

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO FURFURAL EM MEIO
AQUOSO DE FÍTALATO ÁCIDO DE POTÁSSIO SOBRE PLATINA
E CARBONO VÍTREO RETICULADO

Jorge Luiz Joaquim Hallal

Farmacêutico-Bioquímico
Químico-Licenciado
M.Sc. em Ciências - Agronomia

Tese para obtenção do título de Doutor em Química

Orientador: Professor Doutor Reinaldo Simões Gonçalves

Co-Orientadora: Professora Doutora Clarisse M. Sartori Piatnicki

Porto Alegre, Agosto de 2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO FURFURAL EM MEIO
AQUOSO DE FTALATO ÁCIDO DE POTÁSSIO SOBRE PLATINA
E CARBONO VÍTREO RETICULADO

Este trabalho foi realizado por Jorge Luiz Joaquim Hallal sob orientação do Professor Doutor Reinaldo Simões Gonçalves e co-orientação da Professora Doutora Clarisse Sartori Piatnicki

Tese para obtenção do título de Doutor em Química

Porto Alegre, Agosto de 2003

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Reinaldo Simões Gonçalves por sua amizade, seu exemplo, sua presença constante e confiante orientação neste trabalho, agradeço.

A Professora Doutora Clarisse M. Sartori Piatnick, por seu incentivo e auxílio como co-orientadora do trabalho.

Aos Professores Doutores Almir Spinelli, Denise Schermann Azambuja e Marcelo G. Montes D'Oca por fazerem parte da banca examinadora.

A Professora Doutora Gelsa Edith Englert por fazer parte da banca examinadora e por sua ajuda na obtenção e análise de MEV e Raman.

A Professora Doutora Elina Bastos Caramão pela amizade e por seu gerenciamento no convênio CEFET/UFRGS, possibilitando meu aperfeiçoamento profissional.

Ao Professor Doutor César Liberato Petzhold pela execução e auxílio nas análises de DSC, TGA, GPC e IV e RMN.

Ao Professor M.Sc. Paulo Roberto Brenner pela realização das análises de DSC e TGA.

À Técnica de Laboratório da Genética da UFRGS, Silvia Cordeiro Richter pelas nítidas fotografias digitais de eletrodos de Pt e CVR.

Ao Professor Doutor Celso Camilo Moro pelo auxílio nas análises de espectroscopia no ultravioleta.

Ao Professor Doutor Henry Boudinov pela realização de medida de condutividade do filme.

Ao Professor Doutor Dennis Russowski pelo auxílio na interpretação de espectros de ressonância nuclear magnética de hidrogênio e de carbono.

Ao Professor Doutor Edílson Valmir Benvenuti pelo auxílio nas análises de espectroscopia de infravermelho.

A Química Joyce Cristina Espindola por seu profissionalismo e solicitude na realização de RMN de hidrogênio e carbono.

Aos demais professores, amigos e colegas do Laboratório de Eletroquímica, pela convivência e colaborações durante o período de realização deste trabalho, em especial ao Luis R. Brudna Hölzle por sua pronta ajuda no uso da informática e a Alzira Serpa Lucho, no uso de aparelhagem.

Agradeço aos meus familiares, a Maria Cecília e ao meu querido filho Gabriel, pelo apoio e compreensão durante o curso.

À UFRGS e ao CEFET-Pelotas, pela oportunidade oferecida.

Trabalhos gerados durante o período de elaboração deste trabalho

1 - **Hallal, J. L. J**; Gonçalves, R. S. Eletrorredução do Ni(II) sobre o eletrodo de níquel modificado com polifurfural. Anais do 12^o Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica , 2001, Gramado. 460-463.

2 - Lucho A. M. S; **Hallal, J, L, 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, vol. 40(9), 2003.

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

4 - **Hallal, J. L. J**; Gonçalves, R. S. Electropolymerization of furfural on platinum electrode in potassium biphtalate aqueous solutions – Trabalho aceito para ser apresentado no 54^o Encontro Anual da Sociedade Internacional de Eletroquímica a ser realizado em São Pedro, São Paulo, setembro de 2003.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
TABELA.....	IV
LISTA DE ABREVIATURAS	IV
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VII

1. INTRODUÇÃO.....1

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. O processo eletroquímico.....	3
2.2. Os eletrodos de platina, de carbono e os modificados	
2.2.1. Eletrodos convencionais.....	6
2.2.2. Os eletrodos modificados. Filmes isolantes e condutores.....	8
2.3. Polímeros.....	13
2.4. Reações eletroquímicas envolvendo heterocíclicos.....	16
2.5. Furfural e compostos derivados.....	22
2.6. O biftalato de potássio.....	26
2.7. Processos químicos de polimerização de furanos.....	26
2.8. Copolimerização.....	31
2.9. Adsorção.....	33
2.10. Quimiossorção e filmes poliméricos eletropolimerizados.....	34
2.11. Polieletrólitos	35
2.12. Escolha do solvente e do eletrólito suporte.....	38

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Variáveis exploradas	40
3.2. Soluções de trabalho.....	40
3.3. Eletrodos utilizados	41
3.4. Célula eletroquímica	42
3.5. Medidas eletroquímicas.....	42
3.6. Medidas auxiliares.....	43

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Eletrodo de platina	
4.1.1. Medidas eletroquímicas.....	46
4.1.1.1. Cronopotenciometria.....	46
4.1.1.2. Voltametria cíclica.....	54
4.1.1.3. Cronoamperometria.....	61
4.1.2. Medidas auxiliares	
4.1.3. Medidas de condutividade e pH da solução do filme.....	65
4.1.3.1. Medidas de condutividade do filme.....	67
4.1.3.2. Medidas de ultravioleta.....	69
4.1.3.3. Medidas térmicas	
4.1.2.4.1. DSC.....	75

4.1.2.4.2.	TGA.....	78
4.1.3.4.	Informações adicionais por GPC.....	80
4.1.3.5.	Infravermelho do filme.....	82
4.1.2.7.	Raman.....	83
4.1.2.8.	RMN ¹ H.....	85
4.1.2.9.	RMN ¹³ C.....	87
4.1.2.10.	Mecanismo de formação do filme de furfural/bifalato de K.....	88
4.1.3.	Conclusões preliminares.....	90
4.2.	Eletrodo de CVR.....	91
4.2.1.	Ensaio galvanostáticos.....	91
4.2.2.	Crescimento do filme por voltametria cíclica.....	94
4.2.3.	Crescimento do filme potenciostaticamente.....	96
4.2.4.	Conclusões parciais.....	98
5.	CONCLUSÕES FINAIS.....	99
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reações de oxidação e redução do furfural.....	24
Figura 2. Reação de obtenção do 2,5-dihidro-2,5-dimetoxifurano a partir da oxidação do furano em metanol.....	25
Figura 3. Oxidação de derivados furânicos originando olefinas	25
Figura 4. Furfural como base de Brønsted na formação inicial da resina.....	27
Figura 5. Intermediários do álcool furfurílico na obtenção da resina furfurílica.....	28
Figura 6. Alternativas de conexão do anel furânico na polimerização do álcool furfurílico pelo ácido trifluoroacético em cloreto de metileno.....	28
Figura 7. Estruturas de polimerização química do álcool furfurílico.....	29
Figura 8. Estrutura da resina de furfural obtida em meio nitrometano e ácido sulfúrico.....	30
Figura 9. Estrutura proposta para o copolímero furfural/2,3 dihidropirano.....	33
Figura 10. Fotografia digital do eletrodo de platina com polifurfural crescido galvanostaticamente.....	47
Figura 11. Curvas corrente vs. potencial da platina; sem o crescimento do filme e após 90 min de eletropolimerização com furfural em biftalato.....	48
Figura 12. Curvas corrente vs. potencial da platina, sem o filme, e após diferentes tempos de eletropolimerização na solução com furfural.....	49
Figura 13. Voltamogramas cíclicos da platina em meio aquoso de biftalato de potássio; modificado, e sem a presença do filme.....	50
Figura 14. Efeito do tempo de polarização, galvanostaticamente, no grau de cobertura da superfície da platina com furfural em biftalato de potássio.....	51
Figura 15. MEV com efeito dos tempos de crescimento galvanostático de furfural + biftalato sobre platina.....	52
Figura 16. Interface metal/orgânico do crescimento galvanostático de furfural + biftalato de potássio por 90 minutos.....	53
Figura 17. Voltamogramas cíclicos da platina em solução de biftalato com e sem furfural.....	54
Figura 18. Fotografia do eletrodo de Pt modificado por voltametria cíclica.....	55

Figura 19. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em biftalato de potássio na ausência de furfural no meio: não modificado e modificado com diferente número de ciclagens.....	57
Figura 20. Efeito do tempo de polarização por voltametrias cíclicas no grau de cobertura da platina em solução aquosa de biftalato de potássio.....	58
Figura 21. Voltamogramas da platina em ácido sulfúrico de eletrodo descoberto e após crescimento potenciodinâmico de polifurfural.....	59
Figura 22. Interface metal/orgânico após crescimento por voltametria cíclica de biftalato e de furfural + biftalato.....	60
Figura 23. Cronoamperogramas da platina em biftalato de potássio com furfural e biftalato de potássio sem furfural.....	61
Figura 24. Formação do dicátion de furfural baseado nos cronoamperogramas do eletrodo de Pt.....	62
Figura 25. Fotografia do eletrodo de Pt modificado potenciostaticamente.....	63
Figura 26. Efeito do tempo de polarização, potenciostaticamente, sobre o grau de cobertura da superfície da platina em biftalato de potássio contendo furfural.....	64
Figura 27. Interface metal/orgânico após crescimento potencioestático de biftalato, e de furfural + biftalato de potássio.....	65
Figura 28. Estruturas do ácido ftálico e do ácido furóico a partir da reação de hidrólise do filme de furfural/biftalato de potássio.....	67
Figura 29. Espectro UV de soluções aquosas de furfural em diferentes concentrações	70
Figura 30. Curva de calibração da quantidade de furfural na solução em função da absorbância das soluções padrões.....	70
Figura 31. Esquema de reação para a oxidação eletroquímica do furfural sobre o eletrodo de platina.....	71
Figura 32. UV do filme de furfural/biftalato de potássio em meio aquoso.....	73
Figura 33. UV do filme de furfural/biftalato de potássio em etanol absoluto.....	74
Figura 34. DSC em primeiro aquecimento do filme de furfural/biftalato.....	76
Figura 35. DSC em segundo aquecimento do filme de furfural/biftalato.....	76
Figura 36. DSC em primeiro aquecimento de biftalato de potássio puro.....	77

Figura 37. DSC em primeiro aquecimento da amostra de furfural puro.....	77
Figura 38. TGA do filme de furfural/biftalato de potássio.....	80
Figura 39. GPC do filme de furfural/biftalato de potássio.....	81
Figura 40. IV do filme de furfural + biftalato de potássio.....	82
Figura 41. Raman do filme de furfural/biftalato obtido galvanostaticamente.....	84
Figura 42. RMN ¹ H do filme de furfural/biftalato obtido galvanostaticamente.....	86
Figura 43. RMN ¹³ C do filme de furfural/biftalato obtido galvanostaticamente.....	87
Figura 44. Mecanismo proposto para formação do filme polimérico de furfural/biftalato.....	89
Figura 45. Fotografia digital do eletrodo de CVR 20 ppi com filme de furfural/biftalato crescido galvanostaticamente.....	92
Figura 46. Fotografia digital do eletrodo de CVR 60 ppi com filme de furfural/biftalato crescido galvanostaticamente.....	92
Figura 47. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CVR 60 ppi, modificado em dois tempos, por filme de furfural/biftalato crescido galvanostaticamente.....	93
Figura 48. Fotografia digital do eletrodo de CVR 60 ppi com filme de furfural/biftalato crescido por voltametria cíclica.....	94
Figura 49. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CVR 60 ppi, modificado por diferentes números de ciclos.....	95
Figura 50. Fotografia em zoon do eletrodo de CVR 60 ppi com filme de furfural/biftalato crescido potenciostaticamente.....	96
Figura 51. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CVR 60 ppi, modificado potenciostaticamente por furfural/biftalato de potássio.....	97

TABELA

Tabela 1 - Condutividade elétrica de vários materiais (298 K), de acordo com OLDHAM e MYLAND ¹² , adaptando filme polimérico de furfural/biftalato e valores de condutividade em grandezas segundo MAIA <i>et al</i> ⁴⁵	69
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS

LED - diodos emissores de luz

ppi - poros por polegada

PPI - polipirrol

PAC - poliacetileno

PANI - polianilina

PT - politiofeno

ECL - eletroquimiluminescência

ECEC - eletroquímico-químico, eletroquímico-químico

Tg - temperatura de transição vítrea

Tm - fusão cristalina

Tc - temperatura de cristalização

PABD - polietileno de baixa densidade

j - densidade de corrente

C_f - concentração de furfural

ECS - eletrodo de calomelano saturado

MEV - microscopia eletrônica de varredura

E(I) - curva potencial versus corrente

THF - tetraidrofunano

GPC - cromatografia de permeação em gel

DSC - calorimetria diferencial de varredura

TGA - análise termogravimétrica

UV - ultravioleta

IV - infravermelho

RMN - ressonância magnética nuclear

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo sistemático para a obtenção de um filme polimérico a partir da eletrooxidação do furfural (2-furanoaldeído). O filme foi crescido sobre a superfície do eletrodo de platina (Pt) e sobre carbono vítreo reticulado (CVR). Três técnicas eletroquímicas foram usadas: cronopotenciometria com correntes de 10 mA, voltametria cíclica por ciclagens sucessivas no intervalo de potencial de 2,0 V à 2,70 V (Ag/AgCl) e a cronoamperometria, no potencial de 2,65 V (Ag/AgCl). Diferentes eletrólitos foram testados em solução aquosa sobre Pt. O sal biftalato de potássio foi o eletrólito suporte mais adequado para formação do filme sobre ambos eletrodos, Pt e CVR. Os resultados obtidos confirmam a formação de um filme branco sobre a superfície dos eletrodos, entretanto, com alguma solubilização no próprio meio. Esta solubilidade do filme em meio aquoso permitiu atribuir-lhe características de polieletrólito. Evidências desta característica se confirmam pelas propriedades físico-químicas das soluções do filme testadas resultando no aumento da acidez e no aumento da condutividade do meio, quando se comparam as soluções de biftalato ácido de potássio com as do filme polimérico.

Os resultados revelam a formação de um filme poroso e espesso sobre a superfície dos eletrodos, com características que dependem do método eletroquímico empregado, bem como do tempo de polarização. A visualização do filme foi registrada por fotografias digitais e caracterizada por microscopia eletrônica de varredura. O crescimento do filme pelo método cronopotenciométrico forneceu os melhores resultados em termos de aderência e volume. Uma observação importante refere-se ao caráter condutor do filme formado, uma vez que medidas eletroquímicas dos eletrodos modificados não acusaram um decaimento significativo das correntes. Além das medidas eletroquímicas, a condutividade do polímero, determinada pelo método das quatro pontas, resultou num valor de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ para o obtido potenciostaticamente e de $150 \mu\text{S cm}^{-1}$ para o obtido galvanostaticamente. A caracterização do filme envolveu as medidas térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a análise termogravimétrica (TGA). As medidas espectroscópicas como o ultravioleta, infravermelho, Raman, ressonância magnética nuclear de H^1 e de C^{13} diretamente com o filme formado ou através de suas soluções em solventes adequados, confirmaram a participação de ambos os anéis ftálico e furânico na estrutura do filme.

Os resultados obtidos permitiram estabelecer uma proposta de mecanismo que inclui a participação tanto do furfural como do biftalato de potássio na formação do filme polimérico sobre a superfície dos eletrodos de platina e de carbono vítreo reticulado, apresentando, o mesmo, evidências de ser um polieletrólito.

ABSTRACT

The present work shows a systematic studies in order to obtain an polimeric film from the electrooxidation of furfural (2-furancarboxaldehyde). The film grew on the surface of bright platinum (Pt) and reticulate vitreous carbon (RVC) electrodes.

Three different electrochemical techniques such as: chronopotentiometry with current of 10 mA, cyclic voltammetry with potential scanning between 2.00 V to 2.70 V (Ag/AgCl) and chronoamperometry at 2.65 V (Ag/AgCl) were used. Different supporting electrolytes were tested on the aqueous electrolysis solutions during the electrooxidation of the monomer on Pt. The salt potassium biphthalate was the most adequate supporting electrolyte in order to obtain the film formation on both electrodes Pt and RVC. The results confirm the presence of a white film on the electrode surfaces, however, with some solubilization of the compound generated on the electrolysis solution. This aspects allow to attribute to this compound a polyelectrolyte characteristic. This fact was confirmed by the higher pH and conductivity measurements of the aqueous solutions formed by polymer dissolution, than that formed with the same conditions with potassium acid biphthalate solutions.

The final aspect of the film was a thick and roughness layer on the electrode surface that revealed great differences in the film morphology that depends on the electrochemical methods of synthesis. Scanning Electronic Microscopy (SEM) and digital Photographs were used to confirm the film formation on the surface of both electrodes. However, the best results in terms of adherence and volume were obtained by chronopotentiometric electrogrew. The film formed on the electrode surface conduct the electricity since that the currents associated with the oxidation/reduction process remains. Besides the electrochemical measures, the conductivity of the polymer was determined by the four points methods giving $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ and $150 \mu\text{S cm}^{-1}$ for the film grew potentiostatically and chronopotentiostatically, respectively. Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermal Gravimetric Analysis (TGA) give the first evidence of the furfural and potassium biphthalate presence on the film structure. Spectroscopic

measurements such as UV, IR, Raman, H^1 NMR and C^{13} NMR, were conclusive to confirm the presence of both furanic and phthalic rings on the polymer structure. A mechanism of furfural polymerization on the electrodes surface involving the participation of both species resulting in a complex structure with polyelectrolyte characteristic was proposed.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de filmes orgânicos sobre eletrodos convencionais ou modificados tem sido objeto de pesquisas em eletroquímica, interdisciplinarmente (física, química, biologia, engenharia dos materiais) e consorciados aos interesses de profissionais das áreas de comunicações, eletrônica, ótica, analítica, farmácia, medicina e meio ambiente, entre outros. Tratar deste assunto é um importante aspecto no aperfeiçoamento de um químico.

No trabalho de obtenção de eletrodo modificado por filme orgânico, foi escolhido o furfural, composto que, entre outras situações, é estudado nas ciências dos alimentos, sendo a base do escurecimento químico não enzimático de alimentos e bebidas;⁽¹⁻³⁾ de baixo custo, uma vez que pode ser obtido a partir da hidrólise ácida de rejeitos da biomassa, como sabugo de milho e casca de arroz.

Para que uma molécula de baixo peso molecular produza um polímero é necessário que a sua funcionalidade seja pelo menos igual a dois ($f \geq 2$),^(4,5) o que mostra o furfural, com dois pontos ativos passíveis de reação sob condições favoráveis. O fato do meio escolhido ser o aquoso, principalmente pensando no aspecto custo e toxicidade da solução de eletrólise, exigiu um esforço no sentido de encontrar o eletrólito suporte adequado para a obtenção do filme. Diversos sais foram testados. No entanto os melhores resultados foram obtidos com o biftalato de potássio, plastificante utilizado na indústria de polímeros.⁽⁶⁾

Além das medidas experimentais básicas, tornou-se necessário uma investigação maior sobre o fenômeno de interação das duas espécies (furfural e biftalato de potássio), utilizando-se para tal, recursos auxiliares disponíveis em diferentes laboratórios do Instituto de Química, do Programa de Pós Graduação em Engenharia dos Materiais e no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física, todos da UFRGS.

As principais técnicas experimentais eletroquímicas envolveram o controle do potencial aplicado ao eletrodo (voltametria cíclica e cronoamperometria) bem como da corrente (cronopotenciometria).

As variáveis estudadas foram: intervalo de potencial para voltametria, velocidade de varredura de potencial, concentração do furfural, concentração de biftalato de potássio, tempo de crescimento do filme, corrente aplicada no

crescimento galvanostático, potencial de polarização, e presença de oxigênio. Os eletrodos de trabalho utilizados foram de platina (Pt) e de carbono vítreo reticulado (CVR).

A caracterização morfológica e estrutural do filme polimérico obtido foi avaliada com fotografia digital, por MEV (microscopia eletrônica de varredura), TGA (análise termogravimétrica), DSC (calorimetria diferencial de varredura), GPC (cromatografia de permeação em gel), UV (ultravioleta), IV (infravermelho), ER (espectroscopia de Raman), RMN ^1H (ressonância magnética nuclear de hidrogênio) e RMN ^{13}C (ressonância magnética nuclear de carbono), além de medidas de pH e condutividade.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. O PROCESSO ELETROQUÍMICO

O uso da eletroquímica foi inicialmente direcionado aos processos de extração de metais (Al, Zn, Cu e outros); ao processo de deposição catódica de metais a superfícies com fins ornamentais ou de proteção, envolvendo principalmente Cr, Cu, Au, Ni, Ag, Sn, Zn e algumas ligas, como bronze (Cu+Zn+Sn); a produção do flúor; eletrólise de água e cloreto de sódio, para obtenção de hidrogênio, oxigênio e soda cáustica, respectivamente. Seus princípios teóricos e práticos são descritos por diferentes autores.^(7,9-12)

As indústrias de cloro-álcali e da extração do alumínio destacavam-se como as aplicações mais importantes da tecnologia eletroquímica. A deposição de finas camadas de estanho sobre o aço, particularmente empregada nas latas de alimentos, transformou-se em outra importante tecnologia eletroquímica. Mais tarde, tornou-se possível a eletro cobertura sobre algo não condutor, como plásticos, madeira e porcelana. Uma aplicação, sem dúvida alguma, das mais importantes em eletroquímica, é a proteção da corrosão de objetos metálicos^(7,9,12-15) como Fe, Zn e Cd entre outros; aspecto envolvido diretamente com preocupações econômicas e ambientais. Atualmente a eletroquímica é um ramo da química amplamente contemplado em pesquisas nas áreas de polímeros condutores para componentes eletrônicos com aplicação em aparelhos de comunicações, baterias de celulares e aparelhos de uso em ótica,⁽¹⁶⁾ farmácia,^(17,18) bioquímica,⁽¹⁷⁾ medicina⁽¹⁸⁻²⁰⁾ entre tantos outros.^(12,16,17,21) As membranas celulares são estudadas na bioeletroquímica, obtendo-se esclarecimentos no mecanismo de transformação da energia do transporte de elétrons nos organismos vivos.⁽¹⁰⁾ Análises clínicas de glicose, uréia, aminoácidos e outras têm utilizado eletrodos enzimáticos íon-seletivos. As pesquisas de reações da glicose por processo eletroquímico geraram o desenvolvimento de baterias glicose/oxigênio para corações artificiais e implante de marca passos cardíacos bem como para monitoramento de níveis de glicose diretamente em pacientes portadores de diabete mellitus.⁽¹⁷⁾

Como bem descrito por Jüttner e colaboradores (2000), a eletroquímica oferece promissoras aplicações na prevenção de problemas de poluição dos

processos industriais. O tratamento catódico e anódico de efluentes e resíduos inclui ampla técnica de remoção dos materiais tóxicos de gases, líquidos ou sólidos do estágio final num processo industrial. Em alguns laboratórios são destruídas quantidades de substâncias em larga escala, destacando-se pesticidas obsoletos, como os clorados.⁽²¹⁾ Em áreas específicas, como a militar, a eletroquímica também se faz presente. Num estudo com armas químicas, um gás mostarda com mistura equimolar de 1,2 dicloroetano e 1,1dibutilssulfeto e soman ou sarin, simulado pelo pesticida triclorfon e anidrido heptafluoro butírico, foram decompostos eletroquimicamente.

