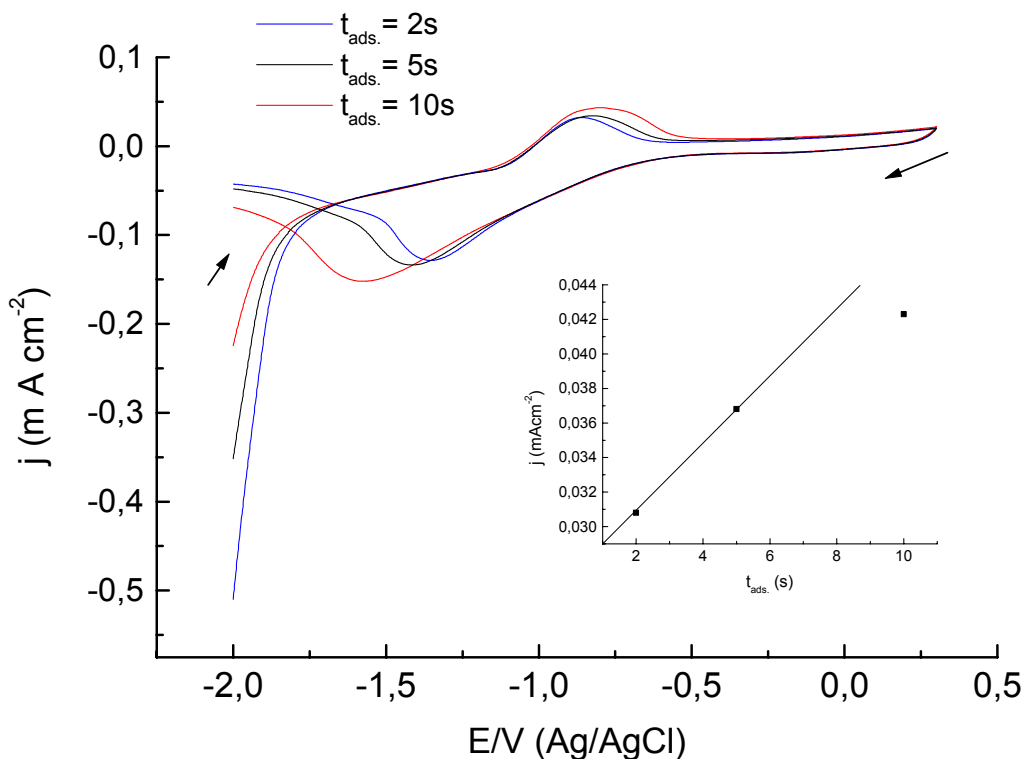


Figura 22 – Voltamogramas para o eletrodo de platina em acetonitrila, com cloreto de lítio $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes tempos de adsorção em $-2,0 \text{ V}$ e $v = 0,20 \text{ V s}^{-1}$.

A figura 22 evidencia um nítido aumento dos valores de densidades de correntes associadas a ambos os picos, sugerindo um aumento das quantidades de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo, envolvidas tanto no processo de oxidação (pico anódico), como de redução (pico catódico). O gráfico inserido na figura 22, mostra a relação do t_{ads} com a densidade de corrente do pico anódico.

Um outro detalhe importante refere-se as correntes catódicas obtidas no potencial inicial de $-2,0$ V(ECS). A diminuição dos valores de densidades de correntes sugere um maior recobrimento do eletrodo com as espécies adsorvidas.

A confirmação de que estes picos estão associados com a água presente no meio, pode ser visualizada na figura 23. Nela são apresentados os voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em acetonitrila com quantidades crescentes de água, obtidos em tempo de adsorção igual a zero.

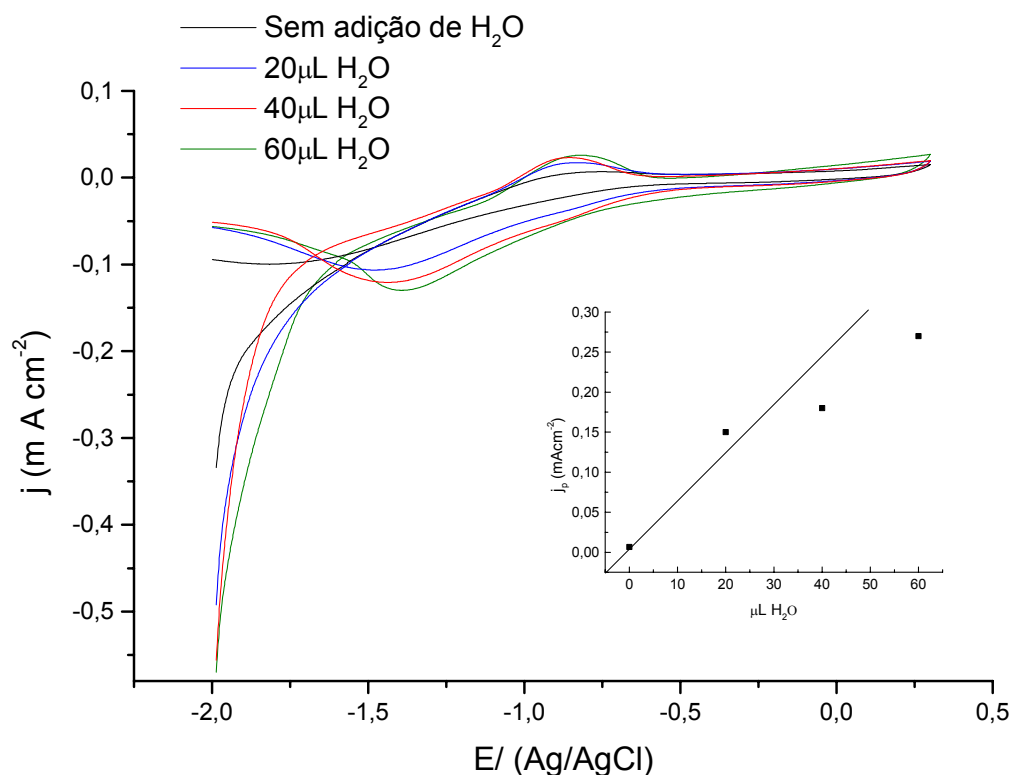


Figura 23 - Voltamogramas para o eletrodo de Pt em acetonitrila, com cloreto de lítio $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com cloreto de lítio $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, na ausência de água e na presença de diferentes quantidades de água H₂O

Os picos anódicos e catódicos aumentam proporcionalmente com o aumento da quantidade de água, confirmando estarem estes associados à processos de transferência de carga com a água adsorvida. O gráfico inserido na figura 23, mostra a variação da densidade de corrente do pico com a quantidade de água presente no meio. Outro dado desta figura refere-se às correntes catódicas em $-2,0$ V(Ag/AgCl) que aumentam proporcionalmente com o aumento da quantidade de água adicionada, confirmando a participação desta substância nos processos competitivos sobre a superfície do eletrodo.

A principal conclusão destes experimentos é que tanto a acetonitrila como a água se adsorvem forma competitiva sobre a superfície do eletrodo⁽⁴⁷⁾, podendo se inferir uma eventual participação destas espécies na formação do polímero.

4.3.2 - Obtenção do filme polimérico

Uma vez definida a interação entre o solvente (ACN) e a água residual contida no mesmo, com a superfície do eletrodo, adotou-se a mesma estratégia apresentada nos capítulos anteriores.

Procedeu-se ao estudo de crescimento do filme polimérico a partir dos procedimentos eletroquímicos apresentados, ou seja, voltametria cíclica, cronopotenciometria e conoamperometria.

Os estudos foram feitos em acetonitrila com LiCl $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ sem adição de água, contendo furfural na concentração de 1,0 mol L⁻¹

4.3.2.1 - Ensaios galvanostáticos

Com o mesmo objetivo de se estudar o processo de eletropolimerização do furfural sobre Pt brilhante em acetonitrila, realizaram-se ensaios galvanostáticos, onde o eletrodo de trabalho foi polarizado negativamente e o contra eletrodo positivamente. A densidade de corrente aplicada ao sistema foi fixada em 5 mA/cm² durante diferentes tempos de polimerização.

Os ensaios galvanostáticos foram realizados sob agitação da solução de trabalho para facilitar o processo de transporte do orgânico até a superfície do eletrodo de trabalho.

A confirmação da formação do filme sobre o eletrodo de trabalho pode ser visualizada na figura 24, onde se observa um filme nítido de cor amarelada e aderente ao substrato. É bem visível, também uma elevada porosidade do mesmo.

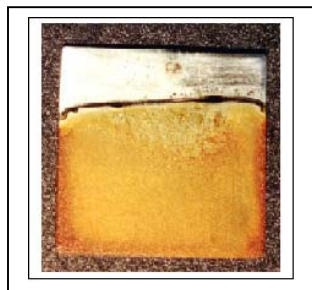


Figura 24 – Fotografia do eletrodo de platina, modificado galvanostaticamente, em acetonitrila na presença de $\text{LiCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de furfural $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com ampliação de 4 vezes.

Um detalhe importante observado durante o experimento, refere-se à diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Devido a baixa condutividade da solução de trabalho, observaram-se valores de potenciais próximos a 50 V. Além disso, observou-se um forte amarelamento da solução no final do experimento, sugerindo que parte do furfural se oxidou no contra eletrodo, formando espécies coloridas.

Apesar da confirmação visual da presença do polímero sobre a superfície do eletrodo, procedeu-se com a mesma estratégia adotada nos meios anteriores, ou seja, a comprovação da modificação do eletrodo em função do filme superficial. Para isto, transferiu-se o eletrodo de trabalho modificado para uma solução de LiCl em acetonitrila sem a presença de furfural.

A figura 25 apresenta os voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina limpo e do modificado, registrados em acetonitrila.

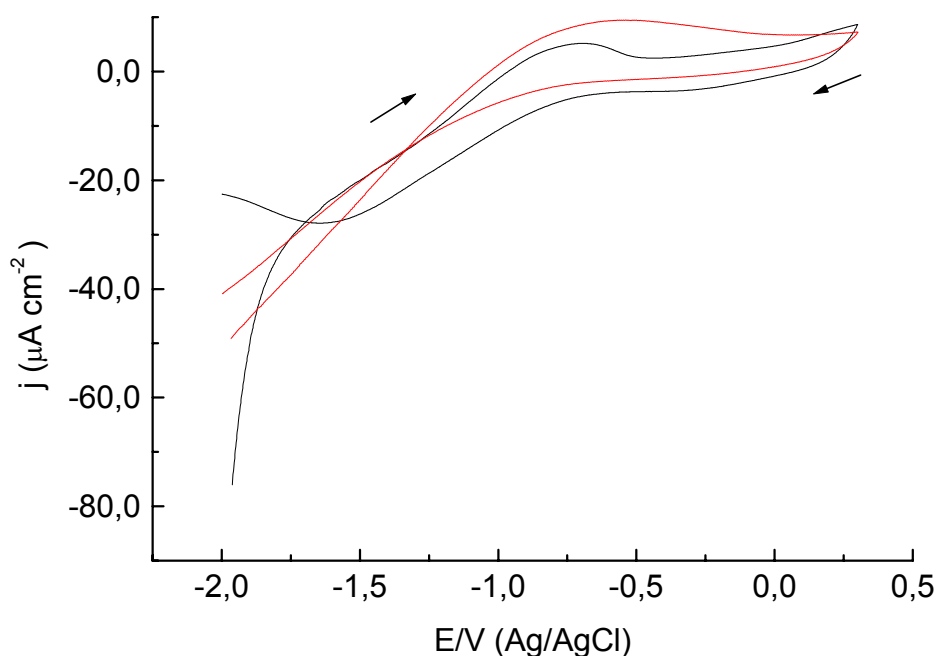


Figura 25 - Curvas E(I) para o eletrodo de Pt em acetonitrila, com cloreto de lítio $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, em condições ambientes, $v = 0,02$ V/s, para os eletrodo: (—) eletrodo de Pt e (—) para o eletrodo de Pt modificado aplicando-se $5\text{mA}/\text{cm}^2$ por 60min.

Pela figura 25 observa-se uma diminuição das densidades de correntes catódicas iniciais e um aumento das densidades de correntes anódicas, durante a varredura anódica de potencial. É visível a modificação do perfil eletroquímico do eletrodo em função da presença do filme, devido à oxidação do filme.

O efeito do tempo de polarização do eletrodo é uma variável importante, que foi explorada de forma a se definir em quanto tempo o eletrodo de platina está totalmente recoberto pelo polímero. Para se chegar a esta informação adotou-se como estratégia a determinação da carga de polarização do eletrodo em $-2,0$ V (Ag/AgCl) durante 300 s em acetonitrila sem a presença de furfural, conforme mostra a figura 26. Neste potencial os processos de transferência de carga, envolvendo a redução de alguma espécie (água ou acetonitrila) serão utilizados

para se comparar o eletrodo não modificado com o modificado em diferentes tempos de crescimento do filme.