Reações eletroquímicas podem ser aplicadas em pesquisas nas ciências do solo, se a matriz do solo possuir partículas ou filmes com propriedades micro condutoras. Neste caso a umidade do solo pode atuar como um reator de leito eletroquímico sólido diluído.⁽²²⁾

Os sistemas eletroquímicos podem apresentar características bastante diferentes sob o aspecto da conversão eletroquímica de energia. Os sistemas espontâneos que fornecem trabalho elétrico útil apresentam a variação de energia livre (ΔG) menor que zero e são usualmente empregados para conversão e armazenamento eletroquímico de energia, tendo-se como exemplos, as pilhas, as baterias (funcionando no modo de descarga) e células a combustíveis. Estas últimas, tendo o hidrogênio como combustível, despertam grandes interesses à indústria automobilística.

Existem sistemas espontâneos ($\Delta G < 0$) que não podem executar trabalho elétrico útil. É o que acontece nos fenômenos de corrosão eletroquímica em que o processo anódico corresponde à reação de dissolução do metal. Nos sistemas não espontâneos, a variação de energia livre da reação é maior que zero ($\Delta G > 0$), promovendo a ocorrência de uma reação química na medida que são alimentados por energia elétrica. Como exemplo têm-se as baterias funcionando no seu modo de carga, eletrolisadores de água que produzem industrialmente hidrogênio e oxigênio, eletrolisadores de salmoura que produzem cloro e soda cáustica, os eletrolisadores de acrilonitrila para produção de adiponitrila, os eletrolisadores de eletrodeposição metálica (niquelação, cromação, etc), os processos de eletro refino, osmose reversa; e outros processos de eletro diálise, como a reciclagem de íons tóxicos dos efluentes industriais e sua aplicação no processamento de gêneros alimentícios.⁽¹²⁾

Existe ainda uma classe importante de sistema eletroquímico que não envolve a produção direta de energia, de um produto ou de uma transformação química. São os sensores eletroquímicos cuja finalidade é detectar baixas concentrações de poluentes.⁽¹⁷⁾

No aspecto das determinações em laboratório químico, as técnicas eletroquímicas dinâmicas podem ter: a) o potencial controlado; b) a corrente controlada e c) a carga controlada. Cronoamperometria, cronocoulometria e a voltametria cíclica são técnicas de potencial controlado. Cronopotenciometria é uma técnica à corrente controlada.

A técnica de polarização potenciodinâmica cíclica é mais conhecida como voltametria cíclica. Diferenciam-se alguns tipos de voltametria, entre eles, a voltametria cíclica (eletrodo estacionário), a hidrodinâmica (eletrodo rotatório) e a voltametria de pulso.⁽¹⁷⁾ Na voltametria cíclica, parte-se de um potencial inicial (E_i), varia-se o potencial de eletrodo com velocidade de varredura (v) constante até um potencial final (E_f) e então se retorna, à mesma velocidade, ao valor inicial. Na prática é mais comum trabalhar entre 20 e 200 mV s^{-1} .

Os estudos voltamétricos envolvem mecanismos de reações, cinética do processo de transferência de carga, propriedades termodinâmicas e de transporte de solutos, assim como estudos de especiação.^(15,16)

A voltametria é talvez a técnica eletroanalítica de maior efeito e versatilidade na avaliação de sistemas redox.

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.⁽²³⁾ O intervalo de potencial também depende da natureza do eletrólito suporte e da temperatura.

A diferença entre os processos redox, químicos e eletroquímicos, está no fato dos primeiros terem a transferência de elétrons devido a espécies químicas oxidantes e redutoras e, no eletroquímico, terem a transferência de elétrons pelo eletrodo.⁽¹⁸⁾ Toda reação eletroquímica é referida como anódica ou catódica. A primeira ocorre no ânodo, no eletrodo positivo; enquanto a segunda ocorre no cátodo, o eletrodo negativo. Reações anódicas são fundamentalmente de oxidação, pela qual a substância doa elétrons ao ânodo, que se comporta como um agente oxidante. Reações catódicas são de redução, pela qual a substância recebe elétrons do cátodo, que se comporta como um agente redutor. O método eletroquímico é

bastante seletivo. 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.

Em meio aquoso ou hidroorgânico, os limites de potencial nos quais ocorrerá uma eletrossíntese devem observar a redução ou oxidação da água, em função das sobretensões de desprendimento de H_2 ou de O_2 sobre o eletrodo.⁽²⁴⁾

Segundo Kyriacou (1994), a eletroquímica orgânica é uma ciência multidisciplinar que recobre um vasto campo da química orgânica, bioquímica, físico-química e eletroquímica. Como um ramo da química orgânica, seu principal meio prático é realçar a metodologia de síntese orgânica em todos os seus aspectos.⁽²⁵⁾ Diferentes variáveis como tempo de crescimento do filme, velocidade de varredura, pH, tipo de solvente, o eletrólito suporte e o teor de água afetam o comportamento da eletropolimerização de compostos orgânicos sobre os eletrodos convencionais.^(14,17,18,26)

A transferência de elétrons se efetua na interface eletrodo/solução logo a eletroquímica orgânica é um método de superfície, ou seja, é bidimensional, contrariamente às reações químicas em fase homogênea que ocorrem em um espaço a 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.⁽²⁶⁾

2.2. OS ELETRODOS DE PLATINA, DE CARBONO E OS MODIFICADOS

2.2.1. Os eletrodos convencionais

O estudo de processos eletroquímicos e as variáveis que os afetam, exigem a utilização de células eletroquímicas com dois ou três eletrodos, sendo o de trabalho e o contra eletrodo como obrigatórios, e um de referência, em técnicas mais apuradas. Usados como cátodos são os eletrodos de mercúrio, chumbo, estanho, zinco, níquel, cromo, alumínio, cobre, ferro, aço, grafite, carbono, prata, platina e ouro. Como ânodos, têm-se: platina, grafite, carbono, óxido de níquel, óxido de prata, óxido de manganês, óxido de ferro, ouro e metais cobertos com rutênio, irídio e rubídio.⁽⁶⁾

A platina é um dos eletrodos mais empregados em processos eletroquímicos. Pode apresentar-se como fio, chapa e outras formas, podendo agir como eletrodo de trabalho e/ou contra-eletrodo. Seu comportamento é bastante conhecido.^(7,8) Outras formas de substrato de platina foram desenvolvidas. Platina platinizada é uma lâmina de platina que é coberta, via eletrodeposição, com platina esponjosa finamente dispersiva. Uma fase óxido é formada sobre a superfície do eletrodo de Pt em pH ácido a partir de 0,85 V (ENH), e segundo CONWAY et al., 1983, se o potencial for elevado a 3,0 V, a presença do óxido dá-se com este metal em seu estado de oxidação maior.⁽⁷⁾

Além da platina são considerados eletrodos inertes: ouro (Au), as variadas formas de eletrodo de carbono, como carbono vítreo (CV), carbono vítreo reticulado (CVR), carbono negro e a pasta de carbono.⁽⁷⁾ CVR que é tridimensional e que devido a sua grande seletividade é empregado em muitos experimentos, numa escala maior pode ser utilizado em processos de obtenção de produtos químicos, como por exemplo, na eletro geração de peróxido de hidrogênio.⁽²⁷⁾

Devido a características como: a) elevada área superficial proporcionada pela estrutura tridimensional dos poros que alcança o valor de até $66 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ para um CVR de 100 ppi com grande volume vazio (97%), o que possibilita uma circulação eficiente da solução da amostra no interior do eletrodo, b) estrutura quimicamente inerte, c) boa condutividade elétrica, d) resistência a altas temperaturas, e) não toxicidade e f) possibilidade de ser usado em uma larga faixa de potenciais em pH 7 (1,2 à -1,0 V)(ECS); o CVR tem encontrado aplicação na proteção térmica de aeronaves e na área médica como substrato para modelagem de ossos e como eletrodo em determinações analíticas de elementos traço e medidas de pH.⁽²⁸⁻³⁰⁾

O eletrodo de vidro pertence ao grupo de numerosos eletrodos íon-seletivos, eletrodos sensíveis a um determinado íon, destacando-se o H^+ em meio ácido. Segundo TICIANELLI et al. (1998), com a descoberta do teflon e de suas propriedades hidrofóbicas, uma nova classe de estruturas eletródicas passou a ser desenvolvida baseada em eletrocatalisadores de pó de metais nobres como Pt, Au, Pd, ligas de Pt, etc.⁽¹¹⁾ Os teflons são resinas termoplásticas de estrutura parafínica que tem hidrogênios substituídos por átomos de flúor. Apresentam excelentes propriedades dielétricas; alta resistência química; baixo

coeficiente de atrito; excepcional estabilidade em elevadas temperaturas; resistência mecânica baixa ou moderada e custo elevado.⁽⁵⁾ Suas propriedades permitiram o avanço de tecnologia de células a combustível com eletrólitos aquosos ácidos e de membranas trocadoras de prótons que podem operar em temperaturas de até 250 °C.⁽¹¹⁾ Avanços mais recentes possibilitaram o uso de sensores cuja dimensão crítica está na faixa do micrômetro, os ultramicroeletrodos (UME), que permitem reduzir significativamente o tempo de análise, entre outras vantagens sobre os eletrodos convencionais.⁽¹²⁾

2.2.2. Os eletrodos modificados. Filmes isolantes e condutores

Os eletrodos convencionais foram testados recebendo diversas substâncias sobre suas superfícies, originando os denominados eletrodos modificados. A superfície de um eletrodo é modificada com o objetivo de promover uma dada reação. Essa modificação pode ser feita através da eletrodeposição de uma película de outro material metálico, de um óxido do mesmo ou de outro metal ou ainda de um polímero eletroquimicamente ativo. Outras vezes, são ancoradas sub monocamadas de espécies metálicas ou de compostos orgânicos ou inorgânicos. Se a reação redox pode ocorrer na cobertura do eletrodo, então é capaz de manter-se o filme passivo nativo no metal.⁽³¹⁾

Os métodos de preparação de eletrodos modificados podem ser classificados em três categorias: a) categoria que envolve a localização de camada com ligações covalentes de pequenas moléculas sobre o eletrodo, sendo o mais comum o emprego de organossilano; b) cobertura do eletrodo com um grosso filme de polímero, gerada in situ por eletrooxidação de compostos aromáticos, como benzenóides, não benzenóides, e aromáticos heterocíclicos (derivados do pirrol, tiofeno, carbazol, azuleno, pireno, tiofenileno e anilina); e c) adsorção irreversível de grandes compostos aromáticos e polímeros.⁽¹⁸⁾

Os filmes sobre os eletrodos podem ser isolantes, condutores ou semicondutores de eletricidade. Os filmes isolantes podem ser aplicados na proteção a corrosão de superfícies metálicas. A eletropolimerização do pirrol foi

um primeiro passo para obtenção de coberturas anticorrosivas em alumínio, aço inoxidável e ferro em ambos meios, aquoso e orgânico.⁽¹⁸⁾

GONÇALVES et al. (1986 e 1992) pesquisaram o perfil eletroquímico do furfural sobre o aço ABNT 1006 nos meios aquoso ácido⁽¹³⁾ e etanólico,⁽¹⁴⁾ concluindo na adsorção do furfural com formação de um filme passivo sobre a superfície metálica com conseqüente proteção à corrosão. Em outro trabalho, Gonçalves e colaboradores (2002) avaliaram o comportamento de níquel, de cobre e de uma liga Cu/Ni frente à corrosão em meio ácido sulfúrico quando na presença e ausência de álcool propargílico. Medidas de impedância, potenciometria e voltametria cíclica mostraram a ação do álcool na inibição da corrosão dos três eletrodos.⁽³²⁾

CASTAGNO (1998) propôs um método eletroquímico alternativo de remoção de Cr(VI) baseado na redução espontânea do metal com polipirrol, depositado através da eletropolimerização anódica sobre eletrodos de platina e carbono vítreo reticulado.⁽³³⁾ HASSE (1998) descreve trabalho em que eletrodo de platina modificado com polipirrol removeu íon Cu (II) de soluções, o que pode ser bastante importante na remoção da espécie em efluentes industriais e domésticos.⁽³⁴⁾

Há três décadas atrás os polímeros foram utilizados como isolantes elétricos.⁽³⁵⁾ Em 1977, Chiang et al. verificaram que o tratamento do poli(acetileno) com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza.⁽³⁶⁾ 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 seqüência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de um processo de óxido-redução. Desta maneira, diferentes aplicações surgem para os eletrodos modificados e/ou para os polímeros obtidos sobre os mesmos.

Uma das substâncias mais pesquisadas como modificadora de superfícies de eletrodo tem sido o pirrol. MARK et al. (1997) descrevem que os polímeros condutores têm aplicação em baterias, chips, sensores e detectores de espécies químicas. Os mais importantes polímeros nesta classe são: poliacetileno, polipirrol, politiofeno, poli(p-fenileno) e a polianilina e seus derivados. Esses polímeros começaram a ser comparados com os materiais

clássicos de eletrodos, como os metálicos e os de carbono vítreo nas aplicações eletroanalíticas.⁽⁶⁾

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 seja 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.

A estrutura característica dos polímeros orgânicos condutores é a conjugação de unidades monoméricas eletroativas através de sistema de elétrons π . Polímeros redox podem conter grupos eletroativos, mas a cadeia principal não é conjugada, portanto mesmo com carga, não são condutores. Por outro lado, servem como precursores de eletrodos modificados.⁽⁶⁾ No entanto, empregando monômeros contendo grupos substituintes redox, o eletro crescimento de polímeros condutores pode ter uma alta densidade de sítios eletrocatalíticos, levando ao incremento da eficiência de outros processos químicos em suas superfícies ou entre a própria matriz polimérica. Esta classe tem sido usada como indutores, sendo exemplos, os ftalocianetos e enzimas, bem como o polipirrol.

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. 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.⁽³⁷⁻³⁹⁾

Processos que incrementam expressivamente as propriedades eletrônicas e magnéticas de polímeros orgânicos são conhecidos como dopagem, que podem ser obtidos por via química e/ou eletroquímica e com a possibilidade de reversibilidade do polímero de origem. Neste processo, a cristalinidade, a

viscosidade e a massa do polímero também são passíveis de alterações. Um exemplo significativo deste avanço científico é a polianilina, que assumiu maior importância industrial quando obtida com *dopping*, sendo usada em baterias recarregáveis como material catódico, em membranas de separação de gases, diodos emissores de luz, além de aplicações em sensores químicos, mostradores e também em janelas eletrocromáticas de potenciais.⁽⁴⁰⁾

O mecanismo de dopagem eletroquímica é tratado como dopagem *p* e dopagem *n*. A dopagem *p* ocorre através da retirada de elétrons da cadeia polimérica por um circuito externo, e da incorporação do ânion da solução ao 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.

Considera-se um processo de dopagem quando, em um polímero conjugado, como é o caso do polipirrol (PPI), um elétron é removido do nível mais alto da banda de valência pelo agente dopante, que faz o papel de agente acceptor de elétrons criando-se uma vacância (polaron) que produz modificações de curto alcance na distribuição dos átomos de carbono.⁽⁴⁰⁾ O polaron estabiliza-se por si mesmo, polarizando a cadeia localmente.⁽⁴¹⁾

Quando um outro elétron é removido do polímero já oxidado contendo o polaron, duas coisas podem acontecer: o elétron pode vir ou de um segmento polimérico, criando um polaron independente, ou de um nível polarônico, removendo o elétron desemparelhado e criando um dicátion conhecido como bipolaron. O bipolaron também produz deformações estruturais na cadeia.⁽⁴⁰⁾ De acordo com Chance et al. (1986), a probabilidade de se produzir bipolarons é maior, uma vez que o polaron é mais facilmente ionizável que a camada polimérica.⁽⁴²⁾ Baixos níveis de dopagem produzem polarons, enquanto que altos níveis de dopagem produzem bipolarons.⁽⁴¹⁾

Muitos polímeros condutores podem ter dopagem do tipo *p* e serem 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.⁽⁴³⁾

No estado dopado, o polímero apresenta um sistema eletrônico π deslocalizado, o que lhe confere propriedades elétrica, magnética, eletrônica e óptica semelhante aos metais, e ainda preservando uma característica própria de polímeros, como a processabilidade. A dopagem pode ser obtida pela inclusão de pequena quantidade de substâncias dopantes na cadeia principal do polímero condutor, entre elas, o AsF_5 , vapor de iodo, iodeto, HCl e ácido sulfônico canforado.

A dopagem eletroquímica, além de ser uma técnica alternativa de dopagem, é base de baterias elétricas de armazenamento. O polímero pode ser utilizado como cátodo, ânodo ou ambos, em uma solução com os íons dopantes necessários. Quando estes íons adequados estão disponíveis na solução eletrolítica, o ânodo 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.⁽³⁵⁾

A condutividade de um sólido depende do número de portadores de carga (elétrons/buracos) e da mobilidade destes portadores. Uma moderna técnica de obtenção de polímeros condutores com elevada condutividade consiste no encapsulamento de cadeias poliméricas no interior de espaços vazios de estruturas hospedeiras (poros, lamelas, cavidades) através da polimerização *in situ* no interior dessas cavidades. Daí originam-se compósitos com alto grau de agregação polimérica e elevada condutividade. Entre conhecidas matrizes hospedeiras estão: camadas de óxidos de metais de transição, vidros porosos, policarbonatos, grafite, fosfatos de metais tetravalentes, argilas, uréia e proteínas.⁽⁴⁴⁾

Com o objetivo de aumentar as respostas e o tempo de vida característicos dos eletrodos, muitos autores têm usado plastificantes, que são líquidos adicionados aos polímeros e que atuam como solventes, promovendo a separação entre as macromoléculas, com diminuição da energia necessária para os movimentos, aumentando a flexibilidade. No entanto, a lixiviação dos plastificantes dos polímeros tem sido um sério problema. O eletrodo seletivo de cobre sobre cloreto de polivinila (PVC) freqüentemente mostra interferência de

ânions, o que GUPTA et al. (2001) evitaram com sucesso no uso do plastificante ditioftalato com cianocopolímero $--(--CH_2-CHCN-CH_2-CHC_{211}--)_m$ em experimento durante seis meses. Nesse período, o eletrodo não apresentou lixiviação do plastificante.⁽⁴⁵⁾ Entre os polímeros comerciais que são plastificados (PVC, acetato e nitrato de celulose, poliestireno, policarbonato e poliamidas), o PVC corresponde a mais de 80% do consumo de plastificantes. Os plastificantes ftálicos ocupam mais de 70% do mercado.⁽⁵⁾

Os eletrodos modificados passaram a ser cobertos com filmes de materiais condutores em camadas de até 5 μm (finos) ou acima de 5 μm (grossos). Os filmes finos têm sido aplicados em experimentos fotoeletroquímicos, como fotodecomposição e eletroquimiluminescência (ECL).

A ECL é um processo no qual espécies altamente reativas são geradas a partir de precursores estáveis na superfície de um eletrodo e que ocorre para algumas moléculas com rutênio e ósmio. As espécies reativas geradas podem interagir com outros compostos e produzir emissão de luz, cuja medida indicará a presença quantitativa da molécula. Esta área do conhecimento inclui o estudo de proteínas antigênicas de células tumorais, da resposta imune a tumores e de suas conseqüências imunológicas. A eletroquimiluminescência tem grande aplicação em análises clínicas, como na determinação do PSA (prostate specific antigen) e dos cânceres em diferentes órgãos, como de ovário, mama, testículo, tireóide, pâncreas, cabeça, pulmão e trato digestivo.

Filmes muito finos de aproximação molecular têm sido usados no acesso dos limites teóricos na descrição da cinética de eletrodos em microeletrodos.⁽¹¹⁾

2.3. POLÍMEROS

A diferenciação em conceituações de filmes, micro e macromoléculas, e polímeros, tem como critério básico o tamanho molecular. Pode-se separar as substâncias em micromoléculas, com massas moleculares inferiores a 1000 e em macromoléculas, com massas moleculares superiores a 1000. A capacidade de formação de filmes ou películas é própria de macromoléculas. Filme é termo usado para placas com espessura inferior a 0,254 mm (um centésimo de polegada). São considerados polímeros, moléculas de pesos da ordem de 10^3 a 10^6 , em cuja estrutura se encontram unidades químicas repetidas. Na faixa de

massa entre 1000 e 10000 daltons, os polímeros têm resistência ainda insuficiente para permitir moldagem como artefato e são chamados oligômeros, apresentando-se freqüentemente como semi-sólidos ou líquidos muito viscosos. Em solução, as interações entre moléculas de alto peso molecular acarretam um considerável aumento da viscosidade, o que não se observa com micromoléculas. Além disso, a evaporação do solvente dessas soluções viscosas resulta na formação de filmes, enquanto que soluções de substâncias sólidas de baixo peso molecular geram cristais ou pós.⁽⁴⁶⁾

Segundo CANEVAROLO (2002), sob o ponto de vista do comportamento físico-mecânico, os polímeros recebem diversas identificações, entre elas: sólido cristalino, semicristalino, líquido móvel, líquido viscoso, plástico tenaz e borrachoso. Sob o aspecto do comportamento térmico dos polímeros e visando facilitar a análise, classificam-se os mesmos em dois grandes grupos: semicristalino e amorfo; o que pode ser acompanhado através de três temperaturas (de transição vítrea, de fusão cristalina e de cristalização).⁽⁴⁾

O polímero no estado vítreo é duro, rígido e quebradiço. Não há energia interna que permita o deslocamento de uma cadeia em relação à outra por mudanças conformacionais. Se o mesmo for submetido a uma elevação de temperatura, as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade, ocorrendo possibilidade de conformação. Este valor médio de faixa de temperatura é chamado de temperatura de transição vítrea (T_g).⁽⁴⁶⁾ Algumas propriedades mudam com a T_g : módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, etc.

Na temperatura de fusão cristalina (T_m), a massa polimérica muda de borrachosa para o estado viscoso. O resfriamento do polímero após seu estado fundido levará a uma organização regular das cadeias poliméricas e a formação de uma estrutura cristalina neste ponto, identificado como temperatura de cristalização (T_c).