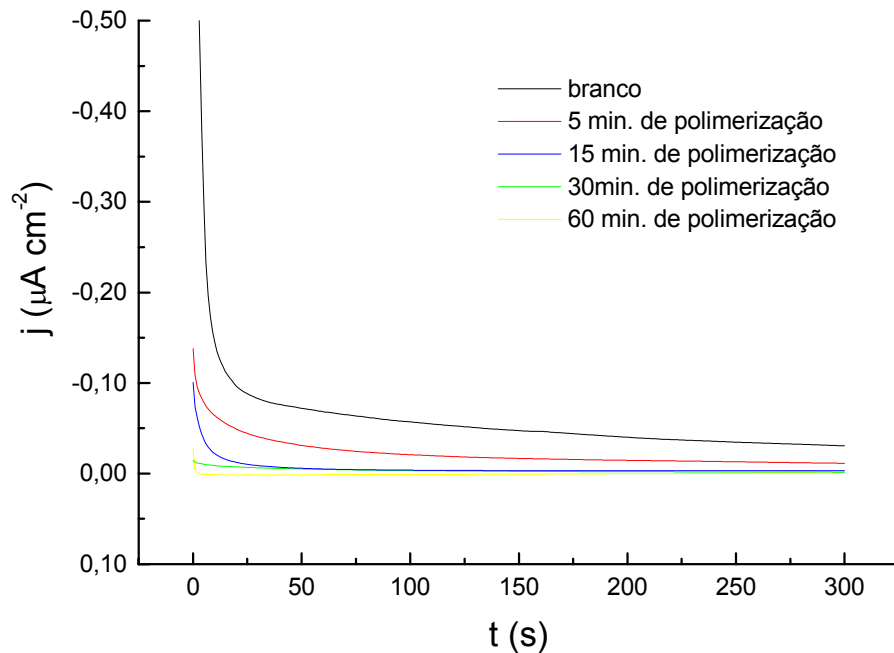


Figura 26 – Cronoamperogramas para o eletrodo modificado, em acetonitrila sem fufural em $-2,0$ V (Ag/AgCl), durante 300s.

O grau de recobrimento do eletrodo foi calculado a partir da equação 4.

$$\theta = \frac{Q_{\text{red.}}^{\text{ENM}} - Q_{\text{red.}}^{\text{EM}}(t)}{Q_{\text{red.}}^{\text{ENM}}} \quad (4)$$

Onde:

$Q_{\text{red.}}^{\text{ENM}}$ → Carga de redução observada do eletrodo não modificado

$Q_{\text{red.}}^{\text{EM}}(t)$ → Carga de redução do eletrodo modificado em diferentes

tempos.

A tabela 1 mostra o efeito da espessura do filme sobre o cronoamperograma registrado e comparado com o eletrodo não modificado, na forma de grau de recobrimento.

Tabela 1 - Valores de carga e grau de recobrimento, obtidos dos cronoamperogramas obtidos em $-2,0$ V (Ag/AgCl), durante 5 min. Para o eletrodo de platina modificado galvanostaticamente, $j = 5$ mA cm⁻², $C_f = 1,0$ mol L⁻¹, em diferentes tempos de polimerização ($t_{polim.}$).

	$t_{polim.} = 5$ min.	$t_{polim.} = 15$ min.	$t_{polim.} = 30$ min.	$t_{polim.} = 60$ min.
Q (m C cm ⁻²)	6,79	1,70	1,0	0,0
θ	0,64	0,91	0,94	1,0

Os dados confirmam que, nesta condições, de concentração de furfural, o recobrimento total do eletrodo ocorre 60 min, após o início de polarização.

4.3.2.2 - Ensaios por voltametria cíclica

Os resultados galvanostáticos foram conclusivos para a escolha dos procedimentos a serem adotados na técnica de crescimento por voltametria cíclica. Tendo em vista a grande diferença de potencial observada, de -50 V à -70 V entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, procurou-se trabalhar dentro da faixa operacional do equipamento. Nesse sentido, o crescimento do filme, ocorreu durante ciclagens sucessivas de potencial dentro do intervalo de $-7,0$ V(Ag/AgCl) à $-6,0$ V(Ag/AgCl), à uma velocidade de $0,020$ mV/s, até a constatação da presença do filme, visualmente identificado, sobre a superfície do eletrodo. Este intervalo foi o que apresentou resultados mais satisfatórios.

A confirmação da formação do filme sobre o eletrodo de trabalho foi percebida a olho nu, onde se visualizou um filme bem nítido, de cor amarela,

aderente à superfície do metal e poroso. Apesar desta evidência, a mesma estratégia de caracterização do eletrodo modificado foi adotado, de forma semelhante ao método anterior.

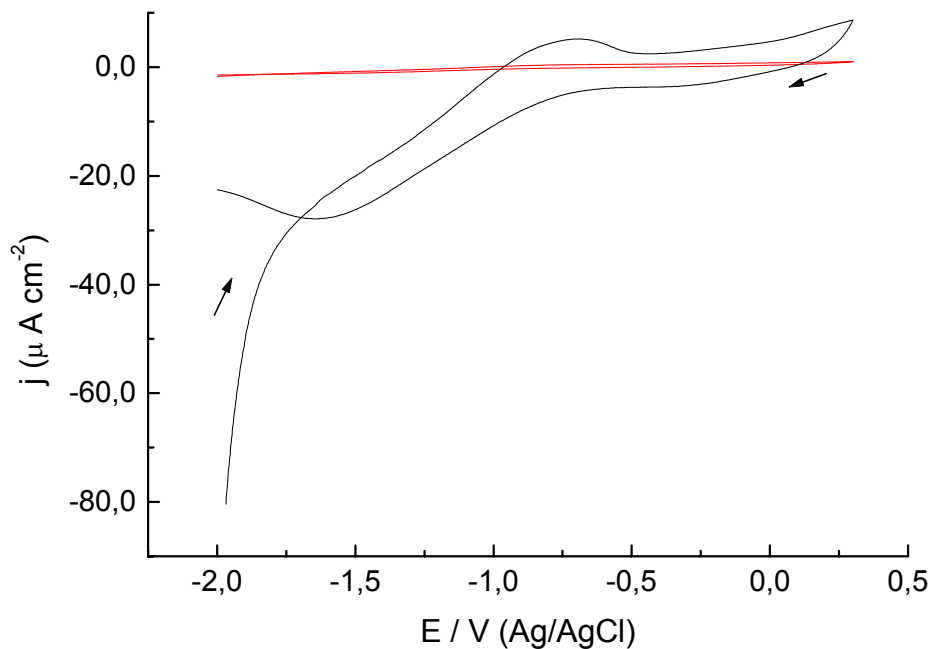


Figura 27- Curvas E(I) para o eletrodo de Pt em acetonitrila, com cloreto de lítio $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em condições ambientes, $v = 0,02\text{V/s}$, para os eletrodo: (—) eletrodo de Pt e (—) para o eletrodo de Pt modificado com o filme obtido por 100 ciclagens consecutivas.

O eletrodo, agora modificado pela presença do filme, alterou completamente o seu perfil eletroquímico, conforme se observa na figura onde são apresentados os voltamogramas cíclicos do eletrodo da platina lisa e, conseqüentemente do eletrodo com filme aderido por ciclagens consecutivas, 100 ciclos. O resultado obtido sugere a formação de um filme mais isolante, com características pouco condutoras, capaz de recobrir totalmente a superfície do eletrodo.

4.3.2.3 - Ensaios potenciostáticos

Tendo em vista que a redução eletroquímica do furfural com a formação de um filme sobre a superfície do eletrodo ficou evidente pela voltametria cíclica e pela cronopotenciometria (ensaios galvanostáticos), realizaram-se ensaios mantendo-se o potencial do eletrodo de trabalho constante (cronoamperométricos). O potencial foi mantido constante em $-7,0$ V (Ag/AgCl), durante 60min.

As curvas corrente x tempo foram registradas e são apresentadas na figura 28, na ausência e na presença de furfural.

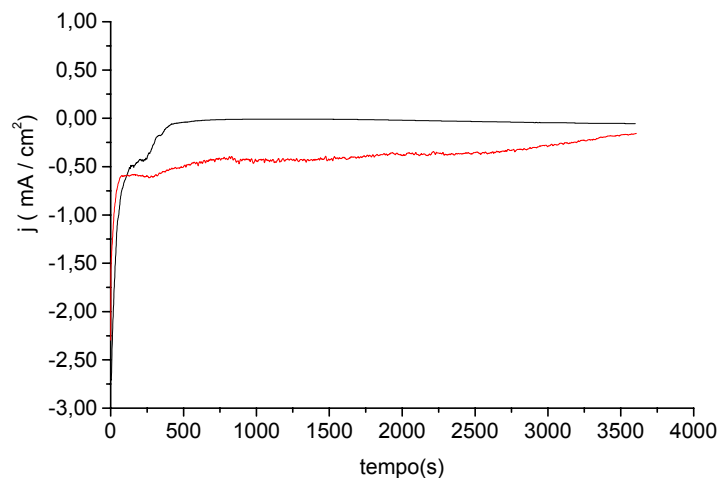


Figura 28 – Cronoamperogramas para o eletrodo de Pt em acetonitrila, na presença de LiCl, (—)na ausência de furfural e (—) na presença de $1,0$ mol L⁻¹ de furfural.

Na comparação acima dos cronoamperogramas, observa-se que na presença do orgânico, após o salto de densidade de corrente inicial, a densidade de corrente se estabiliza em valores mais negativos. Isto é atribuído ao processo de eletrorredução das moléculas de furfural na superfície do eletrodo de trabalho, na qual se origina o filme polimérico.

Determinou-se a carga global, envolvida nos processos de eletrorredução da seguinte maneira:

$$Q_{\text{Red. Total}} = Q_{\text{Red. Fur. + Acet.}} - Q_{\text{Red. Acet.}} \quad (5)$$

Onde:

$Q_{\text{Red. Ace}}$ = Carga associada ao processo de redução da acetonitrila

$Q_{\text{Red. Fur. + Acet}}$ = Carga associada aos processos de redução da acetonitrila e do furfural.

Resultado: $Q_{\text{Red. Total}} = 1,108 \text{ C / cm}^2$

De modo semelhante, o filme formado sobre a superfície do eletrodo, tornava-se visível após 5min. de polarização em $-7,0 \text{ V (Ag/AgCl)}$.

O comportamento eletroquímico do eletrodo modificado obtido por esta técnica pode ser observado na figura 29. Verifica-se que o mesmo está bastante alterado, evidenciando o bloqueio de processos de transferência de carga, que ocorrem no intervalo de potencial estudado.

A exemplo dos itens anteriores, também se caracterizou a modificação do comportamento eletroquímico do eletrodo pela presença do filme, comparando-se o perfil voltamétrico em acetonitrila entre o eletrodo modificado e não modificado.

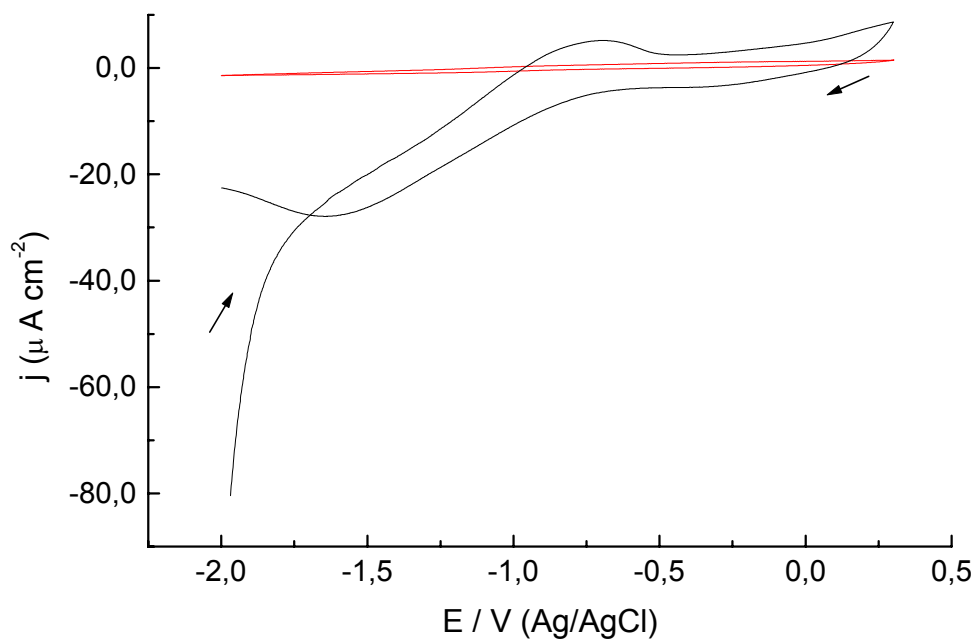


Figura 29 – Curvas E(I) para o eletrodo de Pt em acetonitrila, com cloreto de lítio $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em condições ambientes, $v = 0,02 \text{ V/s}$, para os eletrodos: (—) eletrodo de Pt e (—) eletrodo de Pt modificado por aplicação de $-7,0 \text{ V (Ag/AgCl)}$ durante 3600s..

4.3.3 - Medidas espectrofotométricas

Com o intuito de acompanhar o consumo de furfural da solução durante o processo de eletropolimerização, fez-se a determinação da absorção da solução após a eletrólise, uma vez que o composto absorve fortemente na região do ultravioleta e, o seu consumo implicaria no abaixamento do valor da absorbância.

Partiu-se de uma solução $1,0 \text{ mol/l}$ de furfural, onde aplicou-se 15 mA , durante 3600 s .

Para calcular o quanto de furfural foi consumido no processo de eletropolimerização, fizeram-se medidas de absorbância da solução após a eletrólise. Os espectros dos padrões e da amostra são mostrados na figura 30.

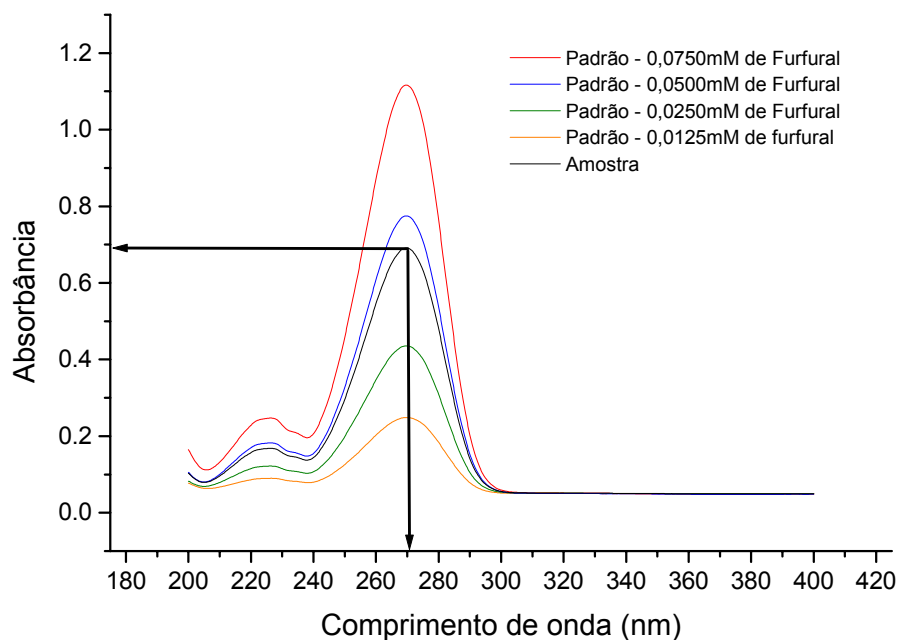


Figura 30 – Espectro na região do UV para os padrões e para a amostra contendo furfural.

Observa-se que o furfural apresenta duas bandas de absorção bem características. Um pico em 270 nm e outro em 225 nm. Constata-se que as soluções seguem a Lei de Beer, ou seja a absorbância é proporcional a concentração das espécies absorventes.

Com este resultado foi possível fazer um gráfico da concentração versus a absorbância e determinar a concentração de furfural na amostra.

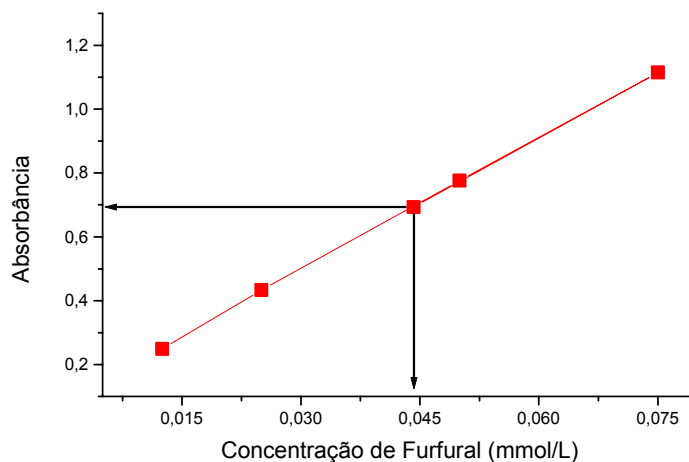


Figura 31 – Concentração de furfural versus absorbância para padrões e para a amostra (indicada) obtida da solução onde foi realizada a eletrólise do furfural.

Através da medida de absorbância para a amostra chegou-se a concentração de furfural remanescente na solução: $C_f = 4,42 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ de **furfural**

Para interpretar este resultado calculou-se a massa de furfural remanescente na solução e comparou-se com a massa inicial antes da eletrólise. A diferença corresponde ao valor da massa de furfural consumido igual a 0,2229 g.

Tendo o valor da corrente aplicada (15 mA) e o tempo exato da eletrólise (60min.), calculou-se a massa de furfural que, teoricamente, deveria ser consumida admitindo um processo envolvendo 2 F por mol de furfural eletrolisado. O valor encontrado foi de 0,02671g.⁽⁷⁸⁾

Fica evidente pela alta diferença nos valores obtidos que algum processo paralelo de decomposição do furfural se apresentou durante a eletrólise.

4.3.4 - Medidas de EIE para os filmes poliméricos

As análises de espectroscopia impedância eletroquímica foram realizadas em acetonitrila, com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de tetrafluorborato de tetra n-butilamônio (TFBTnBA), na ausência do furfural. A troca do eletrólito suporte foi feita com o objetivo de se aumentar a condutividade da solução de trabalho, objetivando um aumento na reprodutibilidade dos dados. Usando-se como contra eletrodo uma rede de platina, e como eletrodo de referência Ag/AgCl. Os dados foram obtidos na faixa de frequência de 10 kHz a 50 mHz, aplicando-se 10 mV de amplitude e em diferentes potenciais. O eletrodo de trabalho após o processo de eletropolimerização foi colocado em acetonitrila contendo o sal, durante 18 horas para estabilizar, antes de cada medida. Este procedimento foi necessário visto que o eletrodo após a polimerização apresentava um comportamento irreprodutível, atribuído ao excesso de carga acumulada durante a eletrólise.

As escolhas dos potenciais para fazer as medidas de impedância eletroquímica, basearam-se no perfil potenciodinâmico do eletrodo modificado, na ausência do furfural.

O perfil do eletrodo de platina após o processo de eletropolimerização galvanostática é apresentado na figura 32.

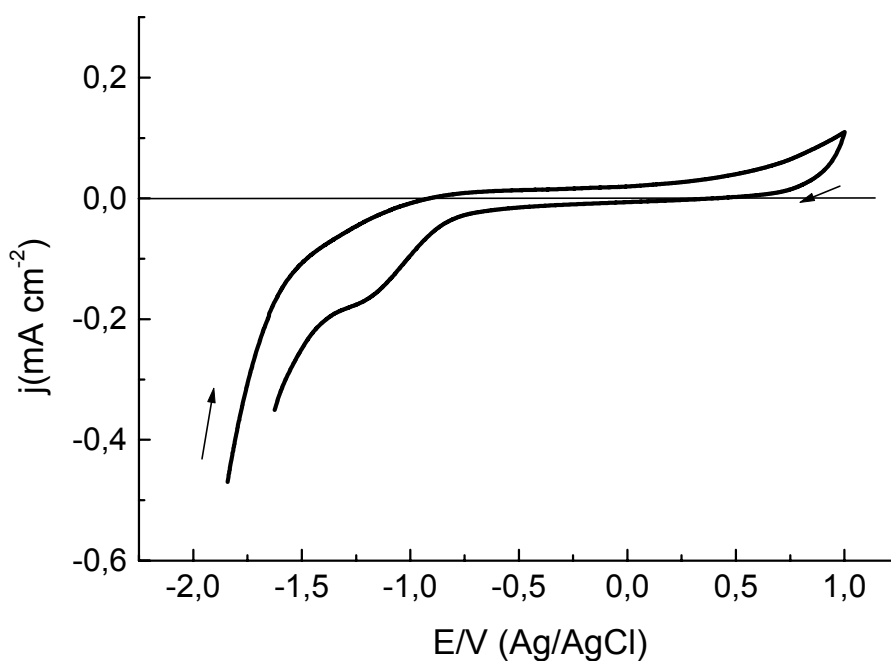


Figura 32 – voltamograma para o eletrodo de platina, modificado galvanostaticamente, $v = 0,020 \text{ V/s}$, na presença de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de tetrafluorborato de tetra n-butilamônio em acetonitrila.

Pela figura observam-se processos de transferência de carga envolvendo a eletrorredução (de $-2,0 \text{ V}$ a $-0,75 \text{ V}$ [Ag/AgCl]), e de eletrooxidação (de $0,25 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ [Ag/AgCl]). Cabe salientar a existência de um amplo intervalo de potencial onde não se observam correntes significativas (de $-0,75$ à $0,25 \text{ V}$ [Ag/AgCl]). Nesse sentido, escolheu-se trabalhar em um intervalo de potencial envolvendo processos de transferência de carga do tipo: $R \rightarrow O + ne^-$

4.3.4.1 - Medidas de EIE para o filme obtido galvanostaticamente

O eletrodo modificado galvanostaticamente, $j = 5 \text{ mAcm}^{-2}$, durante 60 min., em acetonitrila, na presença de $\text{LiCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, e na presença de furfural $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, foi colocado em repouso, como explicado anteriormente. Após a estabilização realizou-se as medidas de impedância.

A figura 33 mostra os diagramas de Nyquist e Bode para o eletrodo modificado galvanostaticamente, em diferentes potenciais.

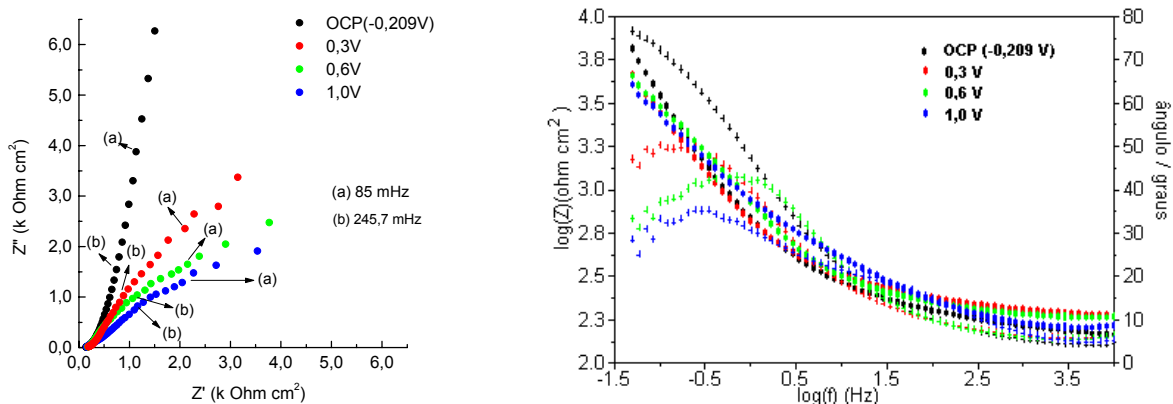


Figura 33 – Diagramas de Nyquist e Bode para o eletrodo de platina modificado galvanostaticamente, em acetonitrila contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de TFBTnBA. Os diagramas foram obtidos em diferentes potenciais.

Analisando-se os diagramas, pode-se dizer que o potencial onde se realiza a medida é um fator importante, para se determinar as características elétricas do polímero.

Verifica-se que quando a medida é realizada em potencial de circuito aberto (- 0,209 V) é predominantemente capacitivo e o filme apresenta-se mais resistivo.

Os diagramas obtidos em 0,6V e 1,0V apresentam a altas freqüências um comportamento capacitivo seguido por um processo difusional a baixas freqüências.

Durante o processo de polimerização notou-se que o tempo é uma variável determinante na espessura do filme, obteve-se o polímero galvanostaticamente em diferentes tempos de polimerização e realizou-se as medidas de impedância eletroquímica com estes. A figura 34 mostra o efeito do tempo de polimerização,

para o processo galvanostático. A medida de impedância foi realizada em 0,60 V (Ag/AgCl).

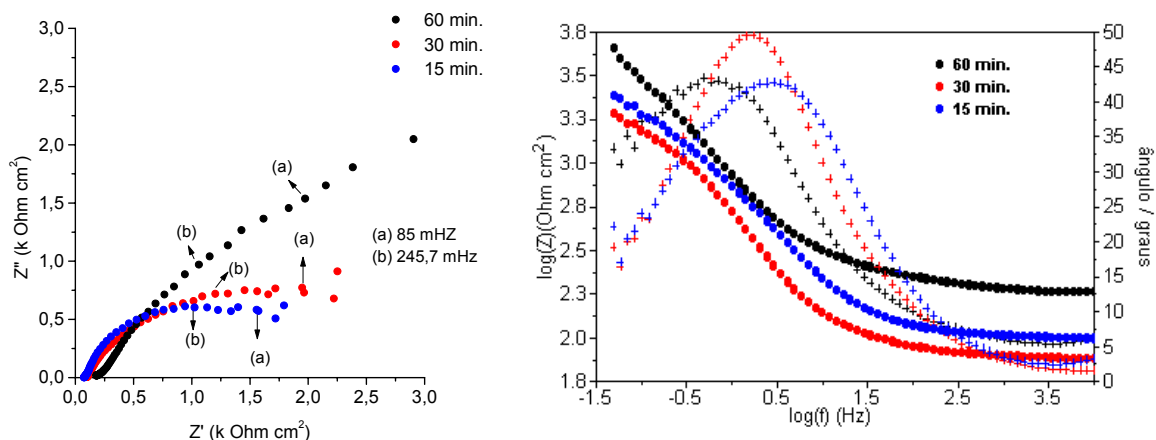


Figura 34 – Diagramas de Nyquist e Bode para o eletrodo de platina, em acetonitrila, contendo TFBTnBA, as medidas foram realizadas em 0,60 V. Os eletrodos foram modificados galvanostaticamente, aplicando-se 5 mA cm^{-2} , em diferentes tempos.

Observa-se que para o tempo de polimerização de 60 min., o polímero apresenta uma resistência de polarização maior (obtida no limite da frequência tendendo a zero), isto pode estar relacionado com a espessura do filme, que é maior para o tempo de 60 min.

4.3.4.2 – Medidas de EIE para o filme obtido potenciostaticamente

Foram realizadas medidas de impedância, nas mesmas condições, já citadas para o polímero obtido galvanostaticamente.

Os diagramas de Nyquist e Bode para o eletrodo modificado são mostrados na figura 35.