Fatores estruturais do polímero (cadeia principal, grupo lateral e massa molecular), assim como fatores externos (por exemplo, aditivos), têm influência sobre a cristalinidade, T_g e T_m . Todo fator que determine um aumento das forças intermoleculares levará a aumento de rigidez da cadeia e aumentará ambos, T_g e T_m . Esta interdependência mostra uma diferença de temperatura praticamente constante em muitos polímeros, da ordem de 110°C . T_g e T_m

aumentam com a elevação da polaridade nas cadeias poliméricas e também com a presença de grupos laterais volumosos que tendem a ancorar as cadeias poliméricas. O poliestireno (PS) que tem o grupo lateral fenil, apresenta $T_g = 100^\circ\text{C}$ e $T_m = 225^\circ\text{C}$, enquanto o policloreto de vinila (PVC) que tem o cloro como grupo lateral, apresenta $T_g = 87^\circ\text{C}$ e $T_m = 212^\circ\text{C}$.

A adição do plastificante dioctil ftalato (DOP) reduz sensivelmente a T_g do PVC que é de 80°C . Já o nylon seco que absorve umidade do meio ambiente, tem sua T_g de 75°C reduzida para 0°C quando encharcado com 6,4% em peso de água.⁽⁴⁾ O grupo enrijecedor p-fenileno é encontrado no PET (polietileno tereftalato).

Os polímeros géis existem em duas fases distintas: intumescida e de colapso. A mudança de volume entre as duas fases que ocorre continuamente ou descontinuamente é resposta de estímulos físicos e químicos como a temperatura, a composição do solvente, a composição iônica, pH, campo elétrico e luz.⁽⁴⁷⁾ Em nosso corpo, a superfície interna do estômago é recoberta por gel, assim como o tecido conjuntivo, a córnea, a membrana basal dos vasos sanguíneos, dos rins e outras partes. Lâminas de géis foram desenvolvidas para embrulhar e proteger alimentos em seu transporte e estocagem. Também são aplicadas na agricultura como retentores de água e solutos; na confecção de vidro artificial; em medicina e farmácia.

A inclusão de fibras, metais ou outras estruturas a uma matriz polimérica, visando modificações nas propriedades dos polímeros afetadas pelo estresse de situações contínuas, de meios secos e úmidos sucessivamente, por exemplo, deu origem aos chamados compostos compósitos.⁽⁴⁸⁾ Importantes aplicações tecnológicas destes compostos são observadas freqüentemente. O plástico mais comumente reforçado é o poliéster e as fibras são as de vidro (fiberglass), usadas em barcos, skates e automóveis, e a de carbono (ou fibra de grafite), utilizada em raquetes para tênis, armações para óculos, varas de pesca, tacos de golfe e quadro de bicicleta. Os aviões podem ter seu peso reduzido em até 26% graças ao emprego dos compósitos de fibra de carbono. A poliamida *kevlar* é um dos materiais sintéticos mais resistentes, empregado em coletes à prova de bala, roupas e luvas de bombeiros (Nomex). Já o espectra é um tipo de polietileno ainda mais resistente e duro que o kevlar e a fibra de carbono. Um

outro exemplo importante de compósito, descrito por ZUBEN et al. (1990) encontra-se nas embalagens cartonadas Tetra Pak (leite longa vida, sucos, etc) que consistem de papel duplex (75%), plástico (PABD 20%) e alumínio (5%). Essas embalagens descartadas devem ter uma destinação apropriada. No processo de reciclagem, o produto após a retirada do papel é um compósito PEBD/Al que tem sido utilizado como telhas residenciais, cabides, bases de vassouras e na indústria moveleira.⁽⁴⁹⁾

2.4. REAÇÕES ELETROQUÍMICAS ENVOLVENDO HETEROCICLICOS

Muitos tipos de reações orgânicas são possíveis pelo método eletroquímico. Adição, substituição, clivagens, eliminação, ciclização, conjugação, oxidação e redução de grupos funcionais.⁽⁵⁰⁾

Segundo o esquema descrito por Kyriacou (1994), a espécie orgânica representada por R pode ter o seguinte destino:⁽²⁵⁾

Reação anódica (oxidação): $R - e^- \rightarrow R^{*\cdot}$

$R^{*\cdot} \rightarrow R + R^{2+}$ desproporcionamento

$R^{*\cdot} + R^{*\cdot} \rightarrow (RR)^{2+}$ dímero dicatiônico

$R^{*\cdot} + N^- \rightarrow (RN)^{\cdot}$ adição nucleofílica

$R^{*\cdot} - e^- \rightarrow R^{2+}$ cátion bivalente

$R^{*\cdot} - E^+ \rightarrow R^{\cdot}$ radical

$R^{\cdot} + -E^+ - e^- \rightarrow R^+$ íon carbonium

$R^{*\cdot} - E^+ + R^{\cdot} \rightarrow RR$ dímero

Reação catódica (redução): $R + e^- \rightarrow R^{*\cdot}$

$R^{*\cdot} + R^{*\cdot} \rightarrow (RR)^{2-}$ dímero biânion

$R^{*\cdot} + E^+ \rightarrow (RE)^{\cdot}$ adição eletrofílica

$R^{*\cdot} + e^- \rightarrow R^{2-}$ ânion bivalente

$R^{*\cdot} + R^{*\cdot} \rightarrow R + R^{2-}$ desproporcionamento

$R^{*\cdot} - N^- \rightarrow R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow RR$ dímero

$R^{*\cdot} - N^- + e^- \rightarrow R^-$ carbânion

Reações indiretas ou mediadas:



Nas reações eletroquímicas orgânicas, os solventes próticos mais usados são: a) solventes ácidos: sulfúrico, fluorossulfônico, fluorídrico, trifluoroacético, acético, fórmico e metanossulfônico; b) solventes neutros: água, metanol, etanol e c) solventes básicos: amônia, metilamina e etilenodiamina.⁽⁵¹⁾

Os eletrólitos de suporte aniônicos mais empregados são: percloratos, tetrafluoroboratos, hexafluorofosfatos, nitratos, sulfonatos, trifluorometanossulfonatos, aromáticos e carboxilatos. Os cátions mais empregados são: Li, Na, criptatos e polieletrólitos.

Nas reações eletroquímicas orgânicas, os solventes apróticos mais usados, entre outros, são: acetonitrila, dimetilformamida, n-metilpirrolidona, propileno-carbonato e nitrobenzeno.

Reações de substituição anódica são comuns em eletroquímica orgânica.

A reação total pode ser representada por:

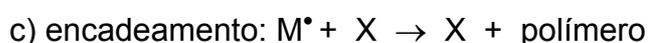
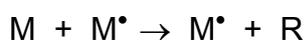


O nucleófilo (Nu^- ou Nu) pode ser H_2O , ROH, OH^- , RO^- , $RCOO^-$, NO_3^- , SCN^- , $SeCN^-$, CH_3CN , NO_2^- , N_3^- , OCN^- , piridina, íons haletos e CN^- .

O eletrófilo (E^+ ou E) é comumente o H^+ , mas pode ser um carbocátion ou um íon alcoxônio. A ligação C-O ou C-N pode substituir uma ligação C-H.⁽²⁵⁾

A estrutura da cadeia poderá ser linear ou ramificada. Somente em função da variação do peso molecular, um polímero passa de líquido viscoso a um sólido quebradiço ou a material de forte estrutura.⁽⁶⁾ A polimerização catódica via radical livre do metil metacrilato iniciada por geração de hidrogênio em meio H_2SO_4 foi das primeiras descrições completas de eletropolimerização. Os radicais livres também podem ser gerados em ânodos, por oxidação.

Um esquema da polimerização via radical livre pode ser representado por:



O progresso da reação química não é controlado pelo processo eletroquímico, exceto no ato de gerar o radical inicial. A uma corrente constante, a taxa de geração de radical é constante e o monômero reage numa taxa proporcional à sua concentração. Um incremento na corrente resulta numa alta taxa de produção do polímero, mas isto é acompanhado de uma baixa do peso molecular.⁽¹⁶⁾

Algumas polimerizações iônicas ocorrem sem a fase da terminação. Blocos copoliméricos e polímeros com reduzidos pesos moleculares têm sido preparados sem a etapa de terminação. Neste caso, a taxa de reação aumenta com o tempo e muitos centros ativos são formados. Uma rota de ligação radical-substrato na eletrocristalização de radicais cátions de sais, como no fluoranteno, propõe a formação de estrutura de crescimento unidirecional em que o efeito de transferência de carga dá-se no produto primário, sem nenhuma ligação covalente.⁽³¹⁾

A oxidação de eletrólitos suportes contendo ânions como BF_4^- ou ClO_4^- pode formar compostos BF_3 ou HClO_4 que são comuns como iniciadores na polimerização catódica. A cinética da polimerização catiônica é fortemente afetada pelo meio iônico. A polimerização por condensação é aplicada na síntese de organometálicos, com a dissolução anódica de átomos do eletrodo metálico.⁽¹⁰⁾

O método mais empregado para produção de polímeros condutores é a oxidação anódica de espécies monoméricas adequadas. Esta eletrossíntese tem duas vantagens particulares: os polímeros se formam dopados e os filmes, como regra, apresentam propriedades mecânicas favoráveis. O eletrodo dá início ao processo, com o crescimento da cadeia requerendo pequena quantidade de eletricidade, na ordem estequiométrica de 2,07 a 2,7 faradays por mol de monômero reagente. Isto foi deduzido em diferentes trabalhos com PPI e PTF (Diaz, 1982 e Waltman, 1983, citados por HEINZE, 1990) que consomem 2 Faraday por mol, isto é, o filme se forma a partir de dois elétrons por molécula, sendo a carga adicional consumida na oxidação reversível (dopagem) do filme polimérico.⁽⁵¹⁾

ZOPPI et al. (1993) descrevem que a eletropolimerização tem estequiometria eletroquímica entre 2,2 e 2,6 F mol^{-1} , dependendo do polímero e das condições de síntese. No processo eletroquímico geralmente são

consumidos $2,0 F \text{ mol}^{-1}$ e a carga excedente pode ser usada simultaneamente na dopagem do polímero. Para um heterocíclico ocorre a formação de um cátion do monômero seguido do acoplamento de dois cátions radicais, com saída de dois prótons e reconstituição do sistema aromático. A estabilidade do cátion radical é um fator determinante na polimerização. Um cátion radical muito estável pode difundir do eletrodo dando origem a oligômeros solúveis.⁽⁵²⁾

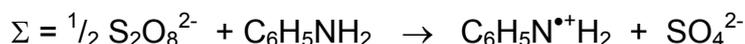
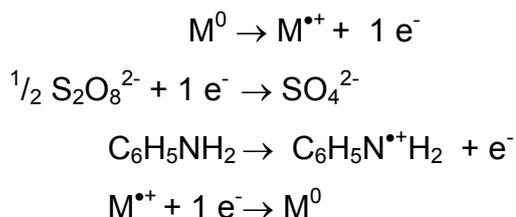
A autoaceleração em processos de oxidação química e eletroquímica foi descrita por STEJSKAL et al. (1995) quando concluem que partículas de polianilina (PANI), inicialmente formadas, agem acelerando a polimerização da anilina restante. Além da PANI, alguns compostos orgânicos de baixo peso molecular também podem incrementar a taxa de reação, como o 4,4'-diaminobifenil e 4,4-diaminoazobenzeno; enquanto outros retardam ou não mostram efeito, como o-fenilenodiamino e o p-aminofenol aos quais os autores acompanharam pela variação das cores na polimerização da anilina. A PANI é insolúvel em meio aquoso de reação, e desta maneira, o polímero é obtido como um fino precipitado. No entanto, a anilina polimerizada na presença de álcool polivinílico produz partículas esféricas submicrométricas.⁽⁵³⁾

Ao contrário da polimerização por precipitação, a polimerização com dispersão ocorre sob condições pseudo-homogêneas e as mudanças de cores, no caso de PANI, são mais facilmente visíveis pelos métodos espectroscópicos. De acordo com Mohilner et al., e Stilwell e Park, citados por STEJSKAL et al. (1995), os átomos de H abstraídos da molécula de anilina durante a polimerização saem na forma de próton, o que faz esperar-se uma acidificação do meio.⁽⁵³⁾

Os aceleradores da reação têm algo em comum: formam cátions radicais na oxidação.

KOSHECHKO et al. (1993) descreveram que a polimerização eletroquímica oxidativa do pirrol se inicia por cátions estáveis capazes de agirem com mediadores homogêneos de transferência de elétrons. Os mediadores diminuem o potencial redox da reação, como os catalisadores, na energia de ativação.⁽⁵⁴⁾

Por analogia, em determinado processo de polimerização da anilina podemos identificar M como mediador sendo $M^{\bullet+}$ o cátion radical formado na oxidação:



Este mediador, além de acelerar o processo, a princípio pode alterar o peso molecular do polímero de anilina.

SAZOU et al. (1996) estudaram a eletropolimerização da anilina em eletrodo de disco de ferro utilizando ácidos orgânicos e inorgânicos sob condições galvanostáticas, potencioestáticas e de voltametria cíclica com varreduras no intervalo de potencial entre -0,6V e 1,5V (ECS). A cobertura foi avaliada eletroquimicamente, espectroscopicamente e microscopicamente. O crescimento da polianilina ocorreu sobre a película passivadora do óxido metálico, prometendo ser um meio de proteção anódica à corrosão do metal em meio aquoso. Ácido oxálico em diversas concentrações foi o único meio em que a eletrooxidação da anilina sobre o ferro levou a cobertura aderente de polianilina, com grande eficiência, mesmo se comparado com superfícies de metais nobres.⁽¹⁵⁾

AEIYACH (1997) descreveu a eletropolimerização do tiofeno sobre metais oxidáveis (Fe, Zn e Al) em diferentes meios orgânicos como uma maneira de obter-se filme de politiofeno (PT) aderente e homogêneo. Em propileno-carbonato (PC), considerado como um meio neutro (DN = 15)^{*}, foi observado que determinados sais de PF₆⁻ podem atrasar a dissolução anódica do Fe e permitir a polimerização galvanostática do tiofeno sobre o mesmo com boa homogeneidade e plasticidade, além de alta condutividade. Num solvente básico, como THF (DN = 20), a polimerização do tiofeno pode não ser alcançada devido a passivação do metal produzindo uma superfície no eletrodo altamente isolante. Os melhores resultados obtidos por Aeiayach foram com diclorometano (DCM), meio ácido (DN = 4), que levou facilmente a um depósito homogêneo de filme de PT sobre o Fe e Al por processos galvanostático e potencioestático, e sobre o Zn, através do galvanostático.⁽⁵⁵⁾

O poli(tiofeno), assim como o polipirrol pode ser reciclado várias vezes entre um estado oxidado condutor e um estado neutro isolante.⁽⁵⁶⁾ Tiofeno e benzeno são caracterizados por terem um potencial de oxidação bastante alto 1,6V (ECS) e 2,0V (ECS) sobre platina.⁽⁵⁵⁾

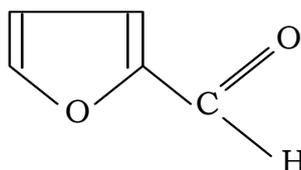
*Guttman, citado por HUHEEY (1972), definiu *donnor number* (DN) como uma medida de basicidade ou habilidade doadora de um solvente.⁽³¹⁾ Baseia-se na entalpia negativa da reação de uma base com o ácido de Lewis pentacloreto de antimônio, SbCl₅:



2.5. FURFURAL (2-FURANOALDEÍDO) OU (2-FURANCARBOXALDEÍDO) E COMPOSTOS DERIVADOS

O furfural é um líquido incolor, com odor próprio e que possui as seguintes características: *Fórmula Molecular*: $C_5H_4O_2$ (MM = 96,04)

Fórmula Estrutural:



Densidade Relativa: 1,1598 (20 °C)

1,1545 (25 °C)

Ponto de Fusão: -36,5 °C

Ponto de Ebulição: 161,7 °C (1012 mbar)

Entalpia de vaporização: 38,6 kJ mol⁻¹

Viscosidade:

°C	0	25	38	54	99
kg ms ⁻¹	0,248	0,149	0,135	0,109	0,68

Constante Dielétrica:

1 °C	20 °C	50 °C
46,9	41,9	34,9

Volume Molar: 83,19 mL mol⁻¹ (25 °C)

Grau de Associação: 1,11

Índice de Refração: 1,5261 (20 °C)

1,5235 (25 °C)

Solubilidade: em água à 20 °C: 8,3 % (m/m)

em álcool e éter é totalmente miscível.

Pressão de vapor:

°C	60	80	100	120	140
mbar	28	56	130	279	561

Incompatibilidade: agentes oxidantes fortes e bases fortes. Sensível ao ar e à luz.

Macromoléculas preparadas de compostos de furano formam uma das raras famílias de polímeros sintéticos não derivados do petróleo.⁽⁶⁾ Sua origem é a biomassa. Um recurso de vegetação renovável pode ser explorado por uma transformação de dois derivados furânicos: furfural e o hidroximetilfurfural. Esses processos também podem produzir 5-metilfurfural e 5-clorometilfurfural.

Existem muitas pesquisas na produção do furfural porque a maioria dos resíduos agrícolas e de madeiras contém quantidades de pentosanas suficientes para justificar sua exploração.⁽⁶⁾

MALLMAN (1993) descreveu a interação do furfural sobre o eletrodo de Pt platinizada em meio ácido, onde observou que a adição de furfural diminuiu a carga associada à redução do hidrogênio sobre o eletrodo. Este fato, segundo o autor, está relacionado ao bloqueio dos sítios ativos pelo composto.⁽⁵⁷⁾

Descrito amplamente por Sánchez et al. (1995), o furfural é intermediário químico utilizado como solvente em alguns refinamentos de óleos minerais e vegetais, como substrato na síntese do THF, na obtenção de resinas para fundição e mais recentemente, como adsorvente. A excelente estabilidade química assim como seu comportamento seletivo frente ao nitrogênio, dióxido de carbono, etileno, propileno e acetileno, entre outros, justifica o interesse de se trabalhar na modificação e caracterização de resinas do mesmo para se obter um adsorvente de interesse comercial.⁽⁵⁸⁾

O furfural desperta atenção nas ciências dos alimentos, por estar presente nas reações de escurecimento não enzimático dos mesmos. Associadas ao aquecimento e armazenamento, estas reações podem ser divididas nos mecanismos de Maillard e oxidação da vitamina C, cujo produto final é a melanoidina e no mecanismo de caramelização (açúcar+água+calor), com o caramelo de produto final. No primeiro, o hidroximetilfurfural é precursor da melanoidina. No segundo, o ácido ascórbico, especialmente quando exposto ao ar, calor e à luz, tem aceleração no processo de oxidação quando contaminado com íons Cu e Fe (ainda mais acelerado pela peroxidase e ácido ascórbico oxidase). Forma-se, então, ácido deidroascórbico que é convertido irreversivelmente para ácido dicetogulônico e posteriormente, pela desidratação

seguida da descarboxilação, ocorre formação do furfural e de ácido furóico. Este último, polimerizado, chega a melanoidina.⁽¹⁾ Meloidinas são polímeros insaturados (pigmentos) de variada composição, sendo o furfural um composto intermediário na polimerização que dá origem às mesmas.⁽³⁾ O furfural está presente na maioria das bebidas alcoólicas fermento-destiladas e destiloretificadas, no limite máximo permitido de 0,005g/100 mL álcool anidro.⁽²⁾

RISTIC et al. (2000) descreveram que três distintas características potenciodinâmicas são extraídas de voltamogramas cíclicos de aldeídos simples (formaldeído, acetaldeído) e aldeídos específicos (aldeído cinâmico, crotonaldeído, furfural e benzaldeído): a) oxidação anódica do grupo aldeído precede uma reação heterogênea com fraca ou parcial adsorção de grupo OH adatomico em uma cinética de eletrodo similar ao mecanismo de Volmer-Heyrovsky para desprendimento do hidrogênio ($R-CHO + 2 M-OH \rightarrow R-COOH + H_2O + 2M + 2e^-$); b) como resultado, o crescimento do óxido em eletrodos de Pt, Pd ou Au reflete na capacidade de carga proporcionalmente reduzida em seu pico de dessorção e c) a consequência resulta num salto da corrente reversa na reoxidação do aldeído em faixa anódica próximos aos limites de desprendimento do hidrogênio.⁽⁵⁹⁾ CHAMOULAUD et al. (2001) demonstraram a produção eletrocatalítica simultânea de álcool furfurílico e ácido furóico a partir do furfural sobre eletrodo de grafite modificado em eletrólito aquoso usando célula de injeção em fluxo. Se esses dois processos podem ser emparelhados, os aspectos econômicos da transformação do furfural poderão ser otimizados, no entanto, o processo é muito lento e a purificação bastante onerosa.⁽⁶⁰⁾ O álcool furfurílico é usado como solvente, na produção de agentes umidificantes e de resinas. O ácido furóico é utilizado como intermediário farmacêutico (fungicida, hipolipidímico, antiinflamatório).

O furfural é um eletróforo e pode ser reduzido em álcool furfurílico ou oxidado a ácido furóico,⁽⁶⁰⁾ conforme figura abaixo:

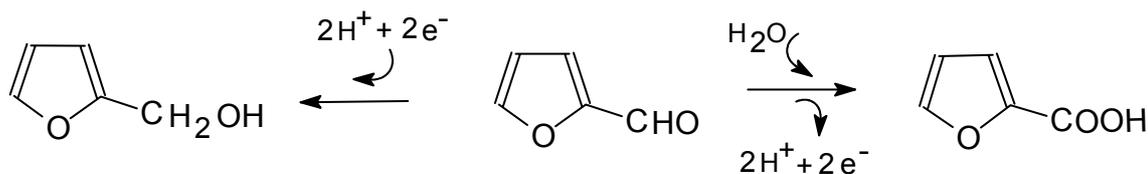


Figura 1. Reações de oxidação e redução do furfural.

Esta característica confere ao composto, propriedades importantes quanto à sua utilização em processos eletrossintéticos. Em acetonitrila, o potencial de oxidação do furano é comparado ao do anisol. Como mostrado por LUND & BAIZER (1991), em metanol a oxidação do furano é um mecanismo ECEC em que 2,5-dihidro-2,5-dimetoxifurano é formado na reação de Clauson-Kaas, mostrado na figura 2.

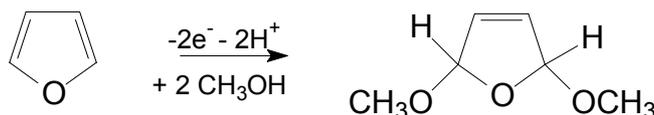


Figura 2. Reação de obtenção do 2,5-dihidro-2,5-dimetoxifurano a partir da oxidação do furano em metanol.