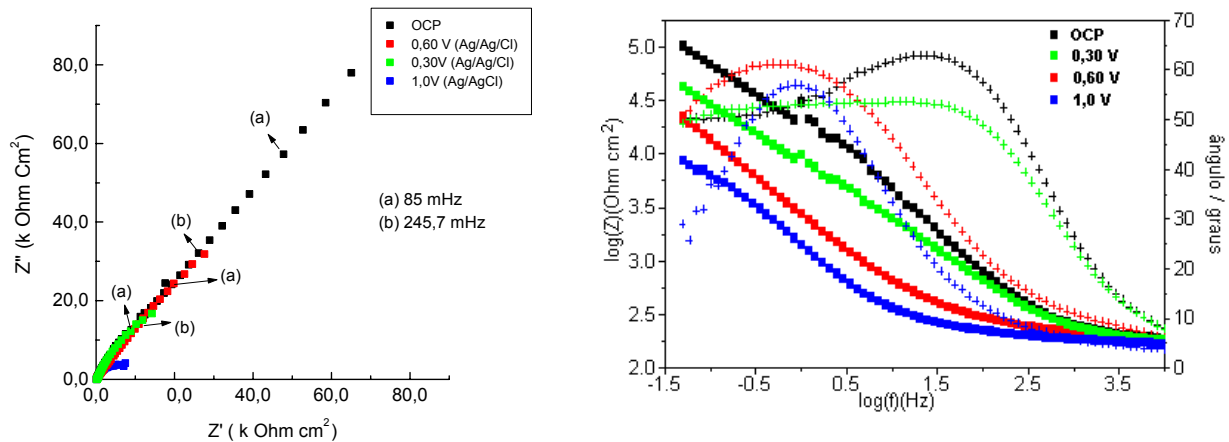


Figura 35 – Diagramas de Nyquist e Bode para o eletrodo de platina, em acetonitrila, contendo TFBTnBA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos foram modificados potencioestaticamente, em $-7,0 \text{ V (Ag/AgCl)}$, durante 60 min., em acetonitrila. Os diagramas foram realizados em diferentes potenciais.

Analisando os diagramas, verifica-se que o diagrama obtido em OCP apresenta uma resistência maior que a dos obtidos em potenciais mais anódicos. Os gráficos mostram também a presença de processos difusionais.

Na figura abaixo, verifica-se que o tempo de polimerização, para a medida em $0,60 \text{ V}$, não é muito significativo, para o método potencioestático.

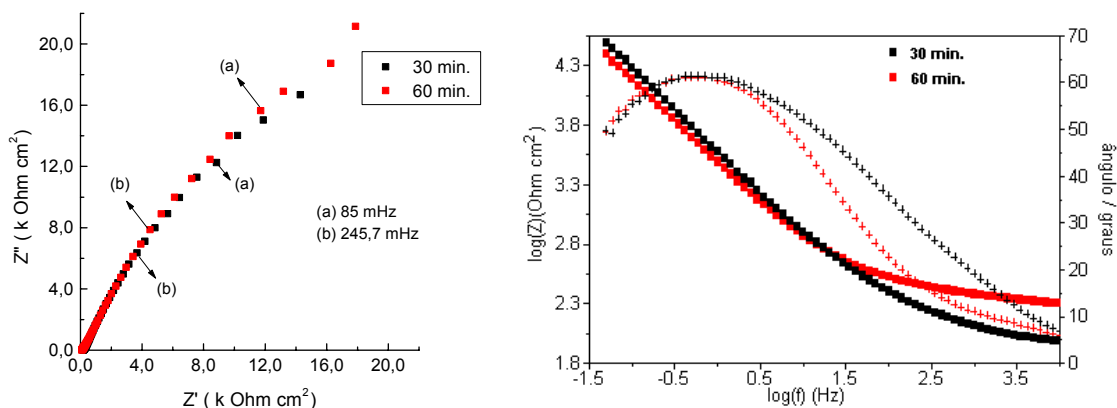


Figura 36 - Diagramas de Nyquist e de Bode para o eletrodo platina modificado, em acetonitrila, contendo TFBTnBA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos foram modificados potenciostaticamente, em $-7,0 \text{ V}$, em diferentes tempos. Os diagramas foram registrados em $0,60 \text{ V}$ (Ag/AgCl).

O fato do diagrama de impedância ser semelhante, tanto para o eletrodo modificado durante 30 min. e 60 min., significa que o tempo de polimerização para o método potencioestático não alterar muito a espessura e a porosidade do filme.

4.3.4.3 – Medidas de EIE para o filme obtido por ciclagens consecutivas

Com relação aos dados obtidos por impedância eletroquímica para o filme obtido por ciclagens consecutivas, o efeito do potencial de medida é semelhante aos casos anteriores.

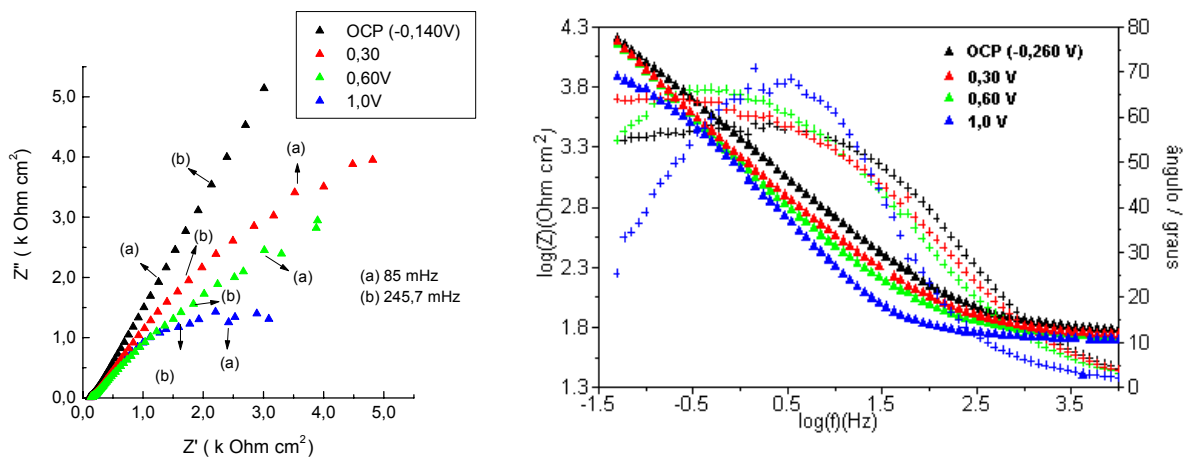


Figura 37 – Diagramas de Nyquist e de Bode para o eletrodos de platina modificados, em acetonitrila, contendo TFBTnBA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodo foram modificados através de 100 ciclos consecutivos. Os diagramas foram registrados em diferentes potenciais.

Os diagramas mostram que o filme apresenta um comportamento de um filme poroso, com ângulo de fase em torno de -60° , atribuídos a processos difusionais.

O número de ciclos afeta as características do filme, como é observado na figura abaixo, que mostra os diagramas de Nyquist para o eletrodo modificado com 10 e 100 ciclos consecutivos, no intervalo de potencial já mencionado anteriormente.

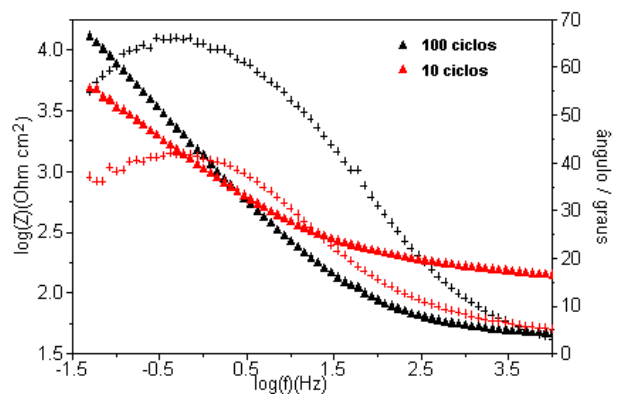


Figura 38 – Diagramas Nyquist e Bode para o eletrodos de platina modificados, em acetonitrila, contendo TFBTnBA 0,050 mol L⁻¹. Os eletrodos foram modificados através de ciclagens consecutivas, em -6,0V até -7,0V (Ag/AgCl). Os diagramas foram registrados em 0,60V (Ag/AgCl).

Neste caso verifica-se que o aumento do número de ciclos na obtenção do filme provoca um aumento nas resistências de polarização.

Verifica-se através do diagrama de Bode que o filme obtido com 10 ciclos apresenta um comportamento difusional com $\phi_{\text{máx.}} = -40^\circ$. O filme obtido através de 100 ciclos consecutivos apresenta um processo difusional menos intenso.

4.3.5 - Caracterização do filme polimérico por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de se caracterizar a morfologia do filme polimérico sobre a superfície do eletrodo de platina utilizou-se a técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura, a qual permite um mapeamento mais detalhado da modificação sofrida pelo metal. Os filmes poliméricos obtidos pelas três técnicas eletroquímicas são apresentados a seguir.

4.3.5.1 - Visualização do filme polimérico obtido por Voltametria Cíclica

O filme foi obtido por ciclagens consecutivas do eletrodo de platina, em acetonitrila, na presença de cloreto de lítio $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de furfural na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, uma velocidade de $0,02 \text{ V/s}$, no intervalo de potencial de $-7,0 \text{ V}$ à $-6,0 \text{ V}$ (Ag/AgCl)

A figura 39 apresenta as imagens obtidas na interface do eletrodo mergulhado na solução e, conseqüentemente, com o filme polimérico aderido e, a platina lisa. A influência do número de ciclos no intervalo de potencial estudado também é apresentado. Observa-se na Figura 39(A), que quando o potencial aplicado ao eletrodo é ciclado 10 vezes, começa aparecer o crescimento do filme. Na figura 39(B), nota-se que com 100 ciclos consecutivos o fio de platina é totalmente recoberto a superfície submersa na solução.

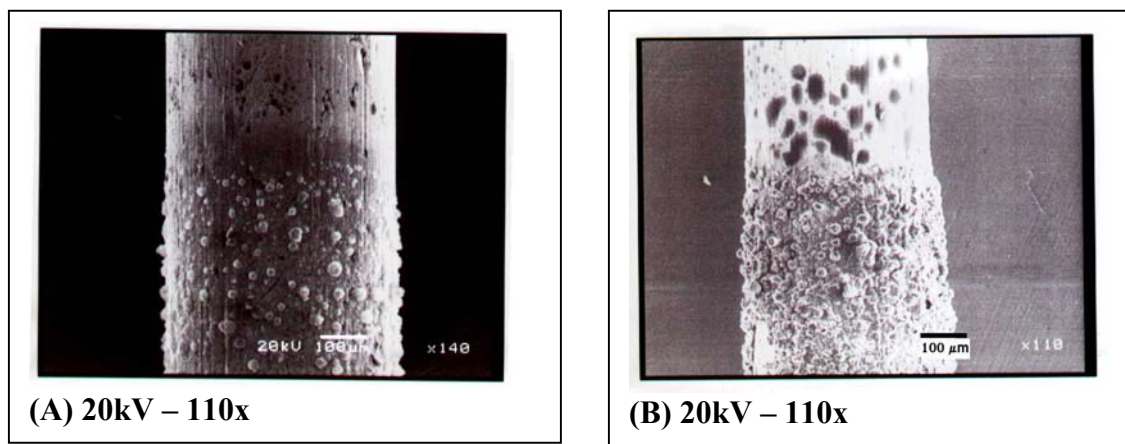


Figura 39 - Imagens obtidas por MEV, mostrando a morfologia dos filmes obtidos por voltametria cíclica. (A) obtido por 10 ciclos consecutivos e (B) obtido por 100 ciclos consecutivos.

O mesmo eletrodo ciclado durante 100 ciclos é mostrado na figura 40, com um aumento maior, de 2000x é mostrado abaixo.

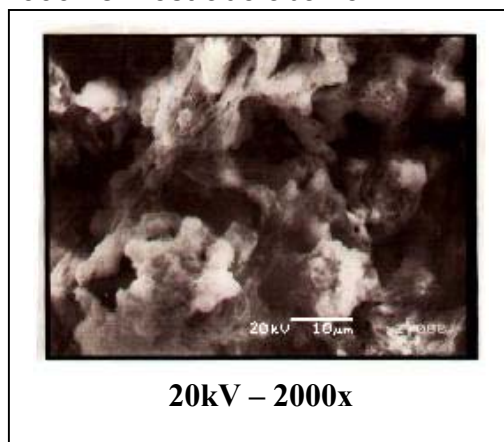


Figura 40 – MEV do eletrodo de platina, modificado em acetonitrila, através de 100 ciclos consecutivos, na presença de furfural $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, entre $-7,0 \text{ V}$ e $-6,0 \text{ V}$ (Ag/AgCl) e $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$.

Através desta MEV, observa-se que o filme formado apresenta uma estrutura porosa. Este resultado difere dos obtidos para o filme polimérico de PPI,

obtido em acetonitrila, o qual apresenta uma estrutura nodular, bem característica.⁽⁸⁰⁾

4.3.5.2 - Visualização do filme polimérico obtido por polimerização potencioestática

A estratégia utilizada nesta técnica foi a mesma da anterior, ou seja, procurou-se mergulhar uma parte do eletrodo na solução contendo o furfural e outra ficou fora. A diferença entre as duas regiões é apresentada na figura 41 (A).

O filme foi obtido aplicando-se um potencial de $-7,0$ V (Ag/AgCl) durante 60 min., com uma concentração de furfural de $1,0$ mol L⁻¹, em acetonitrila, na presença de LiCl 5×10^{-4} mol L⁻¹, como eletrólito suporte.