A reação pode ocorrer na presença de excesso de NH_4Br , onde o brometo é oxidado a bromo que no retorno, oxida o furano.⁽¹⁸⁾

Além das reações já citadas, a literatura ainda mostra diversos exemplos de reações de oxidação anódica de furanos e derivados. A oxidação do furano a dimetoxidihidrofurano é a chave na síntese da pirodoxina. A estereoquímica da cianometoxilação anódica do 2,5-dimetilfurano depende, num eletrodo de Pt, da concentração do substrato e dos aditivos.

O furfural é reduzido a álcool furfurílico sobre cátodo de Zn em pH 8,5; em cátodo de Pd/Pt a pH ácido e em cátodo de Cd com tampão fosfato em pH 6,0.⁽¹⁸⁾ Furfuraldeído pode ser eletrorreduzido a glicol, segundo a semi-equação

$2 -CHO + 2e^- + 2H^+ \rightarrow -CHOH-CHOH-$ sobre o cátodo de chumbo em meio tampão fosfato e sobre cátodo de cádmio e zinco, também em meio fosfato tampão. O tetrahidrofurano se converte a 2-hidroxitetrahidrofurano por oxidação anódica sobre Pt em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1} .⁽¹⁶⁾

A formação seletiva de olefinas é relatada na literatura e pode ocorrer conforme mostrado na figura abaixo:⁽⁶⁾

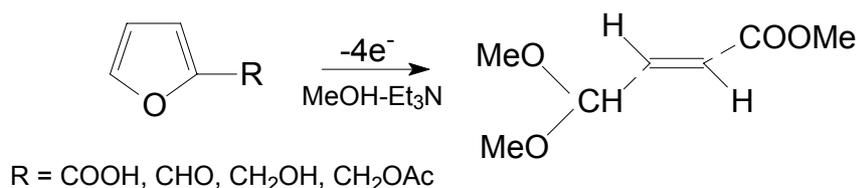
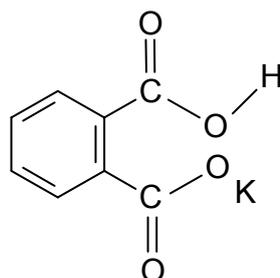


Figura 3. Oxidação de derivados furânicos originando olefinas.

2.6. BIFTALATO DE POTÁSSIO

As principais propriedades químicas e físicas do biftalato de potássio estão listadas abaixo:

Fórmula estrutural:



Hidrogenoftalato de potássio, ftalato ácido de potássio

É usado na indústria farmacêutica como excipiente. Em laboratório é empregado como tampão padrão, pois uma solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ tem seu pH fixo em 4,0.

Peso molecular: $204,22 \text{ g mol}^{-1}$

Fórmula molecular: $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{COOK}$

Solubilidade: 25g/100mL em água fria

Densidade: 1,64 g/mL

Ponto de fusão: não determinado

Ponto de ebulição: não determinado

Estabilidade: estável.

Quando submetido à decomposição, CO_2 e CO podem se formar.

Polimerização perigosa: não ocorre

Incompatibilidade: ácido nítrico e agentes oxidantes fortes

2.5. PROCESSOS QUÍMICOS DE POLIMERIZAÇÃO DE FURANOS

O anel furânico pode participar em adições, substituições, condensações e reações de clivagem do anel. Na polimerização química dos furanos, alguns produtos resultam da hidrogenação do anel, como tetrahydrofurano e seus

polímeros, álcool tetrahidrofurfurílico e certos dihidrofuranos. A abertura hidrolítica do anel também pode ocorrer.⁽⁶⁾

O grupo carbonila de aldeídos heterocíclicos é facilmente reduzido a carbinol. Entretanto a resinificação, por exemplo, do furfural, em meio ácido pode ser um sério problema na reação. Os aldeídos heterocíclicos existem mais na forma diol geminada hidratada não reduzível, do que na forma alifática e aromática e mais ainda, do que na forma não hidratada.⁽¹⁸⁾

Na obtenção de resina de furfural efetuada por SANCHEZ,⁽⁶²⁾ a espécie inicial deu-se pela reação entre o furfuraldeído e um ácido de Brønsted, conforme mostrado na figura 4:

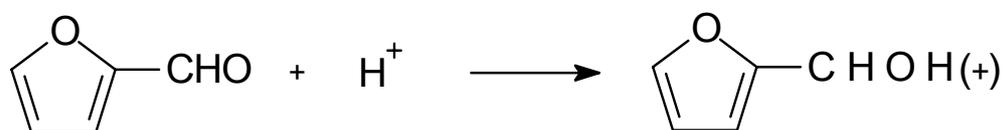


Figura 4. Comportamento como base de Bronsted-Lowry, da espécie inicial de furfural na formação da resina de furfuraldeído.

BUCHWALTER (1985) descreveu a resina complexa derivada da polimerização do álcool furfurílico como um resultado de no mínimo quatro reações competidoras: a) substituição no anel formando os grupos furfurilfurano; b) eliminação de água dando grupos difurfuriléter; c) eliminação do formaldeído e d) abertura hidrolítica do anel. Para conversão do álcool em seu acetato, no entanto, três dessas reações podem ser eliminadas. O polímero simples derivado do acetato de furfuril foi caracterizado espectroscopicamente e um interessante sítio cromóforo de reação da polimerização foi identificado. A habilidade do polímero de efetuar ligações cruzadas em temperatura ambiente na precipitação a partir da solução é muito interessante. A resina de álcool furfurílico constitui o grande emprego comercial do furfural, que pode ser uma ocorrência de reações químicas produzidas da biomassa. Em seu estado completamente curado, esta infusível, cinza e insolúvel resina tem resistência aos solventes ácidos, básicos e ao calor. Estas características e seu baixo custo têm levado a aplicações como isolantes em linhas de distribuição elétrica de alta tensão e em moldes de fundição de metais como uma alternativa para resina de formaldeído.⁽⁶³⁾

Os intermediários propostos pelos autores são apresentados na figura abaixo.

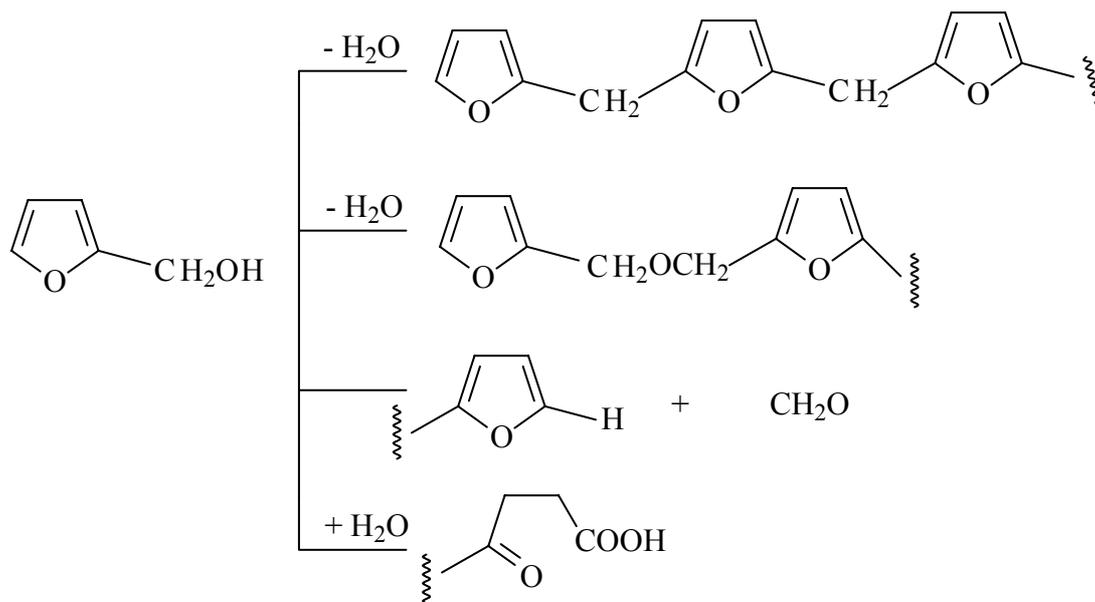


Figura 5. Intermediários do álcool furfurílico na obtenção da resina furfurilica.

GONZÁLEZ, R. et al. (1992) descreveram a polimerização do álcool furfurílico pelo ácido trifluoroacético em cloreto de metileno dando um polímero colorido. O polímero possui dois meios de seqüências em que os anéis furânicos são conectados: a) pelos grupos metilênicos - anel furânico, que é a estrutura predominante, e b) pelos grupos éter dimetilênicos - anel furânico, mostrados na figura 6:

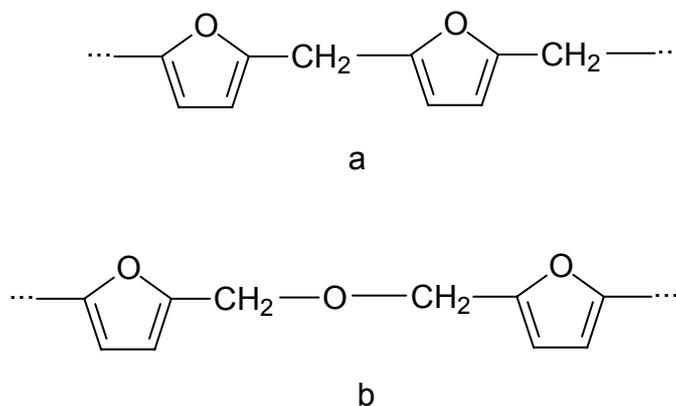


Figura 6. Alternativas de conexão do anel furânico na polimerização do álcool furfurílico pelo ácido trifluoroacético em cloreto de metileno.

O polímero não é linear, mas altamente ramificado, o que foi detectado pelos autores através da ressonância magnética de hidrogênio e de carbono. As ligações deram-se nas posições 2 e 5 dos anéis furânicos, sem ruptura dos mesmos.⁽⁶⁴⁾

González e colaboradores (2002) realizaram a polimerização química do álcool furfurílico a partir da reação com iodo nas presenças de clorometano e diclorometano. Os autores discutiram os aspectos cinéticos e a influência do iodo como iniciador da polimerização. As estruturas propostas são apresentadas na figura a seguir ⁽⁶⁵⁾:

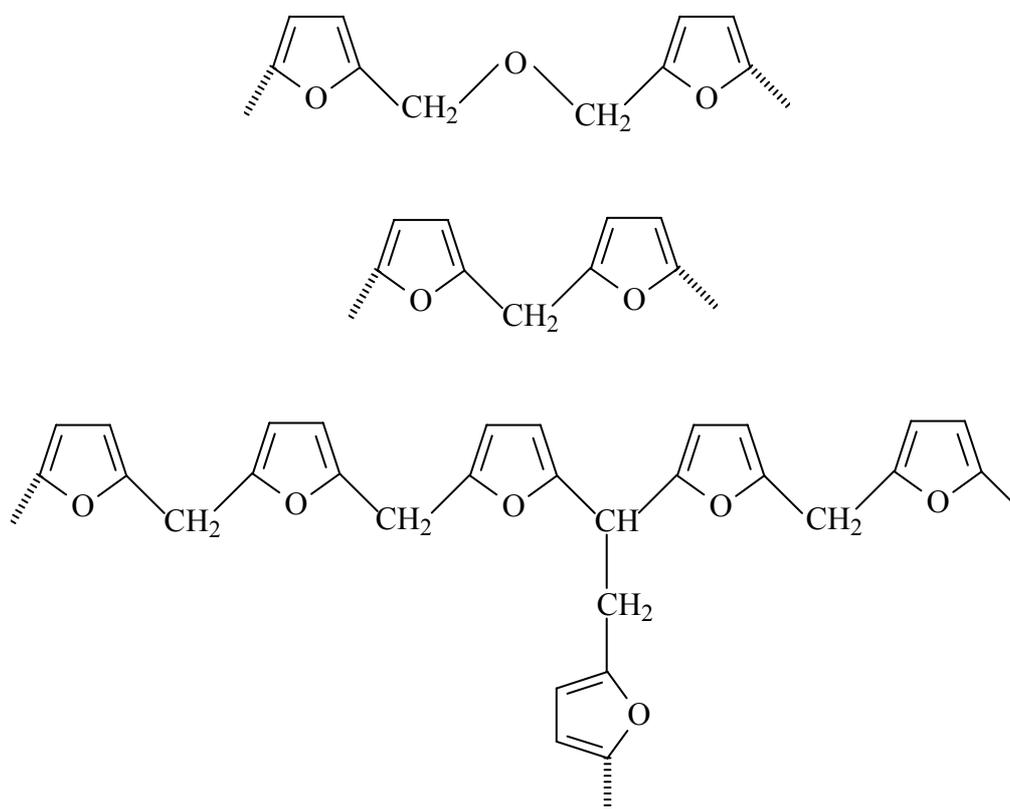


Figura 7. Estruturas prováveis para o produto da polimerização química do álcool furfurílico.

SANCHEZ et al. (1995), salientando a importância do aproveitamento dos rejeitos industriais da indústria canvieira, sintetizaram resina furânica utilizando o nitrometano como solvente para o furfural. Os resultados mostram a obtenção de uma resina com estrutura altamente reticulada responsável pela insolubilidade e infusibilidade da mesma. ⁽⁵⁸⁾ Em trabalhos anteriores, os referidos autores sob condições de síntese em massa (sem diluente), não conseguiram o controle térmico do processo devido ao caráter fortemente exotérmico da polimerização, o que deve ter causado a heterogeneidade estrutural e morfológica das mesmas. Modificações no rumo do trabalho permitiram a obtenção de uma resina de forma particulada, o que facilitou a remoção do resíduo, do indicador, e o aumento da

temperatura de degradação de 160°C (resina obtida em massa) para 200°C (resina obtida em solução). A resina é composta por anéis furânicos 2,5 substituídos ligados por um grupo metínico, uma fração de anéis abertos e grupos aldeídicos.⁽⁶²⁾

Os autores propuseram para a resina, a estrutura mostrada na figura 8.

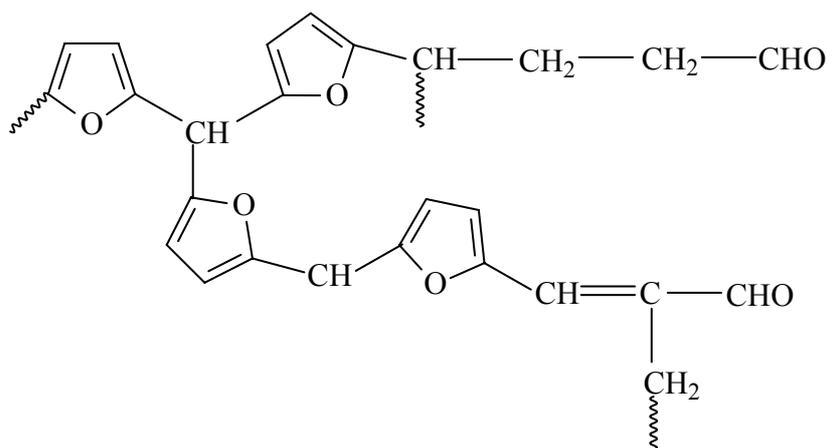


Figura 8. Estrutura da resina de furfural obtida em meio nitrometano e ácido sulfúrico.

CARRILO et al. (2001), relataram a existência da teoria de eletro cristalização na geração de polifurano, polipirrol, politiofeno e derivados, polianilina, poliparafenileno e poli *N*-metilpirrol. Nos espectros de infravermelho, a existência da ruptura do anel é confirmada pela banda de tensão de vibração do grupo OH⁻ correspondendo a fortes ligações por pontes de hidrogênio, tendo a aromaticidade aumentada por eletropolimerização de 1800 s e decrescida em altos valores do tempo.⁽⁶¹⁾ As carbonilas aldeídicas são bons grupos eletroativos porque podem sofrer tanto redução como oxidação no cátodo e no ânodo, dando álcoois e ácidos carboxílicos respectivamente. Em princípio, aldeídos podem ser oxidados a ácido carboxílico por remoção de dois elétrons do aldeído, em ambos meios, aquoso ácido e básico ou em soluções aquosas orgânicas.⁽⁶³⁾

BATISTA et al. (2000) investigaram pela primeira vez a catálise heterogênea ácida do oligômero de álcool furfúrico, confirmando sua estrutura por bandas de absorção óptica em 570, 650 e 930 nm. O álcool furfúrico é um composto bifuncional, tendo as posições 5 e a hidroxila como pontos mais reativos; onde se iniciam as condensações para polimerização em catálise ácida.⁽⁶⁶⁾

CARRILLO et al. (2001) analisaram a influência do tempo de eletropolimerização potencioestática na síntese, estrutura e morfologia de filmes de polifurano dopados com ânions perclorato Pfu/ClO_4 , em meio eletrolítico não aquoso (acetonitrila). A análise do mecanismo de nucleação revelou uma mistura de progressivas e instantâneas nucleações de pequenos nódulos hemisféricos. O estudo morfológico revelou uma estrutura nodular e ordenada a diferentes níveis de crescimento dos primeiros segundos até altos tempos de síntese. Formações dendríticas na face de crescimento e seção através dos poros mostraram alternância de estrutura laminar consistindo de leitos nodulares interconectados, tornando-se mais compacto com o tempo de eletropolimerização do filme. Estudos do infravermelho mostraram a influência do tempo de crescimento do filme.⁽⁶¹⁾

Na literatura não se encontrou dado referente à possibilidade de formação de uma estrutura polimérica do furfural, por métodos eletroquímicos. No entanto em nossos laboratórios, Lucho (2003) obteve a formação de um filme polimérico de furfural sobre o eletrodo de platina em meio não aquoso. Os experimentos em condições catódicas da eletropolimerização do furfural em acetonitrila geraram polímero de filme poroso e aderente.⁽⁶⁷⁾

2.8. COPOLIMERIZAÇÃO

Quando uma solução contendo dois monômeros é polimerizada, o produto resultante contém seqüências de unidades de cada monômero na mesma cadeia, o que chamamos copolimerização.⁽⁴⁾ As unidades podem ser arranjadas randonicamente ou ordenadas de maneira rigorosamente alternadas. Os arranjos ao acaso, geram os denominados copolímeros estatísticos. Designam-se como copolímeros alternados àqueles que apresentam perfeita regularidade de constituição.⁽⁶¹⁾ Por causa das reações cruzadas, ocorrem reações por radical livre e iônica, e a iniciação de cada monômero dá-se, então, pelas duas maneiras, seguindo-se da incorporação dos mesmos ao polímero.⁽¹⁶⁾ Já os blocos copoliméricos contêm uma seqüência contínua de um monômero seguida por seqüência de um outro. Copolímeros enxertados ou graftizados apresentam a inclusão de um segundo polímero sobre uma cadeia polimérica já existente com significativas mudanças nas propriedades físicas do produto. É o que ocorre

com o enxerto de metilmetacrilato à borracha látex, produzindo uma borracha de formas dura e mole. O copolímero enxertado apresenta blocos como ramificações poliméricas do esqueleto principal da macromolécula.⁽⁴⁶⁾

Nas reações de emparelhamento oxidativo, ocorre uma repetitiva geração de radicais cátions, seus acoplamentos, e o seqüente rearranjo com expulsão de prótons. Cada unidade adicionada à cadeia requer a passagem de dois elétrons de formação, além de uma fração de carga requerida para oxidação do polímero. Compostos heterocíclicos de único anel, como pirrol, tiofeno e furano são exemplos deste tipo de copolimerização.⁽²⁵⁾

GRCHEV et al. (1988), por medidas de eletrólise, voltametria cíclica e elipsometria, estudaram a formação do copolímero de acrilamida (PAA) e acrilonitrila (PAN) em meio aquoso ácido sobre cátodo de aço, no propósito de proteção à corrosão sobre o mesmo. Observaram a forte influência do teor de água no filme polimérico, com bom resultado para as formas secas e semi-secas, e insatisfatório para a forma úmida, com respeito ao crescimento do filme. No entanto, a eficiência de proteção à corrosão do copolímero PAA-PAN testadas em solução de NaCl 3% não foi satisfatória, fato atribuído à elevada porosidade do filme.⁽⁶⁸⁾

KUNITAKE et al. (1973) estudaram a copolimerização catiônica do furfural com alguns vinis monômeros. Em baixas temperaturas, o furfural copolimerizou com vinil éteres através do grupo aldeído. Por outro lado, copolímeros intensamente coloridos de estruturas complexas foram formados em temperatura de 0°C. Durgaryan, citado por Kunitake (1973), conduziu a copolimerização do furfural e estireno com $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ obtendo polímeros escuros com presumível estrutura poli conjugada. O anel furânico aparentemente participou destas reações de estrutura polimérica bastante complexa. Quando o furfural foi tratado com catalisadores ácidos em temperatura ambiente, o anel furânico, bem como o grupo aldeídico, participaram da reação, levando a produtos de estruturas altamente complexas.⁽⁶⁹⁾

Paul, citado por Kunitake (1973), isolou e caracterizou adutos de SbCl_5 com diversos aldeídos aromáticos. Os precipitados brancos formados podem ser adutos de furfural com ácidos de Lewis e a queda de homopolimerização pode ter resultado por duas razões: a) no aspecto termodinâmico, a temperatura máxima para homopolimerização do benzaldeído é -160 °C, e a do furfural, muito

abaixo da usada ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), se a propagação for somente pelo rompimento da ligação $\text{C}=\text{O}$, e b) formação de adutos estáveis com ácidos de Lewis, que são inábeis para o início da polimerização catiônica, salvo se os co-mônômeros forem muito reativos.⁽⁶⁹⁾

O espectro de infravermelho da copolimerização do furfural com p-tolil vinil éter mostra um pico da presença do anel furânico (740 cm^{-1}), mas sem o pico do grupo aldeído, supondo-se a polimerização através do grupo $-\text{COH}$.

Na polimerização do furfural com 2,3 dihidropirano, o monômero polimeriza prontamente com catalisador catiônico. A abertura do anel pode ocorrer a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, entretanto a polimerização pode ocorrer a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, por adição do vinil. Estes copolímeros são pós, brancos, solúveis em solventes orgânicos comuns, e a estrutura proposta foi:

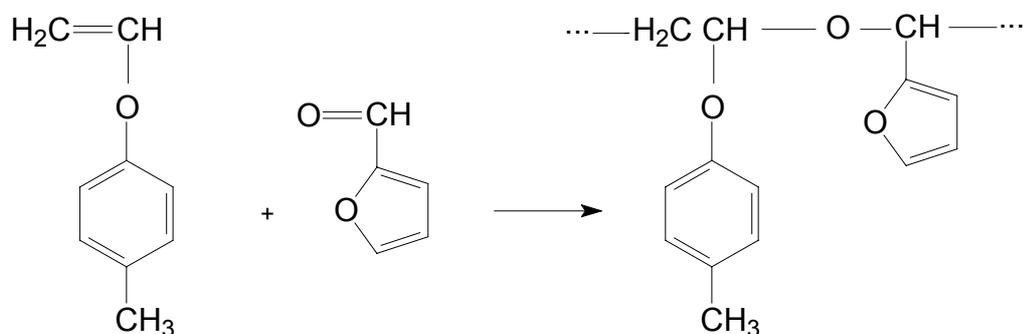


Figura 9. Estrutura proposta para o copolímero de furfural/2,3 dihidropirano.

Benzaldeído e divinil éter prontamente produziram copolímeros cíclicos, observando-se serem explosivos, em algumas circunstâncias. O resultado também foi um pó branco solúvel nos solventes orgânicos comuns. No infravermelho o pico aldeído do furfural a 1680 cm^{-1} desapareceu e surgiram fortes picos em 950 e 1150 cm^{-1} devido à ligação acetal. O pico característico do anel furânico a 740 cm^{-1} foi preservado.⁽⁶⁹⁾

2.9. ADSORÇÃO

Muitas interações tais como atração eletrostática, ligação covalente e de hidrogênio, podem contribuir para a adsorção e dessorção do polímero na interface sólido-líquido. Como importante consequência, os polímeros podem

flocular em suspensão e isto causa a adsorção de agregados de partículas sobre a superfície.⁽²⁶⁾

Em relação ao solvente utilizado, o polímero expande em bom solvente, ocupando uma área superficial maior, enquanto em solvente ruim, o polímero se contrai, ocupando uma menor área superficial. Assim, uma maior adsorção é observada para um solvente ruim. Na adsorção de ácido poliacrílico sobre caulim, adicionando-se cloreto de sódio, a adsorção aumenta fracamente com a força iônica, enquanto a solubilidade do polímero diminui. Entretanto, adicionando-se CaCl_2 , o aumento da adsorção será maior, pois cátions divalentes são mais efetivos em reduzir as cargas repulsivas do sistema polímero/caulim. O pH da solução também afeta a adsorção de polímeros, especialmente em polietrólitos.⁽⁷⁰⁾ A adição de polimetilmetacrilato, que é uma base de Lewis, sobre a superfície de sílica, que é um ácido de Lewis, em diferentes solventes, com diferentes basicidades, apresenta diferentes adsorções. Com um solvente básico, quanto maior for a sua basicidade, menor será a adsorção do polímero na superfície. Isto é devido à competição para adsorver à superfície, entre o polímero básico e o solvente básico. Quanto mais ácido for o solvente, menor a adsorção, entretanto ocorrerá uma competição entre a superfície ácida e o solvente ácido para adsorver sobre o polímero. Se o solvente for neutro a adsorção será maior. O polímero será também retirado da superfície se houver uma maior interação entre as moléculas do solvente e a superfície, do que a interação polímero/superfície.

2.10. QUIMIOSSORÇÃO E FILMES POLIMÉRICOS ELETROPOLIMERIZADOS

Os filmes poliméricos são retidos na superfície do eletrodo num solvente em que ele tenha baixa solubilidade. Muitos são eletroativos e classificados como polímeros redox, sendo seus centros eletroativos, grupos pendentes na cadeia dorsal saturada do polímero. A interação entre centros vicinais dá-se por saltos de elétrons entre os locais de estados reduzido e oxidado. Neste sentido, eletrodos têm sido cobertos com polímeros contendo estrutura com eletroatividade, como ferroceno e quinona.⁽⁵³⁾

A cobertura de filmes de compostos aromáticos como pirrol, tiofeno, azuleno e anilina, consistem no estado oxidado do polímero (em torno de 65%

por peso) e do ânion do eletrólito (em torno de 35%).⁽⁷¹⁾ O polímero linear poliaromático é constituído por unidades de ligação aromática, como no caso do pirrol e tiofeno, primariamente em posições de acoplamento 2,5. No azuleno o acoplamento dá-se em posições 1 e 3. Com anilina o polímero é primeiramente para-acoplado, mas orto-acoplamentos também estão presentes.⁽¹⁶⁾

Existem duas características comuns aos compostos aromáticos que produzem filmes eletroativos condutores sobre o eletrodo. Eles se oxidam em baixos potenciais anódicos (abaixo de 2,1 V) e são suscetíveis de reações de substituição eletrofílica, o que mostra o início por reações via radical livre. Estes filmes são eletroativos e podem ser agrupados entre a forma neutra, não condutora, condutora e oxidada. Estes materiais também são electrocrômicos e reações redox podem ser acompanhadas da mudança na coloração do polímero.

2.11. POLIELETRÓLITOS

Polieletrólitos ou poliíons são moléculas compostas por um amplo número de subunidades ionizáveis covalentemente ligadas. O polieletrólito em geral é uma macromolécula filamentososa, com uma profusão de cargas elétricas ao longo do corpo da molécula. Os polieletrólitos podem ser poliácidos, como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico e ácido poli(p-estirenosulfônico), e polibases, como poli(vinilamina) e poli(2-vinilpiridina).

Polímeros considerados polieletrólitos incluem não somente polímeros iônicos com alta densidade de carga, mas também aqueles com baixa densidade de carga, como os ionômeros. Estes últimos são polímeros iônicos de baixa densidade de carga, com 10 a 15% do mol em grupos iônicos localizados ao longo de uma cadeia apolar. Anfólitos ou anfipróticos são espécies que agem como ácidos ou como bases, conforme as condições experimentais.⁽⁷²⁾

Macromoléculas que têm carga total neutralizada, como DNA e proteínas são polieletrólitos denominados polianfólitos.

Genericamente, uma substância é chamada de polieletrólito quando duas condições básicas são satisfeitas: o material é um polímero, sua cadeia consta no mínimo de 50 a 100 unidades e o material é iônico, ou seja, sua cadeia molecular apresenta grupos iônicos.

A maior diferença entre soluções de polieletrólito e de eletrólito de baixa massa molecular diz respeito às suas propriedades dielétricas.⁽⁷³⁾

Há polieletrólitos catiônicos, aniônicos e não-iônicos. Para maioria das instalações de tratamento de águas residuárias de galvanotécnicas, é mais indicado o uso de polieletrólitos aniônicos. Se as cargas forem negativas atrairão cargas elétricas positivas.

Os polieletrólitos têm aplicações muito comuns em nosso dia a dia. Um exemplo clássico de polieletrólito é a carboximetilcelulose (CMC), forma solúvel em água, derivada da celulose, que é um polímero natural insolúvel em água. A CMC é utilizada em produtos farmacêuticos, cosméticos e alimentares. É um espessante que aumentando a viscosidade da fase externa de uma emulsão, lhe confere também maior estabilidade. Cosméticos como xampus e cremes dentais, alimentos como gomas de mascar, balas, caramelo, pastilhas, leites, carnes e medicamentos, nestes últimos como excipientes, apresentam este polieletrólito. Diferentes cimentos usados na odontologia têm seus princípios de atuação baseados na química dos polieletrólitos.⁽⁷⁰⁾ O poliacrilato de sódio, um polieletrólito sintético, quando misturado com água, forma um gel. Pontes de hidrogênio entre a água e o polímero, permitem ao poliacrilato de sódio aprisionar 800 vezes o seu peso em água. Isto justifica seu uso em fraldas descartáveis.

Importante grupo de polieletrólitos, as poliacrilamidas são sintetizadas por método via radical livre adquirindo larga cadeia linear com massa em torno de 10^7 daltons. Polieletrólitos floculantes são produzidos com monômeros de acrilato de sódio e amônias quaternárias, agregadas em baixas concentrações. Estes polímeros ionogênicos são aplicados na clarificação de águas, incluindo água potável e efluentes de mineração.

Uma vez que os polieletrólitos são macromoléculas de cadeia linear contendo um grande número de grupos carregados, e que se dissociam quando dissolvidos num solvente polar adequado, geralmente a água; suas soluções exibem comportamento diferente das macromoléculas descarregadas de eletrólitos de baixo peso molecular. A existência de cargas na cadeia leva a interações inter e intramoleculares que podem ser mais fortes e mais duradouras do que no caso de moléculas descarregadas.⁽⁷³⁾ Desta forma ocorre

característico comportamento de ambas propriedades, dinâmicas e termodinâmicas na solução de polieletrólitos, particularmente sobre o potencial eletrostático que resulta de cargas fixadas na cadeia macromolecular, cargas de ligação. As cargas móveis provenientes de pequenos íons da solução, ao contrário, não são suficientemente apropriadas para resguardar carga elétrica ou magnética maior.

Proteínas, ácidos nucleicos e lipídeos componentes de membranas são polieletrólitos, assim como os polissacarídeos. O DNA é um polímero altamente carregado. Quatro dos vinte aminoácidos são sempre carregados: glutamato e aspartato, negativos na parte ácida da cadeia; lisina e arginina, positivas na parte básica da cadeia. Os terminais amino e carbóxi da cadeia polipeptídica também são carregados, positiva e negativamente, respectivamente. Estas cargas sofrem interações com cargas de outras moléculas e isto implica diretamente na solubilidade, estabilidade e em diversas ações das substâncias.

Um biopolímero importantíssimo é o ácido hialurônico. O mesmo é encontrado em nosso corpo, no líquido sinovial das juntas, no humor vítreo dos olhos, no cordão umbilical e na matriz intercelular do tecido conjuntivo. Também é abundante na pele do tubarão. Comercialmente conhecido como hialunoram, suas formas preparadas incluem o hialuronato, micropartículas, membranas e compósitos géis.⁽⁴⁷⁾

Polímeros complexos são formados pela associação de dois ou mais polímeros complementares que podem surgir de forças eletrostáticas, interações hidrofóbicas, pontes de hidrogênio, forças de van der Waals ou por combinação dessas interações. A formação de complexos pode afetar fortemente a solubilidade de um polímero, sua reologia, condutividade e turbidez em solução. O polietilenoglicol (PEG), que é uma base em função do par de elétrons isolado da função éter, liga-se ao ácido polimetacrílico por pontes de hidrogênio complexas, que são estabilizadas por interações hidrofóbicas. Ácidos poliméricos podem transferir próton à base polimérica, resultando pares polycation : poliânion.

Complexos de polieletrólitos formados por pontes de H entre ácidos e bases de Lewis são tipicamente dissociados sob várias condições. A ligação H ocorre entre o ácido de Lewis contendo um próton deficiente de elétron e uma base de Lewis contendo um par de elétrons isolado, portanto, uma interação intermolecular. Em associação, o equilíbrio do sistema de polímeros

complexados na solução pode ser altamente sensível às condições do meio, como pH, temperatura, decomposição do solvente e concentração do polímero.

Polímeros polianiônicos (polieletrólitos) têm sido usados como adesivos para liberação programada de princípios ativos de medicamentos em locais específicos do trato digestivo.⁽⁷⁴⁾ Os polieletrólitos hidrogéis pH-sensíveis usam monômeros do tipo ácido, como ácidos acrílico e metacrílico, estirenosulfonato de sódio e metacrilato de sulfoxietil; e básicos, como metacrilato de aminoetil, cloreto de vinilbenziltrimetilamônio, vinilpiridina; N,N-dimetilaminoetilmetacrilato e N,N-dietilaminoetilmetacrilato.⁽⁷⁴⁾

GRANDO (2001), pesquisando alternativas de substituição para fibra amianto, que sabemos ser cancerígena, utilizou polieletrólitos como polifosfatos de metais alcalino-terrosos na reação com fibras da espécie crisolita. Foram utilizados três métodos de preparação: adição de eletrólito em polieletrólito (método convencional), método da inversão dos reagentes e a sonificação da solução polieletrólítica. Os coacervatos de polifosfatos obtidos imobilizaram as fibras de crisotila, obtendo-se materiais compósitos com características semelhantes às das fibras de amianto puras, mantendo a estrutura fibrosa da crisolita. A utilização de coacervatos na imobilização de amianto crisotila se deve ao seu poder de molhabilidade e aderência, o que pode diminuir a toxicidade associada à inalação da fibra através da interação superficial coacervato-crisotila.⁽⁷⁵⁾

2.12. ESCOLHA DO SOLVENTE E DO ELETRÓLITO SUPORTE

Solventes apróticos são os mais indicados para preparação de filmes de pirrol, tiofeno e azuleno, porque a nucleofilia do eletrólito pode se tornar baixa. Acetonitrila tem sido usada para o furfural e, em especial, para o pirrol, que também apresenta boas respostas em cloreto de metileno, butanona e propileno-carbonato. Em meio aquoso, altas concentrações de sais são necessárias para produção de polipirrol. Nitrobenzeno é normalmente utilizado para a produção de politiofeno. Ácido sulfúrico é usado para anilina.

Os aspectos mais importantes na escolha do sal eletrólito são: solubilidade, grau de dissociação e nucleofilia. Em solventes apróticos, sais de

Li, Na e K são escolhas desaconselháveis porque são altamente agregados e pouco solúveis. Ânions altamente nucleofílicos como haletos, hidróxido, cianeto, acetato e benzoato interferem na reação e aumentam a produção de produtos solúveis.⁽¹⁶⁾ Muito utilizados são os sais de ânions nitratos, sulfatos, cloretos e percloratos.

O biftalato de potássio já está na forma de espécie química oxidada, mas seus grupos funcionais reativos o credenciam para possíveis interações químicas com partículas vizinhas, que em condições propícias, poderá resultar na formação de macromoléculas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. VARIÁVEIS EXPLORADAS

O estudo do processo eletrooxidativo e de polimerização do furfural em meio aquoso contendo biftalato de potássio foi realizado com exploração das seguintes variáveis:

- Intervalo de potencial para voltametria cíclica,
- Velocidade de varredura de potencial,
- Concentração de furfural,
- Concentração de biftalato de potássio,
- Tempo de crescimento do filme,
- Presença de oxigênio,
- Potencial de polarização,
- Corrente de eletrólise,
- Tipo de eletrodo de trabalho (Pt e CVR).

3.2. SOLUÇÕES DE TRABALHO

A escolha do solvente deve ser adequada aos propósitos do experimento, cumprindo as condições básicas de solubilidade ao filme e eletrólito suporte. No requisito de solubilidade, o meio aquoso satisfaz ao objetivo inicial de nosso trabalho, pois o mesmo dissolve tanto furfural quanto biftalato de potássio. Já o filme de biftalato e furfural obtido, entre os solventes testados, mostrou maior solubilidade em álcool absoluto; meio utilizado para o preparo da maioria dos testes de análises auxiliares. Dentre os diferentes eletrólitos aquosos testados em nosso experimento, o biftalato de potássio, reativo de grande aplicação laboratorial, mostrou especial afinidade junto ao furfural, uma vez que juntos, recobriram eletrodos de Pt e carbono vítreo reticulado (CVR) quando em soluções submetidas aos processos eletroquímicos de oxidação.

Testaram-se os seguintes eletrólitos suportes, em concentrações $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: sulfato de sódio, oxalato de sódio, citrato ácido de sódio dihidratado, cloreto de sódio, cloreto de potássio, nitrato de potássio, perclorato de potássio e biftalato de potássio. Também foram testadas concentrações menores de biftalato de potássio: 0,02; 0,04; 0,06 e

0,08 mol L⁻¹, sem resultados satisfatórios. O biftalato de potássio foi o comercial, de grau analítico, da marca Merck, dissolvido em meio aquoso, mantido em geladeira e renovado semanalmente. Durante os ensaios, o volume da solução de trabalho na célula eletroquímica foi mantido constante, sempre em 50 mL. A água utilizada era primeiramente destilada e posteriormente desionizada num sistema Easy Pure.

O furfural (C₅H₄O₂) utilizado foi da marca Merck e devido a sua facilidade de oxidação durante o armazenamento, foi periodicamente destilado a pressão reduzida e mantido a baixas temperaturas. As soluções de furfural testadas foram em concentrações de 50 mmol L⁻¹ e de 80 mmol L⁻¹, preparadas por diluições em solução aquosa de biftalato de potássio 0,1 mol L⁻¹. Alguns ensaios foram feitos desarejando-se previamente a solução de trabalho com nitrogênio comercial durante 30 minutos e mantendo-se o sistema sob atmosfera de nitrogênio. Soluções aquosas 0,10 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico foram preparadas a partir do composto p.a. da Merck.

3.3. ELETRODOS UTILIZADOS

Escolheu-se a platina para se confeccionar o eletrodo de trabalho por ser um metal nobre, de fácil manuseio, que não se dissolve facilmente e, principalmente por melhor se adequar ao processo de eletrooxidação do furfural, permitindo a aplicação de potenciais mais positivos.

O eletrodo de trabalho foi confeccionado a partir de fios de platina pura (pureza 99,7%) da Merck com um diâmetro de 1 mm. A área geométrica dos eletrodos foi estabelecida em 0,118 cm². Antes de cada experimento o eletrodo foi submetido ao seguinte tratamento: polimento mecânico com lixa d'água número 600, seguido de polimento com alumina. A seguir era desengordurado com mistura de acetona/clorofórmio.

Como eletrodo de Pt para fins de crescimento galvanostático e para obtenção de material para análise do filme, utilizou-se uma chapa retangular cortada e fixada a um fio de Ni/Cr, introduzidos em tubos de vidro, ficando assim isolados do meio reacional.

Os eletrodos de carbono vítreo reticulado foram preparados com área geométrica em torno de 7,46 cm², sendo presos a um cilindro de grafite

perfurado e atravessado com bastão de grafite comercial 0,9 mm para fixação. Esta estratégia eliminou completamente a utilização de colas de qualquer tipo, que poderiam introduzir contaminantes ao meio reacional. Foram utilizados CVR de 20 e, principalmente, de 60 ppi.

Um eletrodo de calomelano saturado, comercial, foi utilizado como eletrodo de referência e, a fim de se evitar o contato direto com a solução de trabalho e minimizar o potencial de junção líquida, utilizou-se um capilar de Luggin-Haber, acoplado ao mesmo. A solução interna do capilar foi trocada antes de cada ensaio para que fosse sempre igual à solução de trabalho. Um eletrodo referência Ag/AgCl; KCl 3 mol L⁻¹ da DIGIMED, modelo DME-R 11 também foi usado em experimentos com igual procedimento referido ao calomelano quanto ao tubo de Luggin.

Como contra-eletrodo foi utilizado um fio de Pt brilhante ligado eletricamente ao sistema por um fio Ni/Cr. Este foi isolado do meio reacional por um tubo de vidro.

3.4. CÉLULA ELETROQUÍMICA

Como célula eletroquímica, utilizou-se uma convencional, de três eletrodos. No crescimento do filme pelos processos galvanostático e potencioestático, optou-se pelo uso de um béquer de 100 mL de capacidade, de vidro, contendo os eletrodos mencionados anteriormente.

3.5. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Voltametria cíclica

O aparelho utilizado para a voltametria cíclica nos ensaios confirmatórios da presença do filme sobre a superfície do eletrodo foi um bipotencioestato PINE, modelo AFCBP1. O aparelho utilizado para o crescimento do filme por voltametria cíclica foi um AUTOLAB PGSTAT 30 e um programa de software GPES (General Purpose Electrochemical System).

Cronopotenciometria

O crescimento do filme foi feito com a utilização de uma fonte de corrente contínua da marca TECTROL, modelo TCH 1000-005. Os ensaios com o eletrodo de CVR realizaram-se, principalmente, com o AUTOLAB.

Cronoamperometria

O aparelho utilizado para a obtenção do filme potenciostaticamente sobre os dois eletrodos de trabalho foi o mesmo AUTOLAB referido anteriormente.

3.6. MEDIDAS AUXILIARES PARA CARACTERIZAÇÃO DO FILME

Condutimetria e medidas de pH

As medidas de pH e condutividade das soluções de biftalato de potássio e do filme foram realizadas, respectivamente, em pHmetro DIGIMED DM 20 e condutivímetro DIGIMED DM 31.

As medidas de condutividade do filme obtido por meios galvanostático e potenciostático foram realizadas pelo método das quatro pontas, com agulhas de metal tungstênio e com a amostra polimérica recobrimo uma lâmina de vidro de 2 cm x 2 cm.

Análises Térmicas

O aparelho utilizado para DSC (Diferencial Scanning Calorimeter) foi um DSC - 4 Perkin-Elmer acoplado ao Data Station Perkin-Elmer 3700. Por esta técnica, amostras com pesos variáveis entre 2,0 e 10,0 mg foram submetidas ao aquecimento programado de 5 ou 10 graus por minuto, duas vezes consecutivas a partir de 40 °C. Através das variações de entalpia do processo endotérmico, foram registrados intervalos de temperaturas significativas à mudança de estado físico e/ou reação química.

Em termogravimetria, o parâmetro medido é a massa. Na análise termogravimétrica (TGA) utilizou-se um aparelho Thermogravimetric Analyzer Perkin-Elmer TGS-2. A amostra foi submetida a um único aquecimento a partir de 50°C, numa taxa de 20 °C por minuto. A perda de peso percentual da amostra registrada em temperaturas definidas identifica o comportamento de espécies abstraídas e remanescentes frente ao aquecimento submetido.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JSM 5800. Pela microscopia óptica é possível acompanhar-se o crescimento do filme sobre o eletrodo, avaliando-se, entre outros, aspectos básicos da morfologia do filme como a cristalinidade, porosidade, homogeneidade e a espessura.

Fotografias

Fotografias foram obtidas de uma câmera Kodak DC 4800 com o objetivo de comprovar a modificação visível do eletrodo pelo crescimento do filme sobre sua superfície.

Cromatografia de permeação em gel (GPC)

O aparelho utilizado foi um cromatógrafo de permeação em gel Waters, acoplado a um detector de índice de refração, em solvente eluição THF, colunas de PS/DVB com curva de calibração PS.

Análises espectroscópicas

As análises espectroscópicas utilizadas foram: UV, IV, Raman e RMN. As transições eletrônicas, identificadas pela técnica do UV-Vis podem mostrar conjugações, insaturações e a presença de grupos cromóforos na estrutura analisada. Na espectroscopia de ultravioleta utilizou-se um espectrofotômetro

UV-VIS Shimadzu Modelo 1601 PC. As vibrações moleculares (tensão e flexão) originam bandas de absorção no IV, que identificam a presença de grupos funcionais, como carbonila, nitrila, oxidrila, etc. O aparelho utilizado para espectroscopia de infravermelho foi o espectrofotômetro IV Shimadzu Modelo 8300. Os espectros foram obtidos na resolução de 4 cm^{-1} , obtidos com 50 varreduras. Na espectroscopia Raman foi utilizado um Labram Analytical Raman Microscope, da Dilor/Jobin Yvon, com linha laser de excitação He - Ne em 632,81 nm; onde as absorções das radiações provocaram alterações nos estados vibracionais das moléculas, que se manifestaram em bandas indicando ligações e grupos funcionais presentes nas mesmas.

Na identificação de átomos de hidrogênio e de carbono através da ressonância nuclear magnética, foi utilizado o RMN VARIAN Inova 300 Multinuclear e o RMN VARIAN VXR-200 Multinuclear.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Eletrodo de Platina

4.1.1. Medidas eletroquímicas

Evidências da formação do filme por cronopotenciometria

Os primeiros ensaios envolvendo a formação de um filme polimérico sobre a superfície do eletrodo foram feitos à corrente constante.