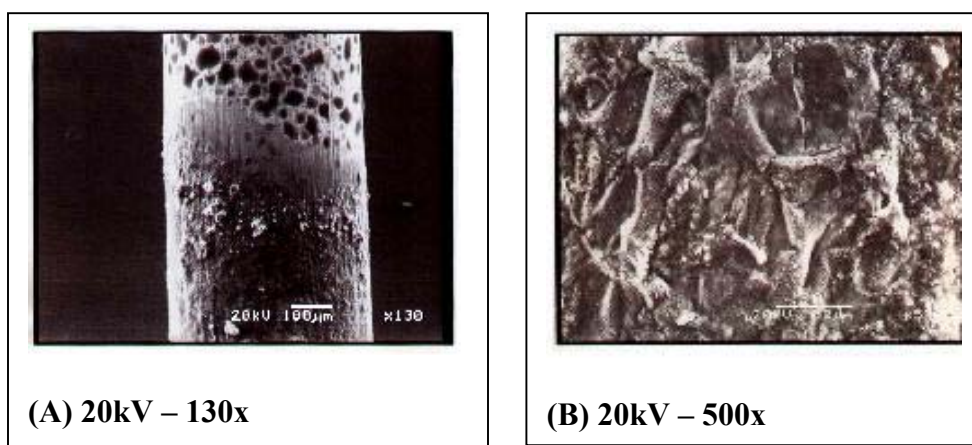


Figura 41 - Imagem obtida por MEV do filme obtido por eletropolimerização potencioestática, aplicando-se $-7,0$ V, por 3600s, na presença de $1,0$ mol/l de furfural em acetonitrila.

Pela figura 41, observa-se que o filme é aderente à superfície do eletrodo. Tendo em vista que este ensaio foi feito em condições estáticas, não será possível atribuir a diferença na textura do filme em função da técnica de crescimento, se compararmos com a imagem da figura anterior. No entanto, cabe destacar uma menor porosidade do filme, que pode ser visualizada na figura 41(B).

4.3.5.3 Visualização do filme obtido por polimerização galvanostática

O filme obtido galvanostaticamente apresentado na figura 42, foi obtido nas seguintes condições: aplicou-se uma densidade de corrente de $5,0 \text{ mA/cm}^2$, durante 60 minutos, em acetonitrila, contendo $\text{LiCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, furfural $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

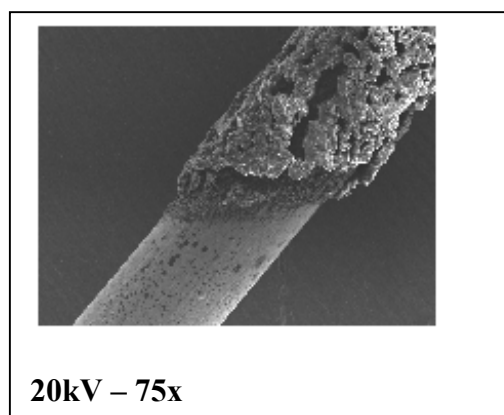


Figura 42 - MEV do eletrodo de Pt com aumento de 75x, polimerizado galvanostaticamente, em acetonitrila, na presença de $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ de LiCl, $1,0 \text{ mol/l}$ de furfural, $j = 5 \text{ mA/cm}^2$, $t = 500 \text{ s}$.

Nota-se na figura 42, o crescimento do filme, na parte do eletrodo de platina que foi imersa na solução de trabalho, assim fica bem visível a formação do filme, se comparado a parte do eletrodo não imersa, na solução de trabalho. Observa-se que o mesmo apresenta características de um filme bem poroso.

Realizou-se a polimerização galvanostática em tempos diferentes, para verificarmos o efeito do tempo no processo de recobrimento do eletrodo de platina.

A figura 43, mostra a comparação dos eletrodos recobertos com tempo de polimerização de 50 s e 500 s.

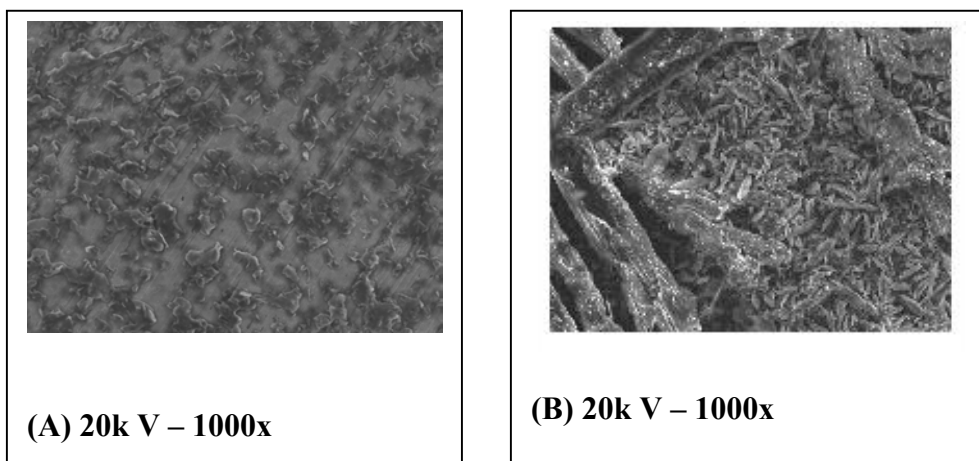


Figura 43 – MEVs para o eletrodo de platina, modificado galvanostaticamente, em acetonitrila, na presença de 5×10^{-4} mol/L de LiCl, 1,0 mol/L de furfural, $j = 5 \text{ mA/cm}^2$, em diferentes tempos: (A) $t = 50 \text{ s}$ e (B) $t = 500 \text{ s}$.

As imagens evidenciaram o processo de crescimento do filme, com o recobrimento do eletrodo para tempos curtos e, com formação de aglomerados das partículas e aumento da porosidade à medida que o tempo de eletrólise aumenta. Para o tempo de 500s observa-se o crescimento de estruturas fibrilares também.

Alguns autores já cogitam na possibilidade do aproveitamento das resinas de furfuraldeído como adórvntes⁽³⁹⁾, uma vez que os mesmos aglomerados foram observados nas resinas obtidas por síntese química.

A figura 44 mostra a MEV para o filme obtido nas mesmas condições, para um tempo de polimerização de 60 min., mas com um aumento maior de 2000x.

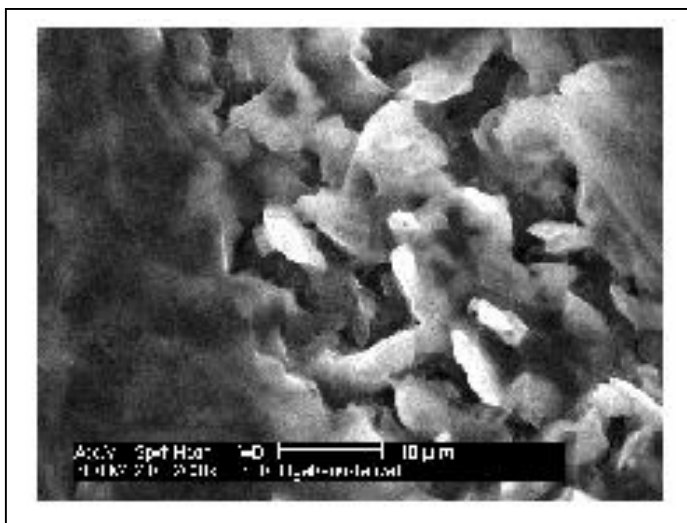


Figura 44 – MEV do eletrodo de platina modificado, galvanostaticamente, em acetonitrila, na presença de 5×10^{-4} mol/L de LiCl, 1,0 mol/L de furfural, $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ e durante 60 min.

4.3.6 - Determinação da espessura do filme

Com o objetivo de se visualizar lateralmente o filme formado por crescimento galvanostático, obteve-se uma imagem em MEV, figura 45, na extremidade inferior do eletrodo previamente preparado.

As condições de formação do polímero foram às mesmas descritas anteriormente, com um tempo de polimerização de 2000 s.

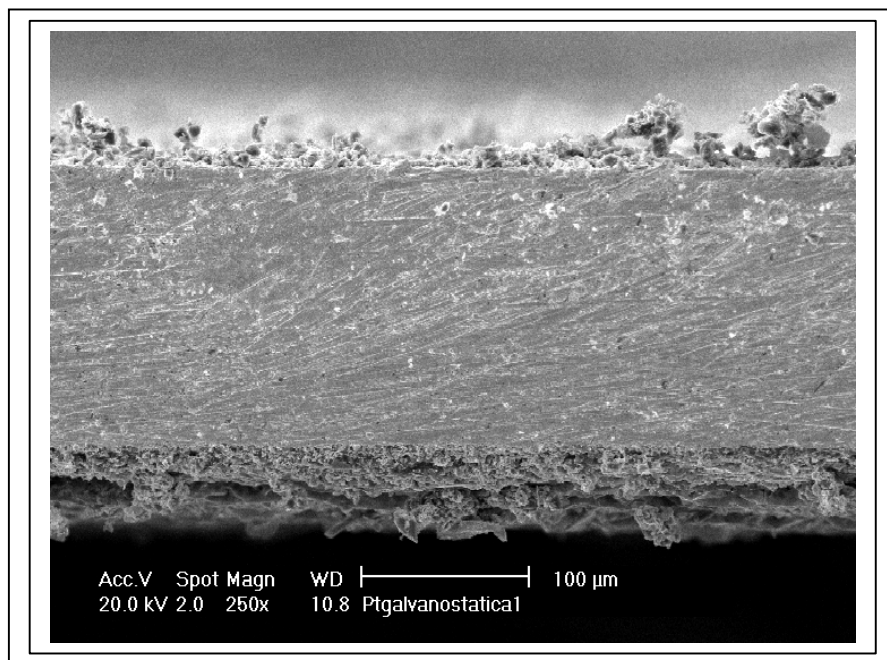


Figura 45 – Imagem obtida por MEV, para o eletrodo polimerizado galvanostaticamente, 5 mA/cm², durante 2000 s.

Tanto na faixa de recobrimento superior quanto inferior observam-se os aglomerados poliméricos com porosidade evidente. Através desta microscopia, calculou-se a espessura do filme, que ficou em torno de 70 μm.

Devido às dificuldades em obter reprodutibilidade dos dados e também devido à dificuldade em lixar a parte inferior do eletrodo recoberto com o polímero, sem que o filme se desprendesse do fio de platina, adotou-se uma outra estratégia para determinar a espessura do filme obtido em diferentes condições: galvanostaticamente, potenciostaticamente e por ciclagens consecutivas do potencial do potencial aplicado.

Os eletrodos de platina (fio), modificados com o polímero de polifurfural, foram, completamente, recobertos com resina e depois lixados até aparecer as interfaces: Pt / Filme / Resina. Com estes eletrodos foram feitas medidas de microscopia eletrônica de varredura, a qual se calculou a espessura do filme. Uma das fotos MEV é mostrada na figura 46.

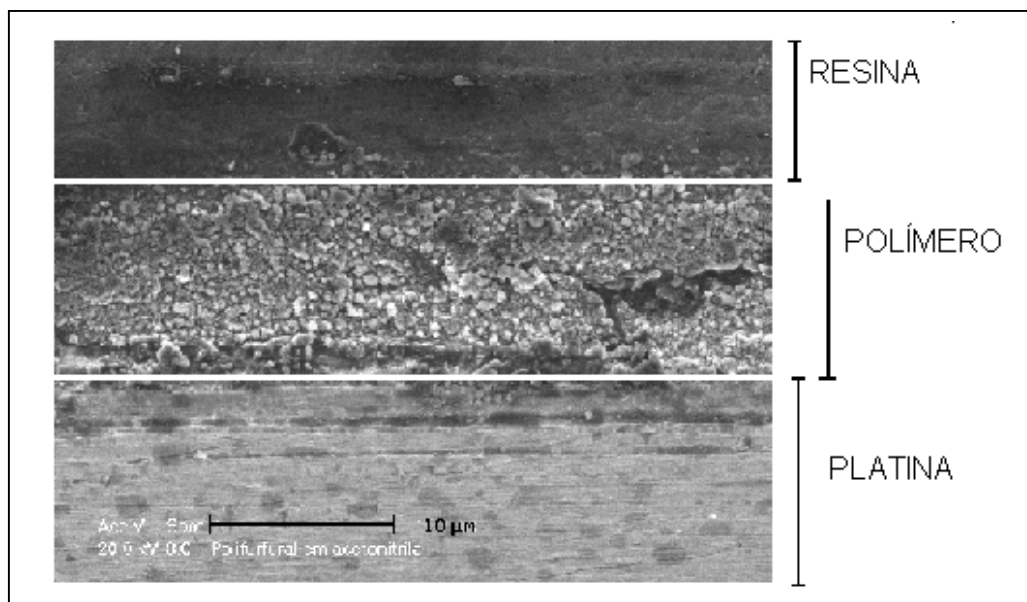


Figura 46 - MEV do eletrodo de platina, modificado com o filme polimérico, recoberto com resina

Através desta metodologia foram realizadas as medidas de espessura para os filmes obtidos em diferentes condições. Os resultados das medidas de espessura são mostrados na tabela 2.

Tabela 2 – Valores de espessura dos filmes poliméricos, obtidos em diferentes condições.

Método	Filme	Espessura
Galvanostático	5mA/cm ² t = 30min.	100 μm
	5mA/cm ² t = 60 min.	107 μm
Volt. Cíclica	100 ciclos	23 μm
	200 ciclos	48 μm
Potenciostático	-7,0 V t = 30min.	8,3 μm
	-7,0 V t = 60 min.	12 μm

Os resultados da tabela 2, mostram que, para a polimerização galvanostática, os tempos de aplicação de corrente de 30 e 60 minutos, não expressam uma variação significativa para a espessura do filme. Este efeito pode ser atribuído ao fato que, o tempo de 30 minutos é suficiente para recobrir toda a superfície exposta do eletrodo de platina.