Os experimentos foram planejados de modo a se explorar as seguintes variáveis: a) o efeito da corrente aplicada, b) efeito da concentração de oxigênio dissolvido na solução de trabalho, c) efeito da concentração de furfural adicionado ao meio, d) efeito da concentração do biftalato de potássio dissolvido e f) efeito do tempo de eletrólise. Neste procedimento o eletrodo de trabalho foi conectado ao pólo positivo da fonte de corrente contínua e o contra-eletrodo ao pólo negativo. Nestas condições, sob polarização anódica, é concebível aceitar a presença de óxido de platina se formando sobre a superfície do eletrodo. De todas as variáveis que foram sistematicamente estudadas, constatou-se o seguinte:

1. Correntes aplicadas abaixo do valor de 10 mA, aumentam significativamente o tempo necessário para a observação visual do filme formado sobre a superfície do eletrodo, e neste sentido, todos os ensaios foram feitos nesse valor de corrente, considerado o melhor nesta técnica.
2. Os experimentos realizados com soluções de eletrólise previamente desarejadas com nitrogênio gasoso, não apresentaram resultados diferentes daquelas feitas em ambiente arejado; dessa maneira, os ensaios foram executados em condições ambientes.
3. Das concentrações de furfural estudadas, o melhor resultado foi obtido com a dissolução máxima do composto no meio aquoso, ou seja, a formação do filme foi nitidamente visualizada com as soluções 80 mmol L⁻¹ em furfural, nesse sentido, todos os experimentos foram feitos com esta concentração do orgânico.

4. A mesma estratégia comentada no item anterior foi aplicada ao eletrólito suporte, ou seja, concentrações menores do que $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, não apresentaram resultados visuais satisfatórios na formação do filme, por esse motivo as soluções de trabalho foram todas nesta concentração em biftalato de potássio.

Iniciamos esta discussão apresentando, a título de comprovação visual, um exemplo da modificação observada sobre o eletrodo de platina. A figura 10 apresenta o aspecto final da superfície do eletrodo de platina, parcialmente submerso na solução de trabalho contendo 80 mmol L^{-1} de furfural dissolvido, após 90 minutos de eletrólise sob uma corrente de 10 mA.



Figura 10. Fotografia digital do eletrodo de Pt recoberto com filme de polifurfural crescido galvanostaticamente durante 90 minutos, aplicando-se uma corrente de 10 mA.

Pela figura pode-se perceber a presença do filme na parte submersa do eletrodo de platina. O filme observado tem um aspecto poroso e de aspecto cristalino, de coloração branca e com boa aderência sobre a superfície do eletrodo, sendo, no entanto, parcialmente solubilizado no próprio meio se não for retirado da solução.

Apesar da evidência inequívoca da presença do filme, adotou-se a voltametria cíclica como estratégia para se confirmar a modificação do comportamento eletroquímico do eletrodo de platina em função do recobrimento polimérico e, assim, foram realizados ensaios em solução aquosa de H_2SO_4 . Este meio foi escolhido devido ao fato do comportamento eletroquímico da platina estar bem definido no intervalo de potencial estudado.⁽⁷⁾ Os experimentos foram executados em condições ambientes no meio arejado e desarejado. No entanto, não se observou nenhuma diferença entre os voltamogramas cíclicos nesses dois meios. Com isso, optou-se em trabalhar apenas em meio aerado. Antes de cada medida, para fins de limpeza e envelhecimento, foi aplicado um programa de potencial no eletrodo não modificado.

O registro do voltamograma foi obtido a partir de uma perturbação no eletrodo de trabalho que consistiu na variação cíclica de potencial em um intervalo de $E_i = 0,0V$ (ECS) a $E_f = 1,2V$ (ECS) a uma velocidade de 100 mV s^{-1} .

A primeira caracterização da alteração do comportamento eletroquímico do eletrodo em função da presença do filme obtido galvanostaticamente pode ser observada na figura 11, que apresenta os voltamogramas do eletrodo de Pt sem o filme e, comparativamente, com o mesmo aderido na sua superfície.

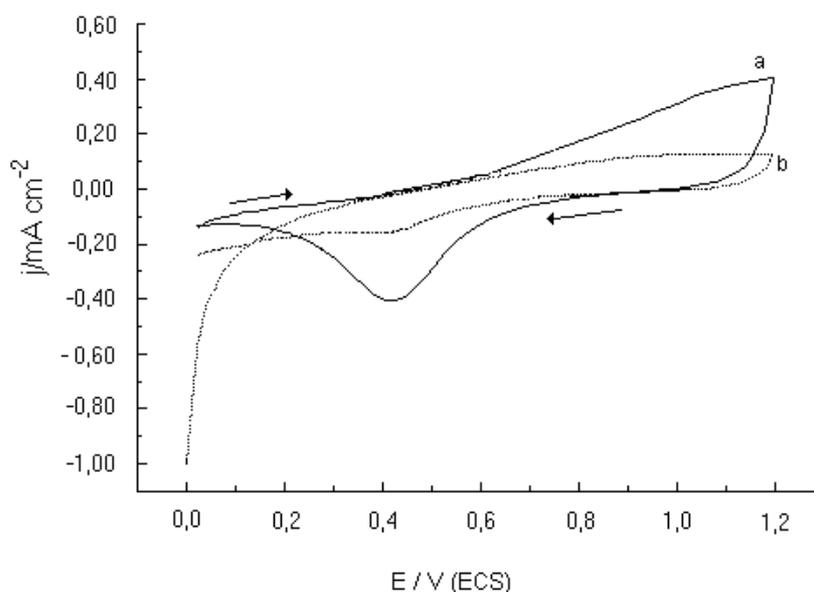


Figura 11. Curvas corrente vs. potencial do eletrodo de Pt; 25°C; meio aerado e estático; H_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$: a) sem o crescimento do filme, b) após 90 min de polarização na solução de biftalato com 80 mmol L^{-1} de furfural, aplicando uma corrente de 10 mA.

Uma análise da figura permite destacar os seguintes pontos:

- a) as correntes anódicas obtidas entre $0,6 \text{ V(ECS)}$ e $1,2 \text{ V(ECS)}$, associadas à formação do óxido de platina, ficam significativamente diminuídas quando se comparam os dois eletrodos, sugerindo um bloqueio dos sítios ativos da platina em função da presença do filme polimérico;
- b) o filme apresenta características condutoras visto que as densidades de correntes registradas entre $0,0V$ (ECS) e $0,4V$ (ECS), associadas aos processos de redução do filme são bem visíveis, ou seja, a transferência de elétrons na

interface eletrodo/filme/solução continuou, mesmo estando o eletrodo totalmente recoberto.

Dentro desta mesma estratégia, verificou-se a influência do tempo de eletrólise durante o crescimento do filme sobre a superfície do eletrodo, avaliando o comportamento eletroquímico do mesmo em função da espessura do filme. Nesse sentido foram feitos ensaios galvanostáticos de 60 e 90 minutos na solução contendo furfural, e imediatamente após, o eletrodo foi transferido para a solução ácida. A diferença do perfil eletroquímico dos eletrodos modificados define bem a importância desta variável, conforme mostra a figura 12. Nela são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados em diferentes tempos de eletrólise e do eletrodo não modificado.

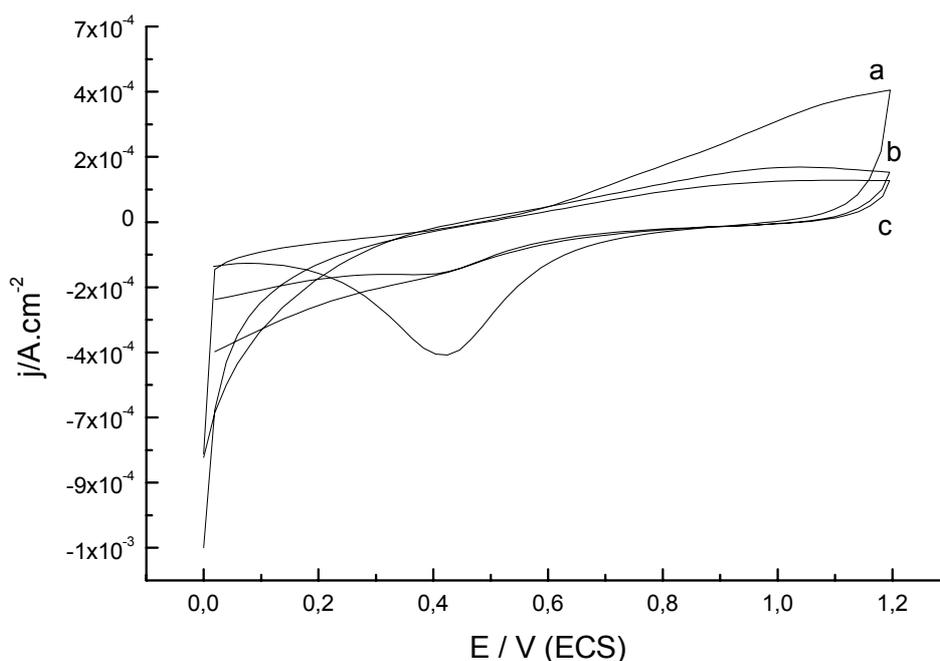


Figura 12. Curvas corrente vs. potencial do eletrodo de Pt; 25°C; meio aerado e estático; H_2SO_4 0,10 mol L^{-1} ; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$: a) sem o filme, b) após 60 min e c) após 90 min de polarização na solução 80 mmol L^{-1} de furfural.

Pode-se verificar que há uma mudança gradativa nos voltamogramas com o aumento do tempo de polarização, o que indica que para 90 min o filme já está completamente formado, tendo uma melhor reprodutibilidade que para os tempos inferiores de eletrólise. A alteração do perfil do voltamograma da Pt é

significativa, indicando o forte recobrimento do eletrodo pelo filme polimérico pouco, porém, ainda condutor nessa região de potencial.

É importante ressaltar que a presença deste filme superficial, obtido galvanostaticamente sobre o eletrodo de Pt, é totalmente inédita no que se refere ao furfural dissolvido em água. Além destes experimentos, a alteração do comportamento eletroquímico do eletrodo de platina pela presença do filme também foi evidenciada pela aplicação da mesma estratégia, porém no próprio meio de crescimento do filme, sem adição de furfural. A figura 13 apresenta, comparativamente o perfil eletroquímico do eletrodo recoberto ou não pelo filme, registrado em biftalato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, a 100 mV s^{-1} .

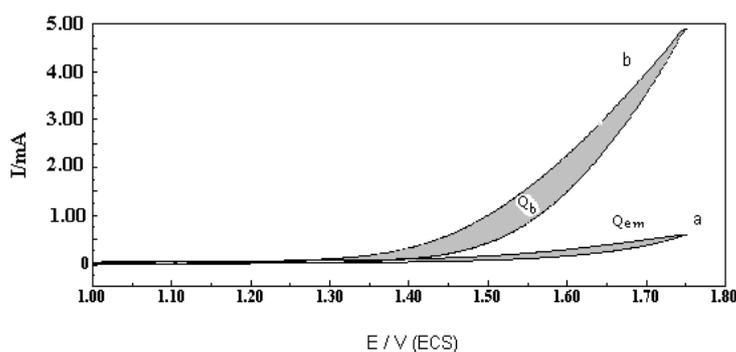


Figura 13. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt; meio aquoso e aerado de biftalato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,10 \text{ Vs}^{-1}$: a) modificado pela presença do filme na superfície do eletrodo obtido galvanostaticamente durante 90 min e b) sem a presença do filme.

O perfil $I(E)$ do eletrodo sem a presença do filme submetido a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ entre $1,00 \text{ V(ECS)}$ e $1,75 \text{ V(ECS)}$ mostra claramente um processo de eletrooxidação na superfície do mesmo durante este intervalo de potenciais. Foi usada uma estratégia simples para confirmar a presença do filme formado sobre a superfície do eletrodo: o tempo de eletrólise. A carga associada com o processo de eletrooxidação (Q_b) do eletrodo, sem a presença do filme, foi comparada com aquela obtida com o eletrodo modificado, como mostrado na figura acima. Esta carga decresce na comparação do perfil $I(E)$ de ambos eletrodos. Este efeito é dependente do tempo de polarização sugerindo que a

espessura do filme cresce também proporcionalmente. O grau de cobertura do eletrodo (θ) foi calculado destas cargas pela aplicação da equação:

$$\theta = (Q_b - Q_{em}) / Q_b \quad [1]$$

onde Q_b é a carga associada com o processo de eletrooxidação do eletrodo não modificado e Q_{em} é a carga associada com o processo de eletrooxidação do eletrodo modificado pelo filme formado sob diferentes tempos de polarização.

A figura 14 mostra o efeito da cobertura da superfície do eletrodo como uma função do tempo de polarização no processo de eletrooxidação do metal. Como esperado, a cobertura da superfície do eletrodo cresce com o tempo. A superfície do eletrodo foi saturada após o tempo de 60 minutos de polarização. Outro detalhe interessante refere-se ao fato de se observar um aparente duplo processo de construção do filme, envolvendo dois estágios de crescimento.

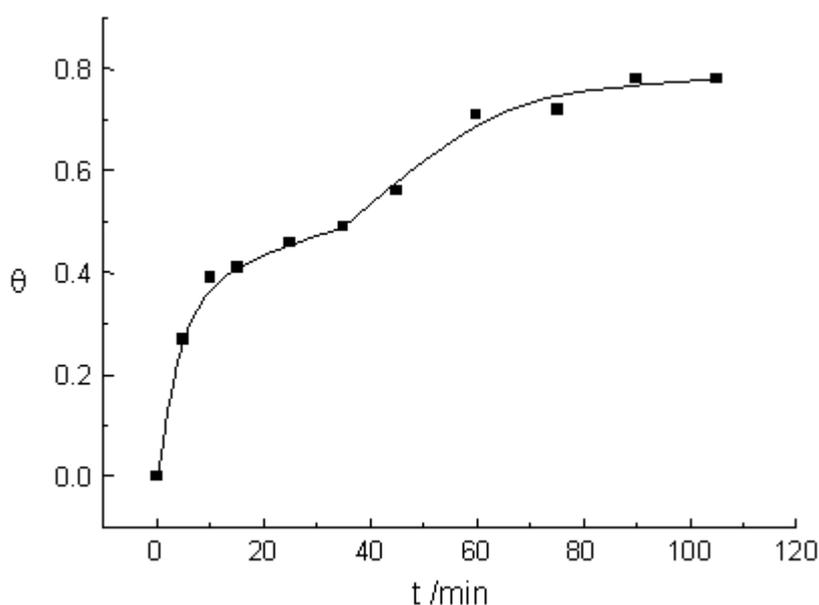


Figura 14. Efeito do tempo de polarização durante experimentos galvanostáticos no grau de cobertura (θ) da superfície do eletrodo obtido de processo de eletrooxidação da Pt com furfural 80 mmol L^{-1} em biftalato de potássio aquoso $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; meio aerado, de $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$.

Caracterização da morfologia do filme por MEV

A comprovação da estrutura morfológica do filme formado galvanostaticamente sobre a superfície do eletrodo de platina foi determinada por medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme se observa na figura 15. Nela são apresentadas as fotografias dos eletrodos recobertos com o filme polimérico em três tempos de eletrólise obtidos durante a aplicação de 10 mA de corrente, na solução de biftalato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com furfural 80 mmol L^{-1} em diferentes tempos.

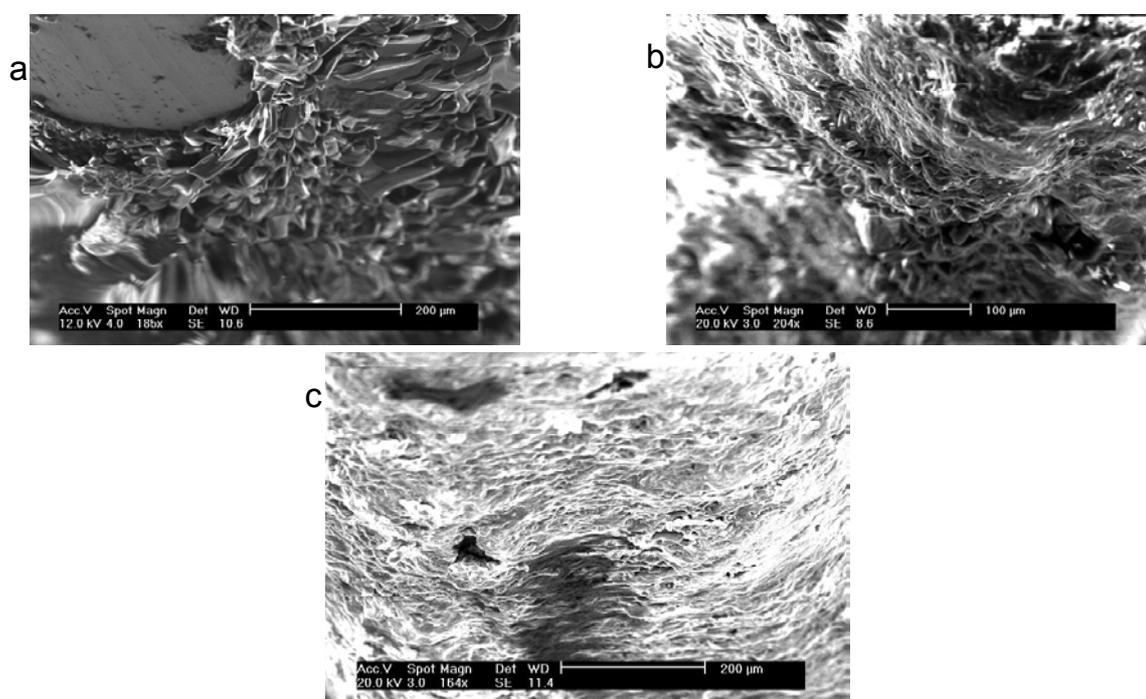


Figura 15. Efeito dos tempos de crescimento galvanostático de furfural + biftalato sobre eletrodo de Pt: a) por 30 min; b) por 60 min e c) por 90 min.

Pela figura 15 percebe-se que é notável o crescimento do filme polimérico sobre o eletrodo após a adição de furfural na solução do eletrólito suporte. O mesmo se apresenta inicialmente com alta porosidade, característica de filmes obtidos em soluções aquosas.⁽⁷⁶⁾ As espessuras médias encontradas para os três tempos de crescimento do filme, em 30, 60 e 90 minutos na figura acima, foram, respectivamente: $4 \mu\text{m}$, $9 \mu\text{m}$ e $40 \mu\text{m}$. A estrutura forma glóbulos nos primeiros tempos de polarização, passando posteriormente ao aspecto fibrilar com o aumento do mesmo. Estas características também foram encontradas por

MATTOSO (1996) em crescimento da polianilina, no entanto, pelo método potencioestático. As polianilinas com estruturas fibrilares apresentaram maior resistência mecânica que as granulares.⁽⁷⁷⁾ CARRILO et al. (2001) obtiveram potencioestaticamente em 2,55V (Ag/AgCl), sob diferentes tempos, filmes de polifurano dopados com percloratos. Os pesquisadores observaram que o tempo de polarização aumenta o número de camadas, mas diminui o número de poros, dando origem a uma estrutura lamelar.⁽⁷⁸⁾

O grau de compactação do filme de furfural/biftalato depende do tempo de polimerização. Observa-se um filme mais noduloso para tempos curtos e mais solúvel no meio, e filmes mais compactos para tempos maiores. Estes últimos se mostraram nitidamente mais resistentes à solubilização na solução. Estas observações estão coerentes com aquelas feitas com filmes espessos de polianilina.⁽⁷⁸⁾ O tempo de 90 minutos forma uma camada compacta envolvendo o eletrodo de Pt, como mostrado na figura 15. Aos 60 minutos o filme começa a se prender ao metal mais consistentemente. Observa-se que 30 minutos são insuficientes para cobertura do eletrodo pelo filme.

O filme obtido pela eletrólise durante 90 minutos foi analisado em duas ampliações, com o objetivo de se avaliar a espessura média aproximada do mesmo. A figura 16 apresenta o mesmo eletrodo recoberto, porém com duas ampliações diferentes.

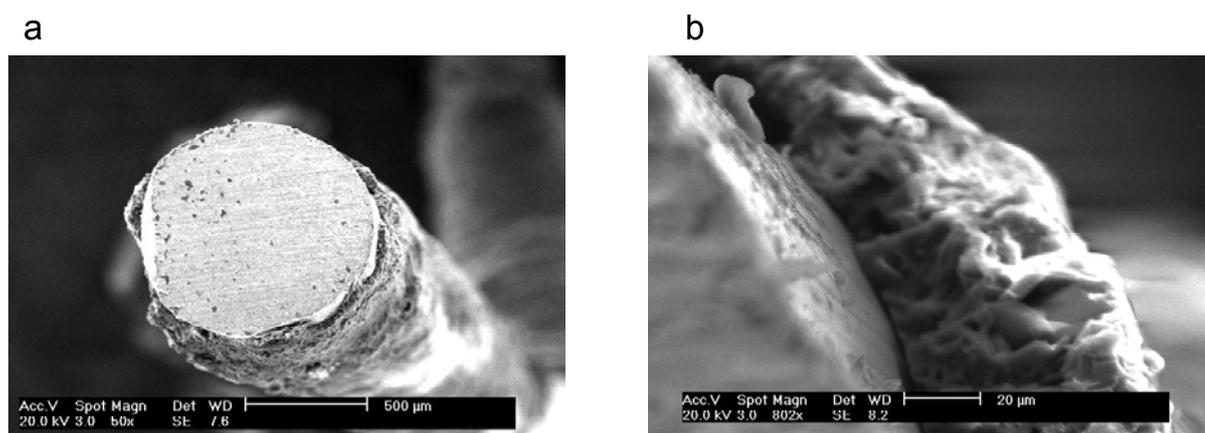


Figura 16. Interface metal/orgânico em crescimento galvanostático de furfural + biftalato por 90 min, aplicando uma corrente de 10 mA, com ampliações de: a) 50x, e b) 802x

Pela ampliação da figura 16 b, pode-se estimar uma espessura média de 0,05 mm. Esta mesma foto permite confirmar a estrutura porosa e espessa do material formado sobre a superfície do eletrodo após este tempo de eletrólise.

Os resultados obtidos por este método, permitiram organizar novos procedimentos experimentais, visando à obtenção deste filme por voltametria cíclica e cronoamperometria. Os dados apresentados a seguir se referem aos procedimentos com o eletrodo de platina, pela aplicação destas duas técnicas.

Evidências da formação do filme por voltametria cíclica

Conforme apresentado anteriormente, a estratégia de obtenção do filme de furfural sobre o eletrodo de platina se restringiu ao uso de soluções aquosas 0,10 mol L⁻¹ em biftalato de potássio e 80 mmol L⁻¹ em furfural. O comportamento eletroquímico do eletrodo de platina em biftalato de potássio na presença e na ausência de furfural pode ser visualizado na figura 17.

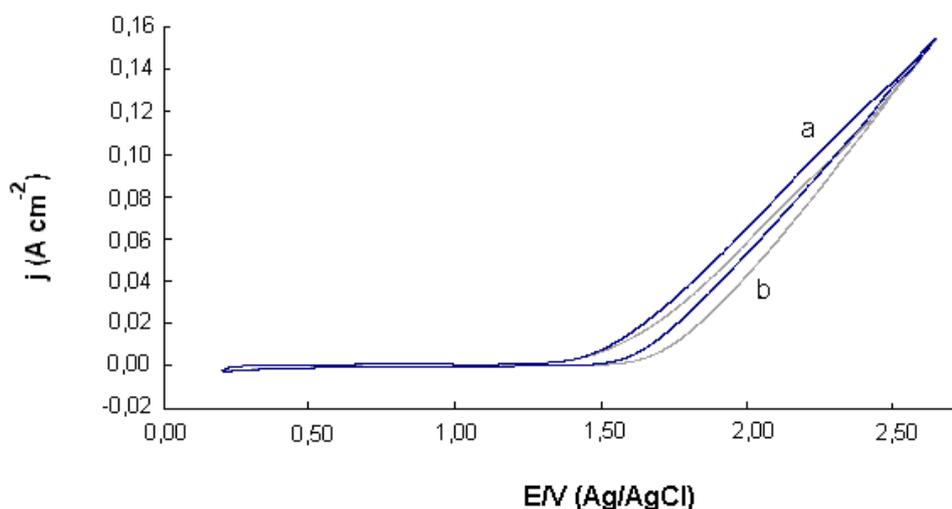


Figura 17. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ de biftalato: a) sem adição de furfural e b) com adição de furfural 80 mmol L⁻¹, registrado na velocidade de 100 mV s⁻¹.

Nela, observam-se as correntes obtidas durante a varredura anódica de potencial, no intervalo de 0,20 V (Ag/AgCl; KCl 3 mol L⁻¹) até 2,65 V (Ag/AgCl; KCl 3 mol L⁻¹). Estas podem estar associadas aos processos de oxidação do furfural sobre o eletrodo, bem como de formação da camada de óxido do metal. Desta interação fica evidente uma redução das densidades de corrente anódicas

envolvendo a presença do orgânico no meio, principalmente no intervalo de potencial entre 1,50 V (Ag/AgCl; KCl 3 mol L⁻¹) e 2,65 V (Ag/AgCl; KCl 3 mol L⁻¹). Estes dados foram importantes ao direcionamento da estratégia para o crescimento do filme por voltametria cíclica. O objetivo principal seria formar o filme a partir da oxidação anódica do furfural sobre o eletrodo de platina em função do intervalo de potencial aplicado. Tendo em vista isto, optou-se por executar os experimentos no extremo anódico, de 2,0 V (Ag/AgCl; KCl 3 mol L⁻¹) até 2,65 V (Ag/AgCl; KCl 3 mol L⁻¹), de modo a se preservar o filme eventualmente formado. Este intervalo eliminou a possibilidade de redução do mesmo e uma eventual dissolução no meio. Os dados apresentados abaixo se referem ao processo de crescimento do filme dentro desta faixa de potencial, por ciclagens sucessivas na solução aquosa de biftalato de potássio 0,10 mol L⁻¹, aerada e na presença de furfural dissolvido no meio. O filme começa a crescer após 400 ciclos. Quando o número de ciclos aumenta, o branco e esponjoso filme aparece na superfície do eletrodo.

De forma semelhante à técnica anterior, apresentamos a alteração visual ocorrida na superfície do eletrodo, após 600 ciclos de varredura de potencial a uma velocidade de 50 mV s⁻¹. Foto digital tirada do eletrodo após o crescimento do filme é mostrada na figura 18.



Figura 18. Fotografia do eletrodo modificado por voltametria cíclica após 600 ciclos no intervalo de 2,0V a 2,65 V(ECS), na velocidade de 50 mV s⁻¹.

Pela figura pode-se perceber a presença do filme na parte submersa do eletrodo de platina. O filme observado tem um aspecto poroso e cristalino, de coloração branca e com regular aderência sobre a superfície do eletrodo, sendo, no entanto, solubilizado no próprio meio, se não for retirado da solução.

Os voltamogramas cíclicos registrados durante o processo de crescimento no intervalo de potencial de 2,0 V a 2,65 V(ECS) possuem um estreito e

distorcido perfil de curva $I(E)$. No entanto, com o propósito de caracterizar a alteração no comportamento eletroquímico do eletrodo de trabalho, em função da formação do filme polimérico, foram coletados dados referentes às correntes registradas no potencial de 2,50 V(ECS). Esta determinação é expressa em termos de grau percentual de recobrimento a partir da fórmula:

Área recoberta = $(1 - j_{em} / j_b) \times 100$; onde j_{em} = densidade de corrente registrada para o eletrodo modificado e j_b = densidade de corrente para o eletrodo não modificado.

O perfil do eletrodo de Pt na solução contendo 80 mmol L^{-1} de furfural, após 60 ciclos no estreito intervalo anódico de potencial (2,00 a 2,65V), mostrou uma área percentual recoberta de 1,12%. No entanto, aos 600 ciclos, a densidade de corrente observada no voltamograma pelo crescimento do filme sobre o eletrodo mostrou um percentual de recobrimento da ordem de 99,3%.

Esta alteração evidencia não só o recobrimento do eletrodo, como também o caráter condutor do filme formado, uma vez que as correntes não diminuíram à zero.

Seguindo a mesma organização do item anterior, a confirmação da modificação no perfil eletroquímico do eletrodo de platina recoberto com o filme é apresentado na forma de dados coletados dos voltamogramas obtidos tanto em biftalato de potássio como em ácido sulfúrico.

Os perfis voltamétricos resultaram dos eletrodos modificados transferidos para uma solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de biftalato de potássio sem a presença de furfural. A figura 19 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados em solução aquosa de biftalato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ após a modificação do eletrodo por ciclagens sucessivas entre o intervalo de potencial de 2,0 V a 2,65 V (ECS), na velocidade de 50 mV s^{-1} . A comparação é feita entre o eletrodo não modificado e, modificado pelo número de ciclos.

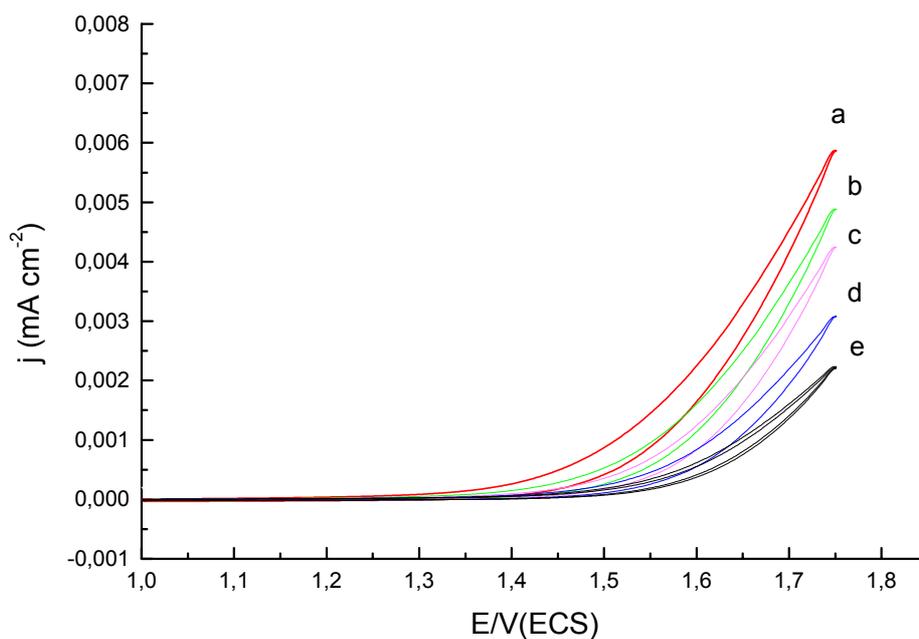


Figura 19. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em biftalato de potássio 0,10 mol L⁻¹ na ausência de furfural no meio, na velocidade de 100 mV s⁻¹: a) não modificado, e modificado com diferente número de ciclagens: b) 15, c) 40, d) 80 e e) 110.

Pela figura percebe-se a diminuição das correntes anódicas no intervalo de potencial de 1,35 V a 1,75 V(ECS), à medida que o eletrodo é modificado pelo crescimento do filme em função do número de ciclos. A mesma estratégia explicada no item anterior foi adotada com estes voltamogramas, integrando a área correspondente a este processo de oxidação, que diminui à medida que a superfície do eletrodo se torna mais recoberta.

A figura 20 mostra o grau de cobertura da superfície do eletrodo sobre diferentes números de ciclagens. As mesmas conclusões podem ser dadas pela análise da curva mostrada nesta figura; o grau de cobertura da superfície do eletrodo aumenta com o número de ciclos.

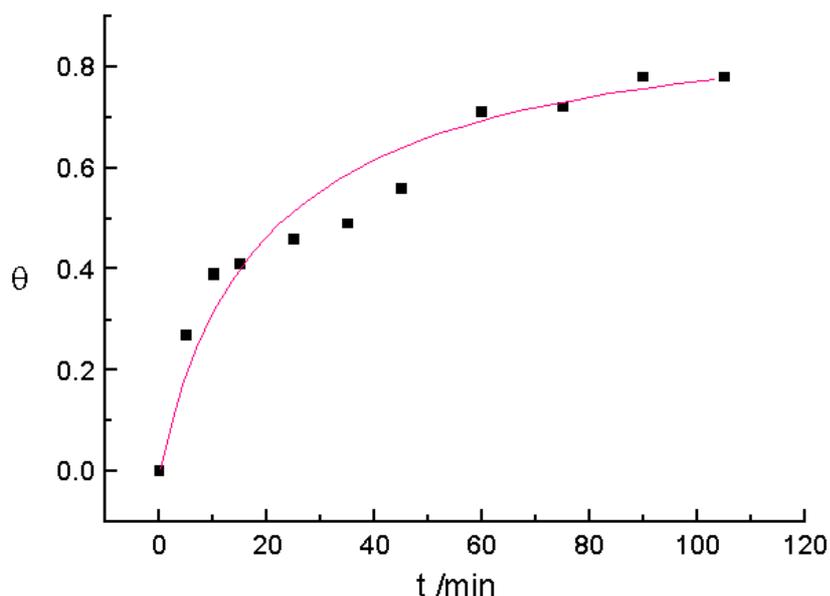


Figura 20. Efeito do tempo de polimerização durante experimentos de voltametria cíclica no grau de cobertura (θ) da superfície do eletrodo obtido de processo de eletrooxidação da platina, em solução aquosa aerada de biftalato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, com $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$.

Pela figura percebe-se que o eletrodo de trabalho tem a sua superfície totalmente recoberta pelo filme, após 200 ciclos no intervalo de crescimento de 2,0 V a 2,65 V(ECS). No entanto, cabe ressaltar que a visualização do mesmo só é possível após 400 ciclos de varredura de potencial.

Através da aplicação da mesma estratégia adotada antes, o eletrodo modificado pelo filme foi transferido para outra célula eletroquímica contendo solução aquosa de ácido sulfúrico. A figura 21 mostra o voltamograma do eletrodo modificado em solução desaerada de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. A curva $I(E)$ do eletrodo descoberto também está presente.

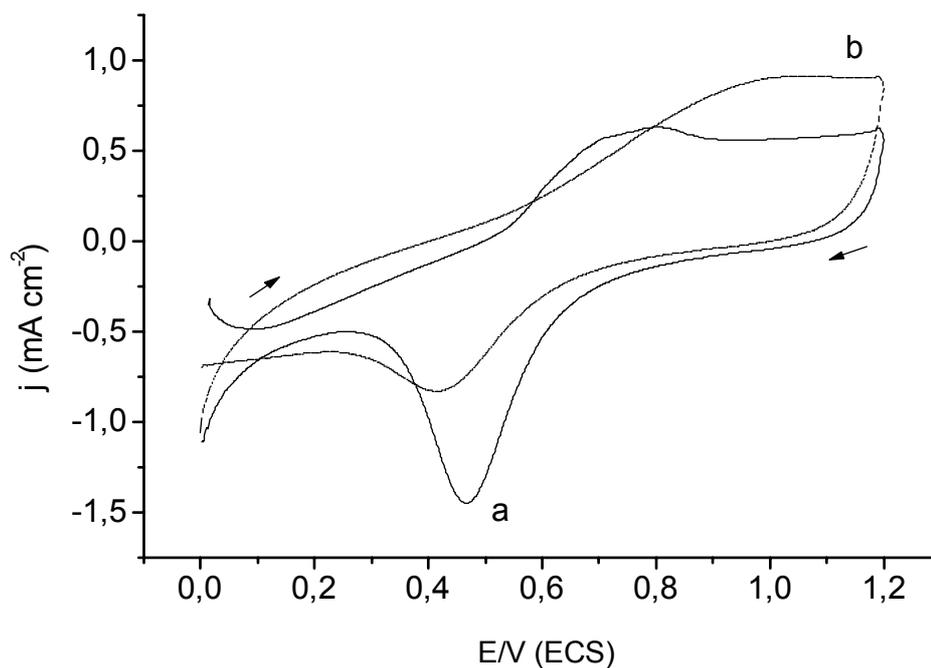


Figura 21. Voltamogramas do eletrodo de platina a 25°C em solução aquosa aerada de H_2SO_4 0,50 mol L⁻¹, com $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$: a) eletrodo descoberto e b) após eletro crescimento potenciodinâmico de polifurfural durante 400 ciclos em intervalo de potencial entre 2,00 V e 2,65 V(ECS) a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Os valores das correntes anódicas aumentam durante a varredura de potencial anódico. O efeito inverso foi observado durante a varredura de potencial catódico quando o pico catódico foi comparado com o eletrodo descoberto. Aparentemente, ambos processos eletroquímicos, oxidação/redução, que ocorrem na superfície do eletrodo, se alteram devido ao acréscimo de atividade da superfície do eletrodo. Esta contribuição pode estar associada com os processos de carga/descarga do polifurfural bem, como a formação da monocamada de óxido de platina e à oxidação do filme.

Caracterização da morfologia do filme por MEV

A comprovação da estrutura morfológica do filme formado por voltametria cíclica após 600 ciclos sobre a superfície do eletrodo de platina foi determinada por medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme se observa na figura 22. Nela, são apresentadas as fotografias do eletrodo recoberto e, comparativamente, o não recoberto com o filme polimérico após 600 ciclos, na solução de biftalato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com furfural 80 mmol L^{-1} e sem furfural.

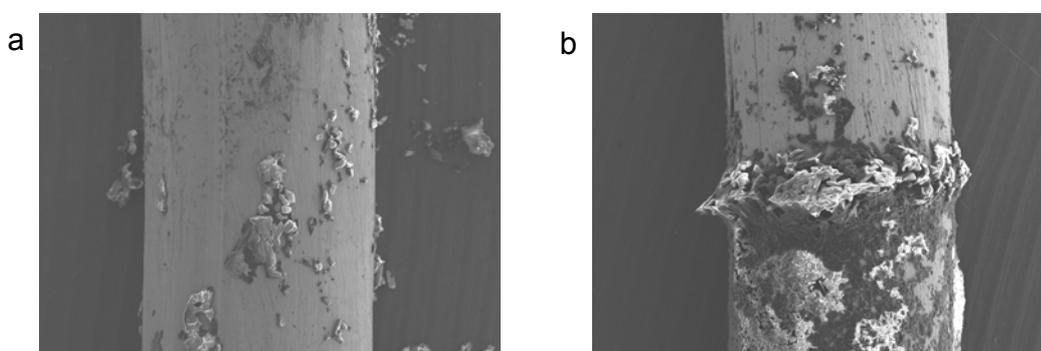


Figura 22. Interface metal/orgânico após crescimento por voltametria cíclica de 600 ciclos, no intervalo de potencial de 2,0 a 2,65V, em ampliações de 65x : a) biftalato, b) furfural + biftalato.

Pela figura pode-se perceber a modificação superficial do eletrodo quando se comparam os mesmos procedimentos de crescimento adotados com o referido eletrodo, na ausência e na presença de furfural dissolvido no meio. É nítida a presença do filme formado, indicando uma estrutura menos organizada comparativamente ao crescimento galvanostático, com menor aderência e com crescimento irregular e rugoso, morfologia semelhante à obtida por Li et al., referente ao lado de contato do filme de PPP (poli(p-fenileno)) com a solução de BF_3 – dietiléter, contendo benzeno, submetido ao potencial de 1,7V(ECS).⁽⁷⁹⁾

Evidências da formação do filme por cronoamperometria

A técnica cronoamperométrica consiste na aplicação de um potencial fixo em diferentes tempos, registrando-se a variação da corrente em função do tempo de eletrólise. Nesse sentido, procurou-se evidenciar a formação do filme formado na superfície do eletrodo de platina pela reação de eletrooxidação do furfural no meio aquoso em biftalato de potássio.

Durante os ensaios cronoamperométricos, as curvas corrente vs tempo foram registradas. Ao se polarizar anodicamente o eletrodo de Pt no potencial de 2,65 V (ECS), o perfil da curva $i(t)$ mostrou-se completamente diferente quando se comparam as duas soluções, na ausência e na presença de furfural, conforme se observa na figura 23.

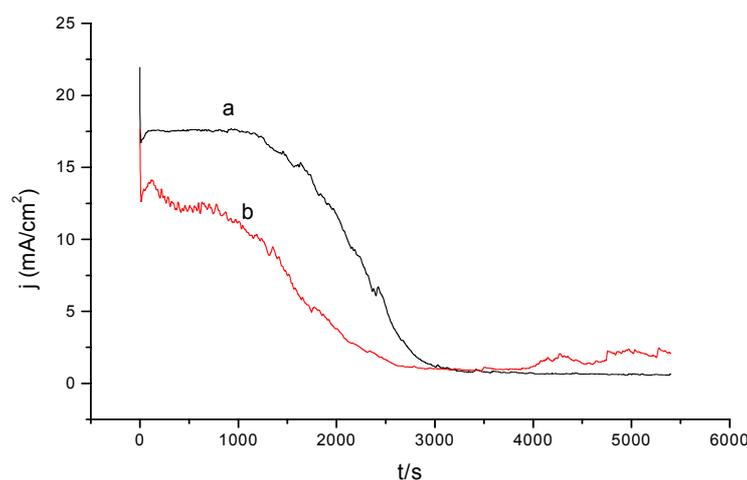


Figura 23. Cronoamperogramas do eletrodo de platina registrados nas soluções de: a) biftalato de potássio com furfural 80 mmol L⁻¹, b) biftalato de potássio 0,1 mol L⁻¹ sem furfural, no potencial de 2,65V (ECS) e em ambiente desarejado.

Pela figura percebe-se um expressivo aumento da densidade de corrente registrada, quando se adiciona furfural na solução de trabalho. Este pode estar associado ao processo de eletrooxidação do furfural, bem como de formação da camada de óxido sobre a superfície do eletrodo de platina. No entanto, observa-se que após 3000 s, a superfície do eletrodo, provavelmente já se encontra

O cálculo de cargas obtido ao final do experimento foi de 25,34 C cm⁻² correspondente ao cronoamperograma do eletrodo de platina em biftalato de

potássio, sem a presença de furfural e $40,10 \text{ C cm}^{-2}$ ao experimento repetido com o mesmo eletrodo na solução, com adição de furfural.

A exemplo do que foi sugerido no mecanismo de polimerização do pirrol,⁽⁷¹⁾ esta transferência de carga pode ser atribuída ao processo de formação do dicátion radical conforme a figura abaixo:

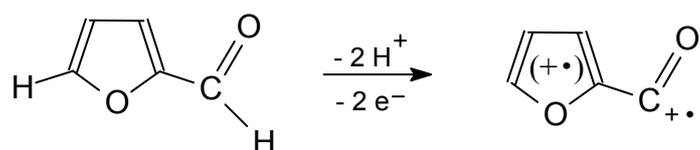


Figura 24. Esquema sugerido de formação do dicátion baseado nas cargas obtidas nos cronoamperogramas.

A espécie pode ser a precursora do filme formado, uma vez que envolve uma transferência de elétrons coerente com os resultados observados nos cronoamperogramas. A sugestão das posições dos carbonos 2 e 5 do anel furânico baseiam-se nos dados obtidos na polimerização do álcool furfurílico⁽⁷⁶⁾ e cálculos teóricos da estabilidade dos radicais formados.⁽⁸⁰⁾

Comprovação visual do filme

De maneira semelhante à técnica anterior, apresentamos a alteração visual ocorrida na superfície do eletrodo após a polarização do mesmo no potencial de 2,65 V(ECS) durante 90 minutos. A figura 25 mostra a foto digital obtida do eletrodo após o crescimento do filme.



Figura 25. Fotografia do eletrodo modificado potenciostaticamente, durante 90 min em 2,65 V (ECS).

Pela figura pode-se perceber a presença do filme na parte submersa do eletrodo de platina. O filme tem um aspecto poroso e cristalino, de coloração branca e com regular aderência sobre a superfície do eletrodo. No entanto, solubiliza-se lentamente no próprio meio se mantido em contato com a solução.

Neste experimento o potencial do eletrodo de trabalho foi mantido constante em 2,65 V(ECS) durante os diferentes tempos de polarização. O filme orgânico cresceu na mesma composição da solução testada anteriormente. Soluções desaeradas foram testadas no objetivo de se avaliar reações paralelas sobre a superfície do eletrodo.

A mesma estratégia foi aplicada para se confirmar a presença do filme sobre a superfície do eletrodo. Os perfis voltamétricos de quando o eletrodo modificado foi transferido para uma solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ em biftalato de potássio na presença de furfural foram usados para este propósito. A figura 26 mostra o grau de cobertura da superfície sob diferentes tempos de polarização.

As mesmas conclusões podem ser obtidas pela análise mostrada na figura; o grau de cobertura aumenta com o tempo de polarização. Outro ponto importante relacionado à condutividade do filme se refere ao fato de que essa propriedade não foi interrompida com o processo de crescimento eletroquímico da primeira camada de formação do filme. Isto significa que o processo de transferência de elétrons ocorreu sobre a superfície da referida camada. A condutividade do filme crescido potenciostaticamente foi mensurada pelo método anteriormente aplicado e foi igual a 100 μS cm⁻¹.