Com relação ao filme obtido por ciclagens sucessivas de potencial, verificou-se uma variação significativa da espessura do filme, quando se aumenta de 10 para 100 ciclos. Observa-se que a espessura do filme polimérico, obtida para 100 ciclos consecutivos é o dobro do valor obtido para o filme obtido com 10 ciclos consecutivos.

Para os dados de espessura do filme obtido potenciostaticamente verificou-se uma variação grande da espessura com relação aos tempos de 30 e 60 min.

4.3.7- Medida de condutividade do Filme polimérico

O método utilizado para medir a condutividade do filme polimérico, foi o Método das Quatro Pontas.^(81,82) Neste método, utiliza-se quatro agulhas de tungstênio. Aplica-se uma corrente de 50 μA , nas duas agulhas da extremidade, e mede-se a tensão nas duas agulhas internas.^(81,82)

Para realizar a medida, obteve-se o polímero galvanostaticamente. O mesmo foi solubilizado em água. Evaporou-se o solvente a fim de que o polímero recristalizasse sobre uma placa de vidro, como mostra a figura 47. Após a recristalização mediu-se a espessura do filme obtido, que foi de 0,02 cm.

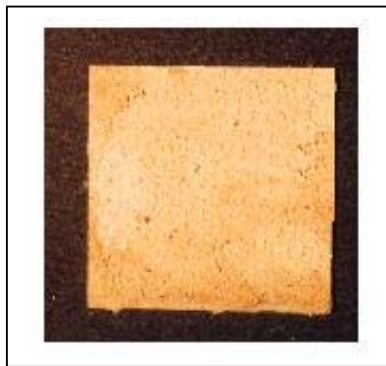


Figura 47 – Fotografia do filme polimérico obtido após dissolução e recristalização

Preparado o filme e determinada a espessura do mesmo, realizou-se a medida de condutividade, que resultou em uma condutividade de 367 mS/cm.

Este valor é indicativo de um filme condutor, um pouco abaixo dos derivados furânicos. Sabe-se que as condições de obtenção dos filmes são determinantes para os valores de condutividade. No caso do pirrol eletropolimerizado em meio aquoso a condutividade fica entre 5-6 S/cm. Enquanto que o filme obtido em acetonitrila apresenta um valor entre 60-100 S/cm.

4.3.8 - Ensaios para determinar a aderência do filme polimérico

Os ensaios de aderência foram realizados para o filme obtido galvanostaticamente, aplicando-se 5 mA/cm², durante 60 min.

O teste seguiu a norma ABNT – MB-985, que avalia qualitativamente a aderência de uma ou mais camadas de tinta sobre sua base. Este método tem sido utilizado para polímeros obtidos eletroquimicamente.⁽⁸³⁾ Segundo o Método B – corte em grade, as amostras são cortadas até a base, com seis cortes cruzados em ângulo reto. Uma fita adesiva é aplicada e fortemente pressionada sobre os cortes. Uma vez aderida sobre a superfície, a fita é puxada rapidamente, observando-se o destacamento do filme.

A avaliação dos resultados segue um código de corte em grade Gr, que se encontra descrito na tabela 3.

Tabela 3 – Destacamento na área quadriculada (ABNT).

Código de corte em Grade	Descrição
Gr ₀	Nenhuma área da película destacada
Gr ₁	Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada
Gr ₂	Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada
Gr ₃	Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada
Gr ₄	Área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada

Para uma melhor descrição dos resultados de aderência do filme, fotografou-se o filme antes do ensaio, figura 48(1), após os cortes, figura 48(2) e após o ensaio com a fita, figura 48(3). A evidência da aderência do filme de polifurfural pode ser observada na figura abaixo.

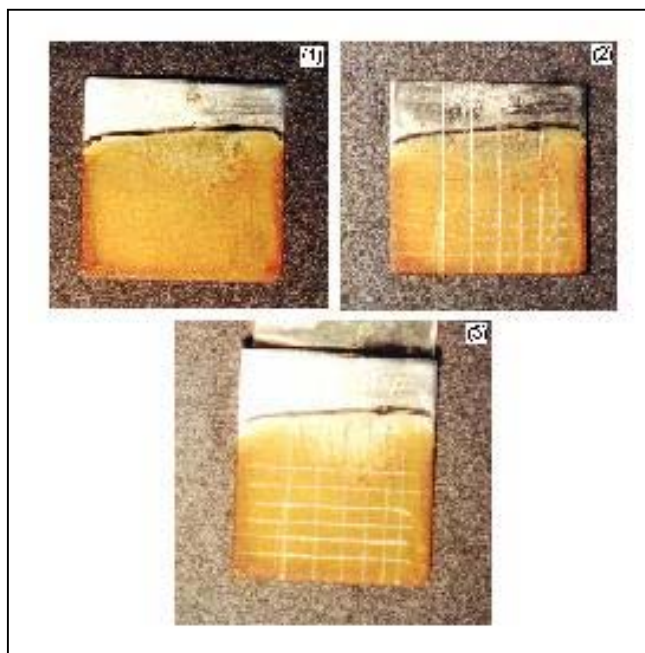


Figura 48 – Placa de platina, recoberta com o filme de polifurfural, obtido galvanostaticamente. (1) Placa de Pt recoberto com o filme, antes do teste de aderência, (2) Placa recoberta com o filme, marcada para o teste de aderência e (3) placa de Pt após o teste de aderência

Analisando os resultados obtidos após os testes, pode-se atribuir Gr_0 ao filme, isto significa, que o mesmo apresenta uma boa aderência.

4.3.9 - Caracterização da estrutura do filme

Para a identificação da provável estrutura molecular do polímero de furfural, utilizou-se a técnica de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN/ ^{13}C)

Para a análise da estrutura do polímero usou como amostra o filme obtido galvanostaticamente, após 2000 s de eletrólise e uma corrente de 5 mA cm^{-2} .

Para a análise de ^{13}C , a amostra foi dissolvida em água. A figura 49 apresenta o espectro de ^{13}C da amostra de polímero.

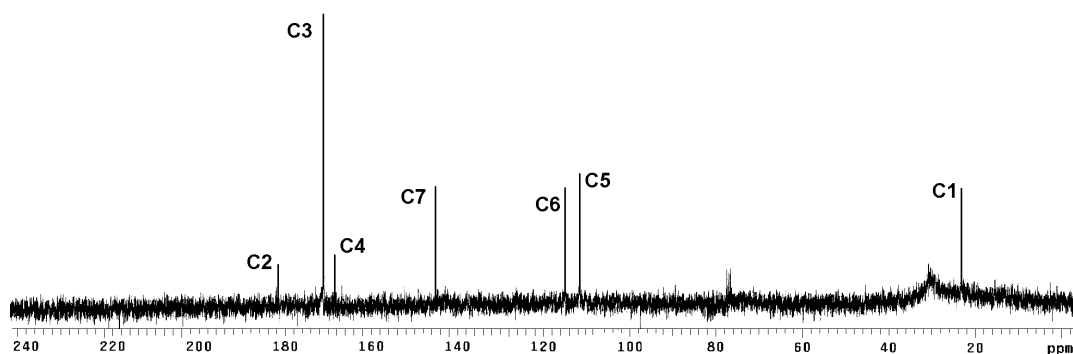


Figura 49 – Espectro de ^{13}C obtido para amostra do polímero dissolvido em água.

O espectro de RMN de ^{13}C do polímero obtido catodicamente apresenta 7 sinais em 181,6; 171,2; 168,4; 145,1; 115,1; 111,6, 23,3 ppm. A região de 23,3 ppm é característica de carbonos metilênicos, correspondendo ao C1. Já os sinais em 111,6 e 115,1 ppm podem ser atribuídos aos carbonos C5 e C6, enquanto sinal em 145,1 ppm corresponde ao C7 do anel furânico uma vez que possui um oxigênio em posição α .

Sabe-se da literatura que quanto maior for o tempo de relaxação de um carbono menor será a intensidade do sinal, e que o tempo de relaxação para carbonos sem hidrogênio é maior que para carbonos que possuem hidrogênios ligados⁽⁸⁴⁾. Ao observar a intensidade dos sinais em 181,4 (9,8); 171,2(69,2) e 168,4(12,4) ppm observa-se que o sinal em 171,2 ppm apresenta maior intensidade que os outros dois sinais, desta forma pode-se atribuir este sinal para o C3. É importante salientar a evidência da presença do nitrogênio na estrutura do

polímero pois, os sinais em 181,6 e 168,4 ppm, com menor intensidade, podem ser atribuídos aos carbonos C2 e C4 respectivamente, uma vez que C2 esta mais desblindado pois sofre o efeito retirador de elétrons tanto do oxigênio, quanto do nitrogênio ligados a ele, enquanto C4 sofre uma menor desblindagem , pois possui somente um oxigênio ligado ele. Este dado sugere que a molécula do solvente foi incorporada na estrutura do polímero.

Com os resultados obtidos pela análise de C^{13} , pode-se atribuir que a estrutura mais provável do polímero é a estrutura da figura abaixo.

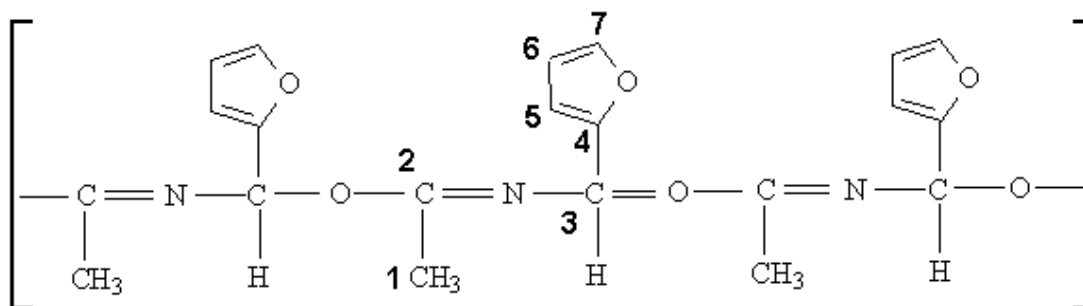


Figura 50 – Estrutura atribuída ao polímero, segundo a análise de ^{13}C .

Os mecanismos propostos para a estrutura do polímero são mostrados na figura 51.

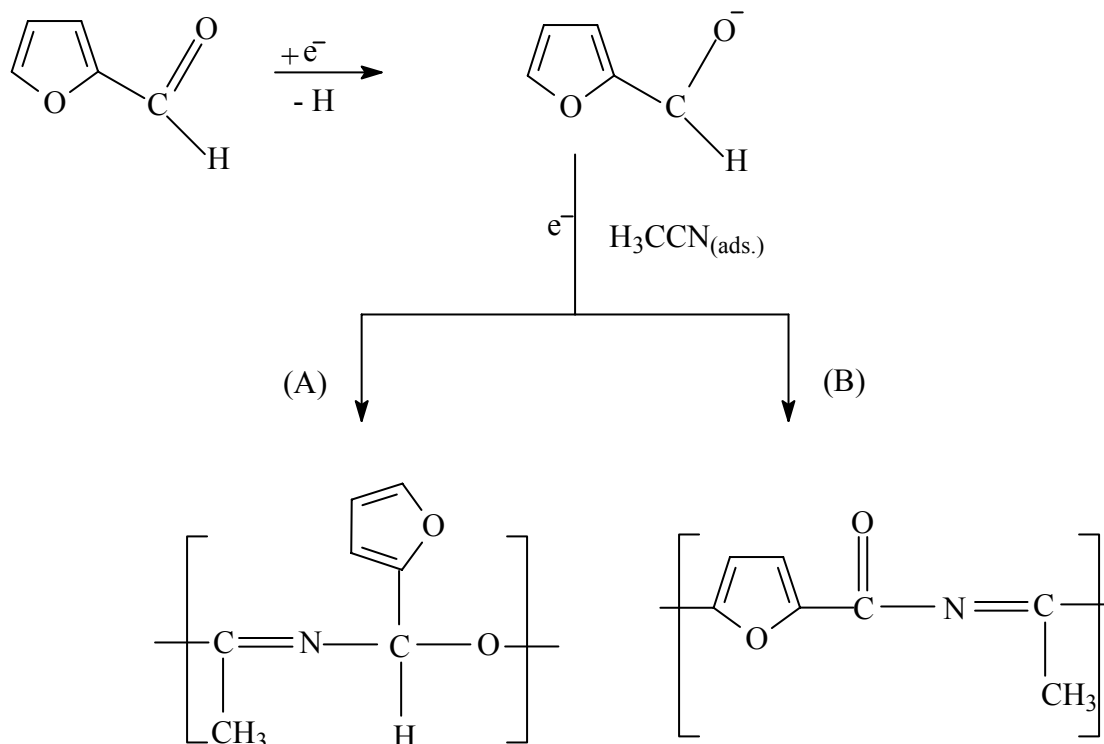


Figura 51 – Mecanismos propostos para a formação do filme polimérico.

Os dois mecanismos estão sendo propostos devido ao conjunto de dados tanto por espectroscopia de Infra-vermelho, cuja presença da carbonila foi detectada, quanto por RMN de ^{13}C , cuja presença da acetonitrila também foi identificada inequivocamente. Seria aceitável considerar-se a possibilidade da existência das duas estruturas formadas simultaneamente sobre a superfície do eletrodo.

4.3.10 – Espectro de infravermelho para o polímero

Com o objetivo de obter-se mais evidências da estrutura do polímero de polifurfural, realizou-se medidas para obter o espectro do polímero.

O espectro de infravermelho, do polímero obtido galvanostaticamente em acetonitrila, foi obtido com uma amostra do polímero, de 1mg. Esta foi misturada

a uma quantidade pequena de KBr, esta mistura foi transformada em uma pastilha, que usou-se para obter o espectro.

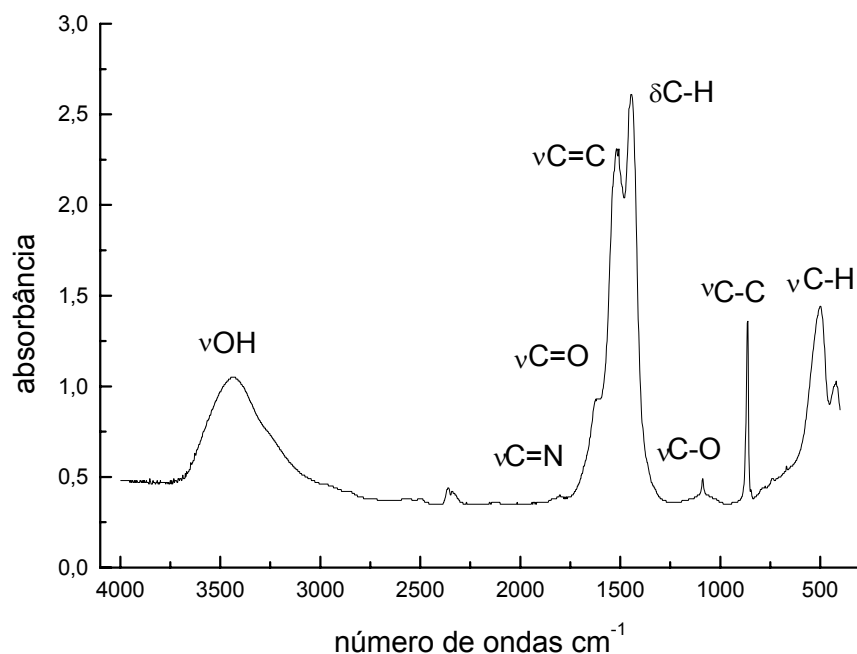


Figura 52 – Espectro de infravermelho obtido para o polímero de polifurfural em acetonitrila, em condições galvanostáticas.

O espectro do polímero foi obtido na resolução de 4 cm^{-1} , com 50 varreduras.

No espectro de infravermelho do polímero verifica-se uma banda de absorção característica do grupamento O — H, este devido a presença de água na amostra, visto que é muito difícil não ter o sinal da água quando se trabalha com pastilhas feita a base de KBr. Duas bandas nas regiões de $1800 - 1600\text{ cm}^{-1}$ são associadas ao grupo carbonila, presente na estrutura do polímero. A banda em 3100 cm^{-1} é devido a vibração C — H, correspondentes aos átomos de carbono sp_2 .⁽⁸⁵⁾ Este resultado permite atribuir a existência da segunda estrutura, conforme o mecanismo sugerido na figura 52(B).

4.3.11 - Determinação da massa molecular do polímero

A cromatografia de permeação em gel (GPC) foi utilizada com a finalidade de se determinar a massa molecular do polímero formado. Utiliza-se a cromatografia por exclusão por tamanho, com uma coluna de poliestireno copolimerizado com divinil-benzeno e com ligações cruzadas e um detector de índice de refração. A reta de calibração é feita com padrões de poliestireno.^(86,87,88)

A figura 53 apresenta o desenvolvimento do cromatograma obtido com o polímero proveniente do crescimento galvanostático, durante 60 minutos ao se aplicar uma corrente de 5 mA / cm^2 , o polímero foi retirado da superfície do eletrodo e solubilizado em tetrahydrofurano, bidestilado.

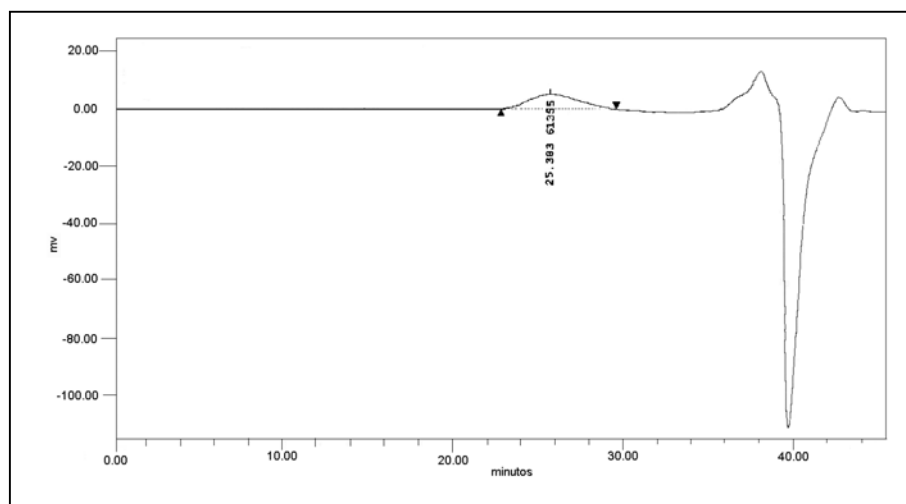


Figura 53 - Cromatografia de permeação em gel do polímero dissolvido em THF. Amostra obtida por crescimento galvanostático, $i = 5 \text{ mA/cm}^2$, durante uma hora.

Através de um reta de calibração feita com padrões de poliestireno, obteve-se os seguintes resultados.

Tabela 4 – Dados obtidos através do cromatograma e da reta de calibração

Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	Polidispersão
43000	76700	1,78

A cromatografia de permeação em gel mostra uma massa média de 43000 Daltons (g/mol) para amostra, este valor é característico de polímeros.⁽⁸⁸⁾

Através destes dados pode-se calcular o grau de polimerização, da seguinte maneira:

$$\text{Grau de polimerização} = \text{Mn} / \text{Massa unidade repetitiva} \quad (6)$$

O grau de polimerização significa quantas vezes a cadeia polimérica se repete na estrutura do polímero.

Resultado para o polímero de polifurfural, segundo os cálculos considerando a estrutura da figura 50.

$$\text{Grau de polimerização} = 352 \text{ repetições}$$

Este número está de acordo com o grau de polimerização encontrado em polímeros desta natureza.

Com relação grau de polidispersão, pode-se atribuir que a dispersão de massa molecular é pequena.

4.3.12 - Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta técnica possibilita avaliar o comportamento do polímero, com a variação da temperatura. Pode-se avaliar os processos que ocorrem com o aumento da temperatura.⁽⁹⁰⁾

A amostra foi obtida galvanostaticamente. O intervalo de temperatura usado no estudo foi de 0 °C à 290 °C no primeiro aquecimento e de 0 °C à 350 °C no segundo aquecimento. A variação da temperatura foi de 10 °C / min.

Os resultados para o primeiro e o segundo aquecimento são mostrados respectivamente nas figuras 54(A) e 54(B)

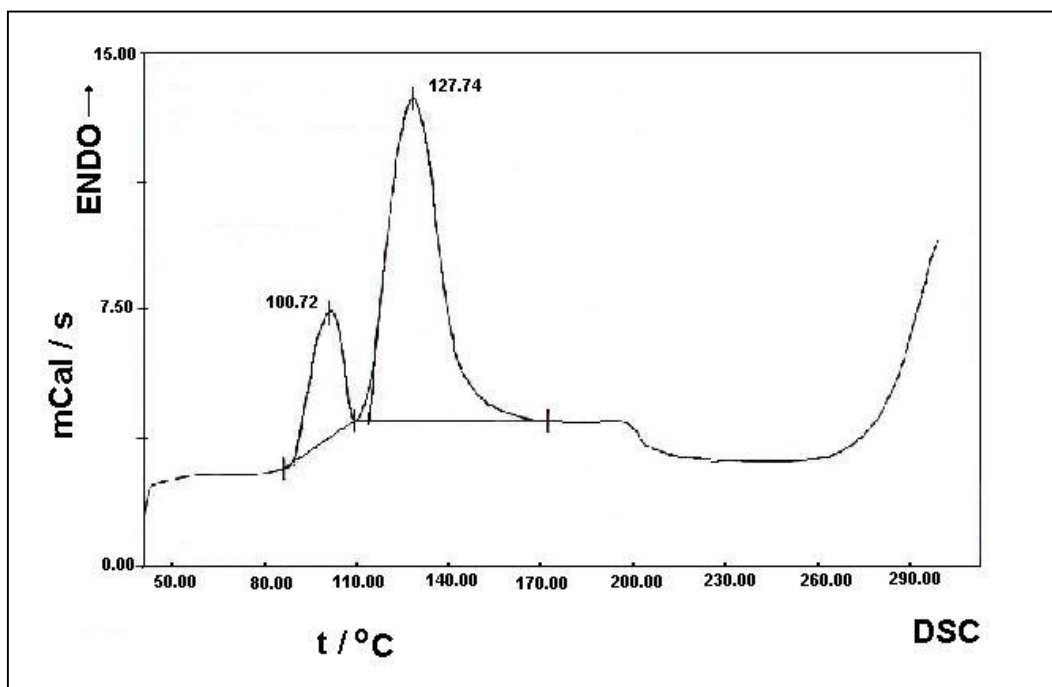


Figura 54(A) – Termograma para o 1^o aquecimento do polímero, obtido galvanostaticamente.

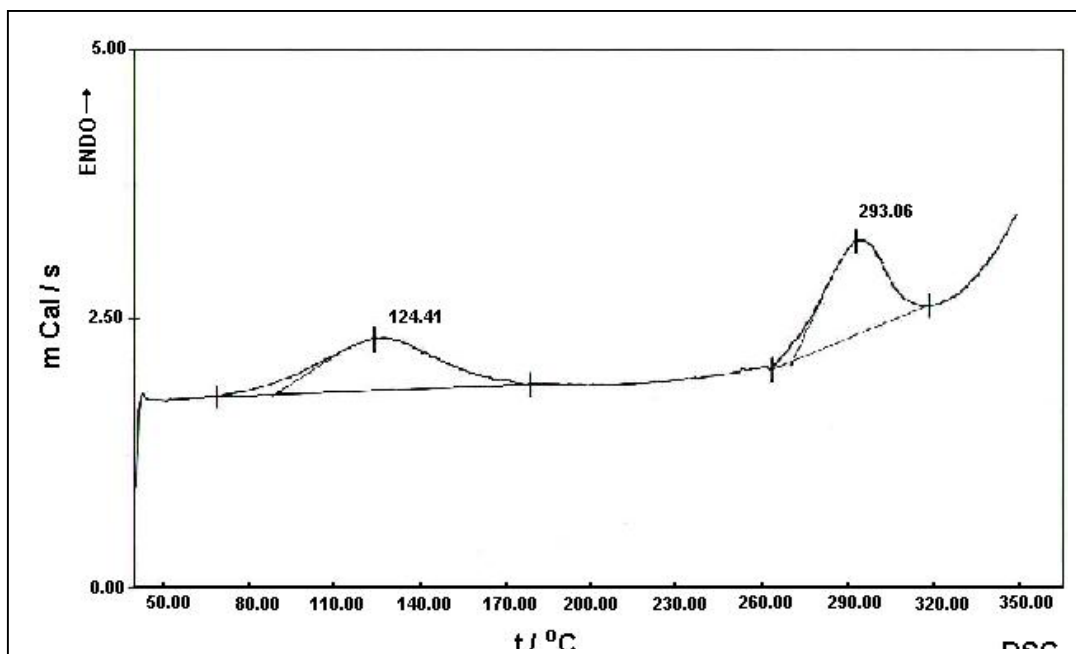


Figura 54 (B) – Termograma para o 2^o aquecimento do polímero, obtido galvanostaticamente em acetonitrila.

Analisando os termogramas, verifica-se no primeiro aquecimento um pico entre 80 e 110 °C, que está relacionado com o processo de ebulição da acetonitrila, residual na amostra. O segundo pico entre 110 e 170 °C é atribuído ao processo de fusão do polímero, pois este se encontra depois do ponto de ebulição do solvente e a uma temperatura inferior à de ebulição do furfural.

Durante o segundo aquecimento é observado um pico menor na faixa de fusão do polímero. Este é menor, pois quando se realizou a primeira varredura de temperatura, em 290 °C, já começou o processo de decomposição do polímero. Esta fusão continuou na segunda varredura, pois é visualizado um pico no intervalo de 260-350 °C.

Assim pode-se atribuir que o polímero sofre fusão a partir de 110 °C.

4.3.13 – Conclusões parciais do filme obtido pela eletrorredução do furfural

- Através dos voltamogramas do eletrodo de Pt, em acetonitrila na presença de LiCl 5×10^{-4} mol L⁻¹, foi possível comprovar o comportamento eletroquímico da acetonitrila. Comprovou-se o efeito competitivo das moléculas de água com as moléculas de acetonitrila, no processo de adsorção sobre o substrato.
- Verificou-se que o furfural, assim como a água, afeta o processo de adsorção da acetonitrila.
- Observou-se que foi necessário aplicar condições drásticas, para a formação do filme de polifurfural, devido à baixa condutividade da solução de trabalho e a competição com o solvente.
- Observou-se a formação de polímero de coloração amarela, sobre o eletrodo de trabalho, nas diversas condições estudadas.
- Verificou-se que o polímero apresenta uma aderência boa sobre a platina.
- O polímero apresenta uma condutividade razoável, se comparado com outros polímeros com estruturas semelhantes.
- O filme polimérico apresenta uma porosidade alta quando obtido sob condições galvanostáticas. O mesmo quando obtido por voltametria cíclica apresenta uma porosidade intermediária e o polímero obtido cronoamperometricamente é mais compacto e menos poroso.
- A alta velocidade de formação do filme é atribuída a alta concentração de furfural do meio.

CAPÍTULO – V

5- CONCLUSÕES FINAIS

- Com relação ao estudo da eletropolimerização anódica em meio aquoso, pode-se concluir que, durante a varredura anódica de potencial o furfural apresenta um pico de densidade de corrente de oxidação em 0,97 V (ECS), sobre platina brilhante.
- Através de ciclagens consecutivas em meio aquoso ácido, verifica-se que ocorre um aumento nas densidades de corrente nos primeiros ciclos, indicando o crescimento de um filme fino sobre a superfície do eletrodo de platina.
- Com relação aos resultados obtidos em meio orgânico para a polarização anódica, verificou-se, que o furfural apresenta um pico de oxidação em 0,30 V (ECS).
- Durante os ensaios de polarização anódica em acetonitrila, observou-se o crescimento de um filme sobre a superfície do eletrodo de platina platinizada.
- O filme obtido em condições anódicas, em acetonitrila, apresentou uma aderência baixa e dependente da quantidade de água presente no meio.
- Os resultados obtidos com a polarização catódica do eletrodo de trabalho, em acetonitrila, mostram a formação de um filme sobre a superfície do eletrodo de platina.
- O polímero obtido em condições catódicas apresentou características de um filme poroso, aderente e pouco condutor.
- O filme formado apresenta estrutura polimérica com unidades de repetição envolvendo tanto o furfural como a acetonitrila incorporada.
- A massa molar média encontrada foi de 43000 Daltons o que corresponde inequivocamente à um polímero.
- A estabilidade térmica do filme polimérico ficou caracterizada em um amplo intervalo de temperatura, atingindo até 290 °C.

CAPÍTULO – VI

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Marcos, M.L.; Rodriguez I.; Velasco J. G.; *Electrochim. Acta* **1997**, 32, 10.
- 2 - Oldham H.B.; Myland J. C.; *Fundamentals of Electrochemical Science*; 1ª Ed.; Academic Press, Inc.; California, 1993.
- 3- Atta, N. F.; Marawi, I.; Petticrew, K. L.; Zimmer, H.; Mark, H. B.; Galal, A.; J. *Electroanal. Chem.*, **1996**, 408,47-52.
- 4 –Currann, D.; Grimshaw, J.; Prera, S. D.; *Chem. Soc. Rev.* **1991**,20.
- 5 - Lyons M. E. G.; Fasy H. G.; McCabe, T. M.; Corish, J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86.
- 6 - Kumar, D.; Sharma, R.C.; *Eur. Polymer J.* **1998**, vol. 34, 8, 1053-1060.
- 7 - Maia , C. J., De Paoli , M.A.; Alves, O. L., *Quím. Nova* **2000**, 23,2.
- 8 - Benvenuti, F.; *Polym.***1997**, 38 ,19,973-82.
- 9 - Hawley, G.G.; *Diccionario de Quimica y de Productos Quimicos; Edicciones Omega*; Barcelona; 1975.
- 10 - Tallec, A.; *Electrochimie Organique*; Masson, Paris,1985.

- 11 - Bagotsk, V.S.; Vassiliev, Y.U.; *Electrochim. Acta*, **1996**, 11, 1439-61.
- 12 - Tamliv, A.P.; *Electrochemistry of Organic Compound*, Hasted Press; New York; 1972.
- 13 - Chagas, L. V.; Gonçalves R.S.; *Corrosion-NACE* **1996**, 52, 9, 653.
- 14 - De Paoli, M.-A; Menescal, R. K.; *Quím. Nova* **1986**, 9,133.
- 15 – Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger A.J.; Shirakawa, H.; Luis, E. J.; Gau, S. C.; McDiarmid, A. J.; *Phys. Rev. Lett.*, **1977**,33, 1098.
- 16 - Mundstedt, H.; Kohler, G.; Mohwald, H.; Neagle, D.; Bittin, R.; Ely, G.; Meissner, E.; *Synth. Met.*, **1987**, 18, 259.
- 17 - Nigrey, P.J.; MacDiarmid, A.G.; Heeger, A.J.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 594.
- 18 - Matencio, T.; De Paoli, M.-A.; Peres, R.C.D.; Torresi, R.; Cordoba de Torresi, S. I.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, 5, 191.
- 19 - Wang, J.W.; Chen,S-P.; Lin,M.S.; *J. Electrochemical. Chem.* **1989**, 273, 231.
- 20 – Giroto; E.M.; De Paoli, M.-A.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 358.
- 21 - Lux, F.; *Polym.* **1995**, 35, 2920.
- 22 - De Paoli, M. -A., *Quím. Nova* **1986**, 9,2.
- 23 - Votyntsev, M. A.; Daikin, L. I.; Levi M. D.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 364, 37.

- 24 - Deslouis, C.; Musiani, M. M.; Tribollet, B.; *Synth. Met.* **1997**, 84, 827.
- 25 – Bard, A. J.; Faulkner, L.R.; *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*; Wiley; New York 1980.
- 26 – Korita, J.; Kavan L.; *Principles of Electrochemistry*; Wiley; New York 1993.
- 27 – Otero, T. F.; Angulo, E.; *J. of Applied Electrochem.* **1992**, 22, 369-375.
- 28– Zotti, G.; Schiavon, G.; Berlin, A. ; Pagani , G.; *Electrochim. Acta* **1989**, 36, 6, 881-884.
- 29 - Schrebler, R.; Grez, P.; Cury, P.; Veas,C.; Merino, M.; Gómez, H.; Córdova,R.; Del Valle, M. A.; *J. Eletroctoanal. Chemistry* **1997**, 430, 77-90.
- 30 - Custidiano, E.; Chialvo, A. C.; Arvia , A J.; *J. Eletroanal. Chemistry* **1985**,196.
- 31 – Aeiyaeh, S.; Bazzaoui, E. A.; Lacaze, P. C.; *J.Electroanal. Chemistry* **1997**, 434, 153-162.
- 32 - Carrilo,I.; Blanca, E. S.; Tejera, M. J. G.; *Polym.* **2000**, 42, 9447-9453.
- 33 – Ko, J. M.; Rhee, H. W.; Park, S.M.; Kim, C. Y.; *J. Electrochem Soc.* **1990**, 137, 3.
- 34 - . Syed, A. A.; Dinesan,M.K.; *Talanta*, **1991**, 38, 815
- 35 – Mattoso, L. H. C.; *Quim. Nova* **1996**, 19, 388.

- 36 - Matencio, T., De Paoli, M-A., Peres, R.C.D., Torresi, R.M., Cordoba de Torresi, S.I., *Synth. Met.* **1995**, 72, 59.
- 37 – Semenikhin, O. A.; Ovsyannikova, E. V.; Ehrenburg, M. R.; Alpatova, N. M.; Kazarinov, V. E.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 494, 1-11.
- 38 – Sato, M.; Shimizu, T.; Tamauchi, A.; *Makromol. Chem* **1990.**, 191, 313-319.
- 39 – Deng, Z.; Smyl, W. H.; White, H. S.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 2152.
- 40 – Ren, S.; Barkey, D.; *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 1021.
- 41 - Otero, T. F.; Angulo, E.; Rodriguez, J.; *Synth. Met.* **1993**, 55, 1574.
- 42 - Aeiyaich, S.; Koné, A.; Dieng, M. J. J.; Lacaze, P. C.; *J. Chem. Soc. Commun.* **1991**, 822.
- 43 – Hillman, A. R.; Swann, M. J.; *Electrochim. Acta* **1998**, vol.33, No. 10.
- 44 – Shirota, Y.; Noma, N.; Komega, H.; Mikawa, H.; *J.C.S. Chem. Comm.* **1984**, 470.
- 45 – Beck, F.; *Electrochim. Acta* **1988**, 33, 7, 839-850.
- 46 – Gu, R. A.; Cao, P.G.; Sun, Y. H.; Tian Z.Q., *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 528, 121-126.
- 47 - Mernagh, T. P.; Cooney, R. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 177, 139.

48 – Hubbard, A. T.; Cao, E. Y.; Stern, D. A.; *Electrochim. Acta* **1994**, vol. 39 , 8-9.

49 – Tourillon, G.; Lacaze, P.C.; Dubois, J. E.; *J. Electroanal. Chem.***1979**, 100.

50 – Lednicer, D.; Mitscher, L. A.; *The Organic Chemistry, of Drug Synthesis*; John Wiley and Sons; New York; 1980.

51 - Katritzky, A. R. e Rees, C. W.; *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; volume 4; Pergamon Press; New York; 1984.

52 - *Enciclopedia de Química* - Edições Omega,S.A.; pag.652; Barcelona; 1961.

53 - Ullmanns, F.; *Encyklopaedie da Technis Schemie Chemie*, band 12; Verilog Chemie; Weinheim/Bergst.; New York, 1980.

54 - Kyriacou, D. K.; *Basic of Electroorganic Synthesis*; John Wiley e Sons; New York; 1981.

55 - Tamilov, A. P. ; *Electrochemistry of Organic Compound*, Hasted Press; New York; 1972.

56 - Gilchrit, T.L.; *Heterocyclic Chemistry*; 2ed.;John Wiley e Sons; New York, 1981.

57 - Gonçalves, R. S.; Oliveira, W. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, 3, 3, 92.

58 - OLIVEIRA, W. X.; *Estudos Eletroquímicos da Adsorção de Compostos Orgânicos sobre o Eletrodo de Aço ABNT 1006 em Meio Etanólico*; CPGQ/UFSM; 1992. Dissertação de Mestrado.

59 - Darwish, S. A ; *Egypt. J. Chem.* **1978**; 21, 3, 241.

60 - Desail, M. N.; Rana, S. S.; *Compt. Rend. 2ème Symp. Europ. Sur Les Inhibiteurs de Corrosion*, Ferrara Itália, 609;1966.

61 - Gonçalves, R. S.; Nascimento, P. C. e Nascimento, D. B.; *Anais do V Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica* 1986, 237.

62 - Mallman, J.A.; *Efeito da Iluminação no Eletroxidação do Álcool Alílico e Furfural Sobre e o Eletrodo de Pt/Pt em Meio Ácido* 1993; Dissertação de Mestrado.

63 – Chamoulaud, G.; Floner, D.; Moinet, C.; Lamy, C.; Belgsir; E. M.; *Electrochim. Acta* **2001**, 46.

64 – Sanchez, R.; Tavares, M. I. B.; Azevedo, D. A.; *Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros* 1995, RJ, , UFRJ.

65 – Buchwalter, S. L.; *J. of Polym. Scien.* **1985**, vol. 23.

66 – Gonzalez, R.; Figueroa, J. M.; Gonzalez, H.; *Eur. Polym. J.* **2002**, vol 38, 287-297.

67 – González, R.; Martinez, R.; Ortiz, P.; *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1-9.

68 – Sánchez, R.; Hernández, C.; *Eur. Polym. J.* **1994.**; vol 30, No. 1, pp. 51-54.

69 - *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley e Sons, volume 7, New York.

- 70 – Diaz, A. F.; Juan, I.; Castillo, J. A.; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 129, 115-132.
- 71 - Sawyer, D. T., *Experimental Electrochemistry for Chemist*, John Wiley e Sons, New York, 1974.
- 72 – Gilman, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1964**, 7, 382-391.
- 73 – Macdonald, J. R.; *Impedance Epectroscopy Emphasizing Solid Material and Systems*; Wiley; New York, 1987.
- 74 - Brett, C. M. A.; Gomes, I. A. R.; Martins, J. P.S., *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 24, 1158.
- 75 – Sadki, S.; Schottland, P. Nancy B.; Saourand, G.; *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 283-293.
- 76 - Marcos, M. L.; Rodriguez, I.; Velasco, J. G.; *Electrochim. Acta* **1987**, 32, 10, 1453-1449.
- 77 – Simonet, J.; Astier, Y.; Dano, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 451, 5-9.
- 78 – Heinze J.; *Electronically Conducting Polymers*; ED. Springer-Verlag; vol.2, 1990.
- 79 –Tanguy, J.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 487, 120-132.
- 80 – Ouyang, J.; Li, Y.; *Polym.* **1997**, 38, 8 1971-6.

81 – Heffner, G. W.; Dahman, S. J.; Pearson, D. S.; Getting, C. L.; *Polym.* **1993**, 34,15, 3155-59.

82 – Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; J.C. S. *Chem. Comm.* **1979**, 635.

83 – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Ensaio de aderência em tintas e revestimento similares*: P-MB-985. Rio de Janeiro, 6p., 1984.

84 – Gil V.M. S., Geraldés C. F. G.; *Ressonância Magnética Nuclear*, ED. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

85 – Silverstein, R. M.; Basseler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; ED. Guanabara, 5 ed., 1994.

86 - Sebastião V.; Canevarolo, Jr.; *Ciência dos Polímeros*; ED. Artliber; 2002, p.96.

87 – Cram, S. L.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Brown, H. R.; *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 1935-1948.

88 – Jenkins, A. D.; Ledwith, A.; *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*, ED. Wiley, New York, 1990.

89 - MANO, E.; *Introdução a polímeros*; Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1985, 73-116

90 – Simionescu, C. I.; Cianga, I.; Ivanoiu, M.; Duca, Al.; Cocarla, I. Grigoras, M.; *Europ. Polym. J.* **1999**, 35, 587-599.