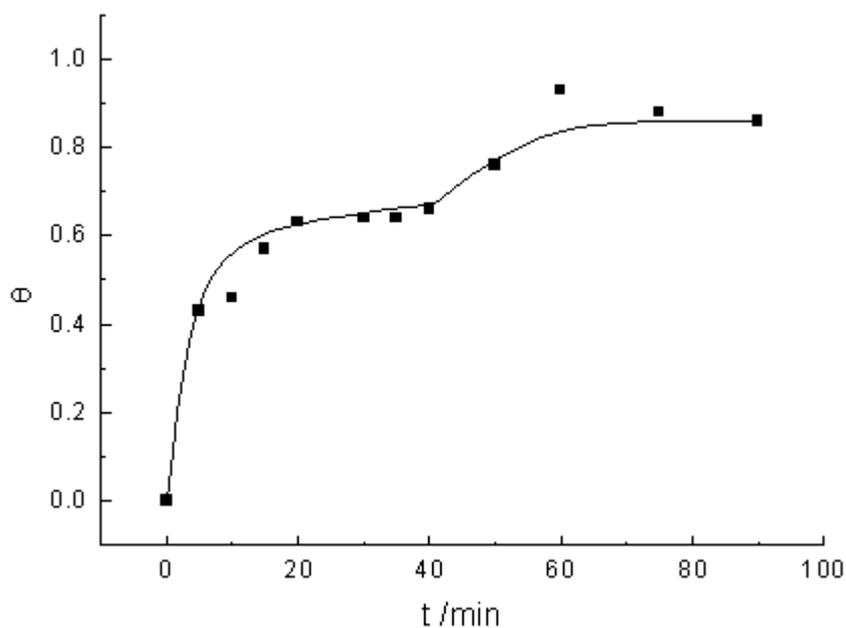


Figura 26. Efeito do tempo de polarização durante experimentos potencioestáticos em $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$ sobre o grau de cobertura (θ) da superfície do eletrodo, obtido por processo de eletrooxidação da platina, em solução aquosa aerada de biftalato de potássio $0,10 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$, contendo furfural 80 mmol L^{-1} .

Comprovação da estrutura do filme por MEV

A comprovação da estrutura morfológica do filme formado por cronoamperometria sobre a superfície do eletrodo de platina foi determinada por medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme se observa na figura 27. Nela, são apresentadas fotografias do eletrodo recoberto e comparativamente, o não recoberto com o filme polimérico após 90 minutos de polarização potencioestática, na solução de biftalato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com furfural 80 mmol L^{-1} e, sem furfural.

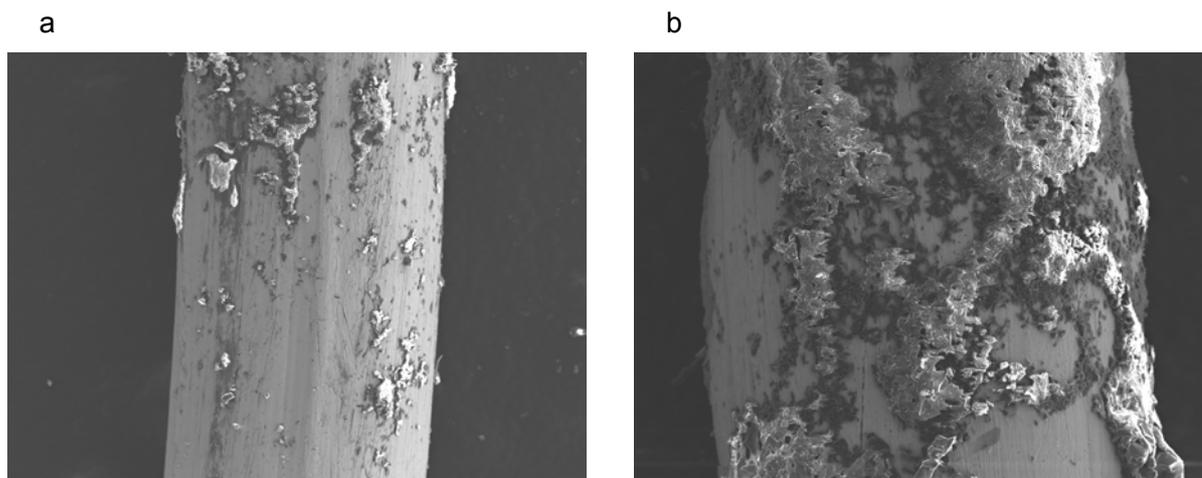


Figura 27. Interface metal/orgânico após crescimento potenciostático a 2,65V por 90 min, em ampliações de 60 e 100x, respectivamente: a) biftalato, b) furfural + biftalato.

Pela figura pode-se perceber a modificação superficial do eletrodo quando se comparam os mesmos procedimentos de crescimento adotados com o mesmo eletrodo, na ausência e na existência de furfural dissolvido no meio. É nítida a presença do filme formado, indicando também uma estrutura menos organizada comparativamente ao crescimento galvanostático, com menor aderência e com crescimento irregular e rugoso. Os mesmos comentários semelhantes à página 60 se aplicam neste caso. Os resultados satisfatórios envolvendo o recobrimento da superfície do eletrodo de platina quando submetido a perturbações pela aplicação de diferentes técnicas eletroquímicas, na presença de furfural, exigiu que se adotasse uma estratégia de caracterização do produto formado. Nesse sentido, os dados apresentados a seguir se referem às medidas auxiliares direcionadas para a determinação das propriedades físicas e químicas do filme obtido.

4.1.2. MEDIDAS AUXILIARES PARA CARACTERIZAÇÃO DO FILME

Medidas de condutividade e pH da solução de filme

Com o objetivo de se verificar o caráter do filme quanto ao tipo de solução formada pela dissolução do mesmo, seja iônica ou molecular, foram realizadas medidas de condutividade da solução aquosa pela dissolução do produto

formado na superfície do eletrodo após a polarização galvanostática na solução furfural/biftalato, e comparativamente, da solução de biftalato de potássio puro e do próprio solvente. Os volumes de água deionizada foram exatos 35 mL para 30 mg de substância dissolvida. Foram obtidos os seguintes resultados de condutividades específicas: água deionizada = $2,41 \mu\text{S cm}^{-1}$; solução do filme = $771,00 \mu\text{S cm}^{-1}$ e solução de biftalato de potássio puro = $487,00 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Observa-se um incremento quase duas vezes maior na condutividade da solução do filme obtido com furfural quando se compara a condutividade da solução de biftalato de potássio puro dissolvido. A este resultado podemos atribuir a maior quantidade de íons acrescentados pela dissolução do filme, mesmo sabendo que tanto a solução de biftalato de potássio quanto a do filme foram preparadas com a mesma quantidade de material.

O fato de o composto ser solúvel em água, associado ao caráter iônico do mesmo, sugere a possível formação de uma estrutura semelhante à de um polieletrólito.⁽⁷³⁾ Além disso, fica evidente a modificação da estrutura original do sal do eletrólito suporte, sendo este o primeiro dado seguro relativo à presença do biftalato na estrutura do filme.

Outro resultado importante foi o da medida de pH da solução aquosa do filme, preparado conforme descrito anteriormente e comparada com a solução aquosa de biftalato de potássio. Os valores obtidos foram: a) solução aquosa de biftalato de potássio pH = 4,26; b) solução aquosa do filme pH = 3,14 e, comparativamente, c) medida de pH da água pura utilizada = 6,85.

Estas medidas confirmam que a dissolução do filme gera espécies diferentes daquelas obtidas pelo biftalato de potássio. Tendo em vista o valor de pH medido, significa que uma maior quantidade de prótons foi gerada após a reação de dissolução com a água. Ao se confrontar este dado com os obtidos por medidas de condutividade, pode-se propor, inicialmente, que se trata de uma reação de hidrólise envolvendo a formação de substâncias como o ácido ftálico e o ácido furóico. Um primeiro esquema, envolvendo a participação destas espécies, é apresentado na figura 28.

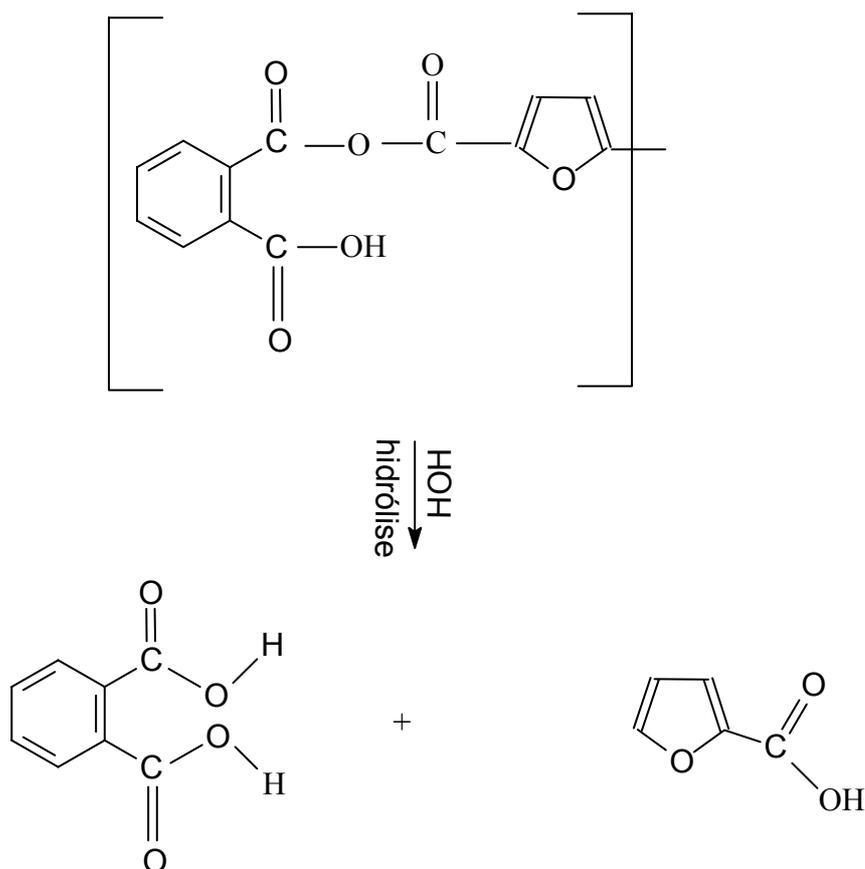


Figura 28. Esquema de formação das estruturas do ácido ftálico e do ácido furóico a partir da reação de hidrólise do filme furfural/biftalato.

Estes compostos estariam associados aos dados experimentais observados relativos ao valor mais baixo do pH da solução do filme, comparativamente ao da solução de biftalato de potássio. E confirmariam a existência de uma estrutura complexa, envolvendo não apenas o furfural como base do filme formado, mas também a presença do anel ftálico no filme.

Medidas de condutividade do filme

Estes ensaios foram feitos com o propósito de se avaliar o caráter condutor do filme formado sobre a superfície do eletrodo de platina. Evidências indiretas de que se trata de uma estrutura condutora podem ser observadas pelo comportamento do eletrodo modificado nos diferentes meios estudados anteriormente, a partir dos voltamogramas cíclicos, ou seja, se o filme tivesse uma característica isolante, não se obteriam correntes em quaisquer das regiões

de potenciais. Os dados apresentados abaixo se referem à determinação da condutividade do filme formado por ensaios galvanostáticos e potenciotáticos.

A condutividade do filme foi avaliada usando o método das quatro pontas.⁽⁸¹⁾ Para esta determinação, o filme formado sobre o eletrodo de platina foi retirado, solubilizado em água e recristalizado sobre uma lamínula de vidro. O material de recristalização foi utilizado para determinação da condutividade. O filme crescido galvanostaticamente mostrou condutividade igual a $150 \mu\text{S cm}^{-1}$, enquanto que o filme crescido potenciostaticamente apresentou condutividade igual a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$. Sabe-se que as condições de eletrossíntese afetam as características estruturais e morfológicas de um polímero. A condutividade também é afetada, e em geral, esta propriedade aumenta com a orientação e a cristalinidade do polímero.^(36,46)

A diferença nos valores de condutividade pode estar associada ao processo de obtenção do filme, visto que o método galvanostático visivelmente apresenta um maior crescimento no mesmo espaço de tempo de eletrólise. Este resultado está coerente com o observado na literatura.⁽⁷¹⁾

Os valores obtidos mostram uma condutividade aproximada de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, que está coerente com os valores obtidos para outros polímeros conforme tabela 1.

A tabela abaixo relaciona a condutividade elétrica de materiais, como alguns metais característicos, polímeros e substâncias; atribuindo-lhes o meio da condução. Nesta tabela também incluímos o valor da condutividade encontrado, pelo presente trabalho, ao filme polimérico de furfural/biftalato de potássio.

Material	$\kappa/S \text{ m}^{-1}$	Meio
Supercondutores (baixa temperatura)	∞	pares de elétrons
Ag	$6,3 \times 10^7$	elétrons
Cu	$6,0 \times 10^7$	elétrons
Ferro	10^7	elétrons
Poliacetileno altamente ordenado	10^7	pi elétrons
Poliacetileno	10^{-5} a 10^5	pi elétrons
Hg	$1,0 \times 10^6$	elétrons
Polianilina	10^{-5} a 10^6	pi elétrons
Germânio dopado	10^5	elétrons
C (grafite)	4×10^4	pi elétrons
Polipropileno	10^{-13} a 10^4	pi elétrons
Polipirrol	10^{-8} a 6×10^3	pi elétrons
→ Filme furfural/biftalato	10^{-2}	
KCl fundido (a 1043 K)	217	K^+ e Cl^-
H_2SO_4 5,2 mol L^{-1} (ácido de bateria)	82	H^+ e HSO_4^-
água do mar	5,2	cátions e ânions
Ge	2,2	elétrons e buracos (+)
KCl 0,10 mol. L^{-1}	1,3	K^+ e Cl^-
Silício	10^{-2}	
H_2O	$5,7 \times 10^{-6}$	H^+ e OH^-
Vidro típico	3×10^{-10}	cátions univalentes
Polietileno	10^{-11}	
Poliamida	10^{-13}	
$(CF_2)_\infty$ (teflon)	10^{-15}	
Poliestireno	10^{-16}	
vácuo e vários gases	0	

Tabela 1. Condutividade elétrica de vários materiais (298 K), de acordo com OLDHAM e MYLAND,⁽¹²⁾ adaptando valores de condutividade em grandezas segundo MAIA *et al.*,⁽⁴⁴⁾ incluindo valor obtido para filme polimérico de furfural/biftalato de potássio.

Medidas espectroscópicas - Ultravioleta

A comprovação da participação dos compostos envolvidos na formação da estrutura do filme polimérico formado foi feita também de forma indireta por medidas espectroscópicas. Sabendo que o furfural absorve fortemente as radiações eletromagnéticas na região do ultravioleta, determinou-se a quantidade de furfural consumido a partir do decaimento da absorção na solução após eletrólise e, por comparação, com a solução antes da eletrólise. Tanto os espectros de absorção apresentados a diferentes concentrações de furfural, como a curva de calibração obtida, confirmam a validade da idéia, conforme se observam nas figuras 29 e 30.

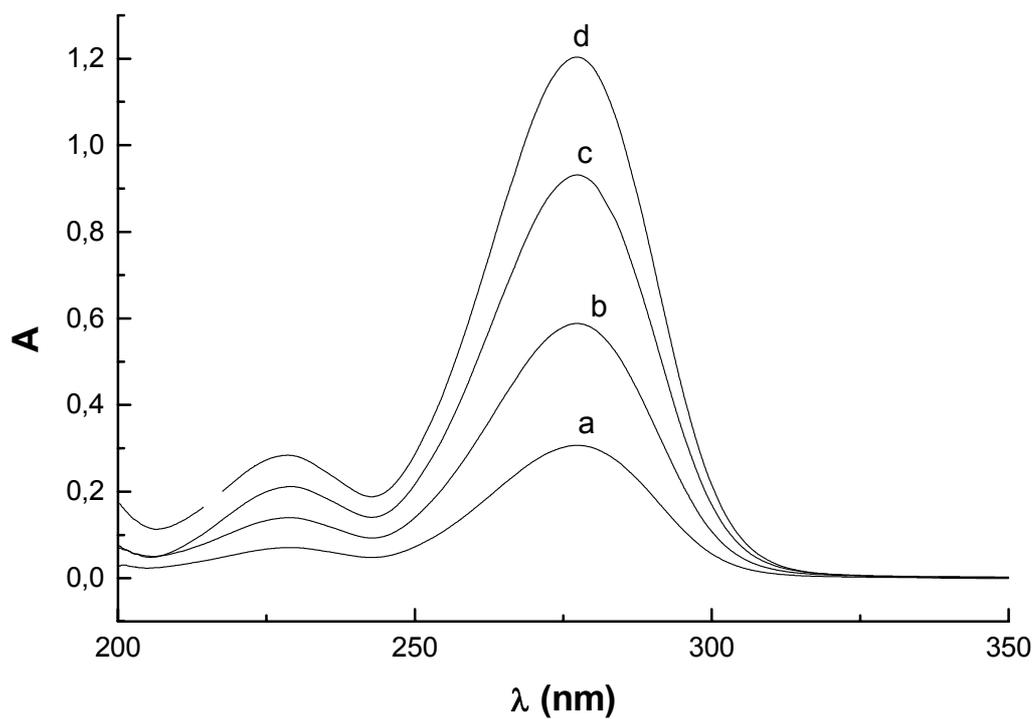


Figura 29. Espectro UV de soluções aquosas de furfural em diferentes concentrações: a) $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, b) $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, c) $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e d) $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

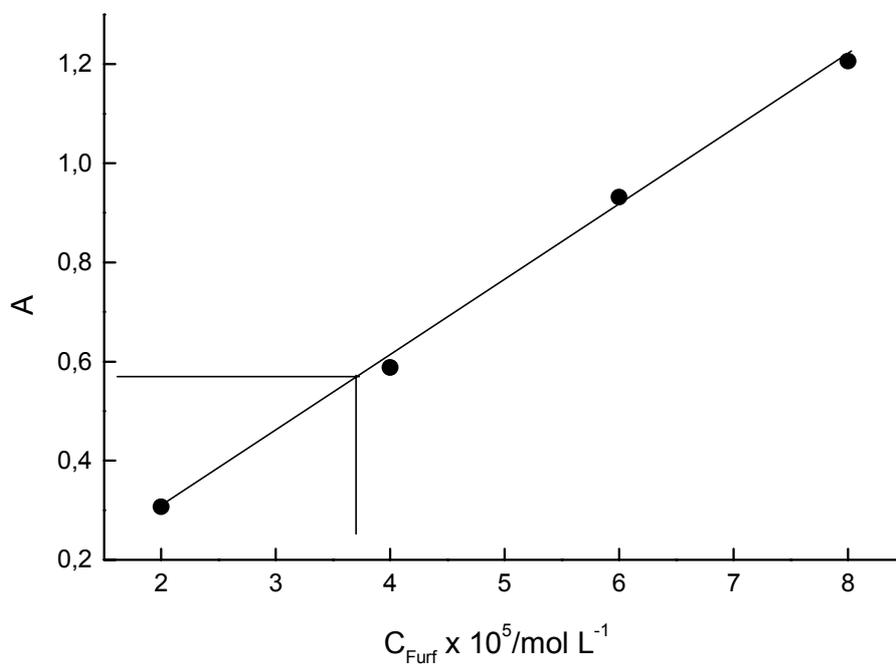


Figura 30. Curva de calibração da quantidade de furfural na solução em função da absorbância das soluções padrões, medidas na região de 270 nm.

Pelas figuras, fica evidente a correlação linear entre a concentração de furfural no meio e a absorvância da solução. Este fato foi utilizado para a determinação do furfural remanescente na solução de eletrólise, após o período de crescimento galvanostático do filme por 90 minutos sob corrente de 10 mA.

O valor da absorvância da solução de eletrólise permitiu os cálculos abaixo descritos.

- número de moles de furfural presente na amostra da solução, após eletrólise: $3,72 \times 10^{-3}$ moles

- número de moles de furfural presente na solução antes da eletrólise:

$$4,00 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

- número de moles de furfural consumido (n_F):

$$n_F = n - n' = (4,00 \times 10^{-3} - 3,72 \times 10^{-3}) \text{ moles} = 2,80 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

- cálculo da massa de furfural correspondente a esse número de moles de furfural consumido: $m = n.M = 2,80 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 96,09 \text{ g/mol} = 2,69 \times 10^{-2} \text{ g}$

Este valor que define a quantidade de furfural consumido, aparentemente, não representa nenhuma evidência da participação do composto na formação do filme. No entanto se calcularmos a massa de furfural teórica que deveria ser consumida, admitindo um processo oxidativo envolvendo $2 F$ por mol de furfural consumido, durante a aplicação de 10 mA de corrente por 90 minutos, têm-se o cálculo da massa teórica de furfural consumido de acordo com a reação abaixo:

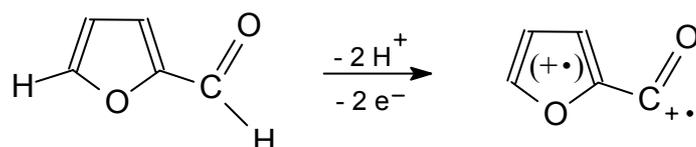


Figura 31. Esquema de reação para a oxidação eletroquímica do furfural sobre o eletrodo de platina.

Sabendo que a carga total exigida no processo é definida pela equação $Q = I \times t$, onde I é a corrente aplicada e t o tempo de eletrólise e que a massa do produto oxidado/reduzido é determinada pela expressão $m = Q.M/2F$, onde M é a massa molar do composto e F , a constante de Faraday; procedeu-se aos cálculos conforme descrição abaixo:

- Cálculo da massa de furfural consumido durante a eletrólise:

Corrente aplicada: 10 mA

Tempo de eletrólise: 90 minutos

$$m = 10 \times 10^{-3} \text{ A} \times 5400 \text{ s} \times 96,09 \text{ g/mol} / 2 \times 96487 \text{ C/mol}$$

$$m = 2,69 \times 10^{-2} \text{ g}$$

O valor encontrado tanto por determinação espectroscópica, quanto por cálculo de carga, são coincidentes e confirmam portanto, o envolvimento do furfural no processo de formação do filme polimérico; bem como a retirada de 2 Faraday de elétrons por mol de monômero consumido.

Medidas espectroscópicas - Ultravioleta do filme

Tendo em vista os resultados anteriores pensou-se em utilizar a mesma metodologia para a determinação da presença de furfural diretamente no filme obtido. A estratégia adotada consistiu na dissolução do mesmo tanto em água como em etanol absoluto e, por comparação, com as soluções preparadas com furfural e biftalato puros, verificar a coincidência dos espectros. A figura 32 apresenta os espectros de absorção do filme, do furfural, do biftalato e da mistura furfural + biftalato, todos dissolvidos em água e todas as soluções preparadas na mesma diluição.

Pela figura é evidente a presença do furfural na estrutura do filme formado na superfície do eletrodo de platina, após 90 minutos de eletrólise sob a aplicação de 10 mA de corrente. A solução contendo o filme apresentou um pico de absorção na região do ultravioleta em torno de 270 nm, o que se refere exclusivamente à presença do furfural, visto que a solução de biftalato não apresenta absorção neste comprimento de onda.

Pode-se interpretar este resultado como uma evidência indireta da presença do anel furânico na estrutura do filme, bem como do fato do anel não ter rompido, o que seria possível de ocorrer tendo em vista as condições da eletrólise.

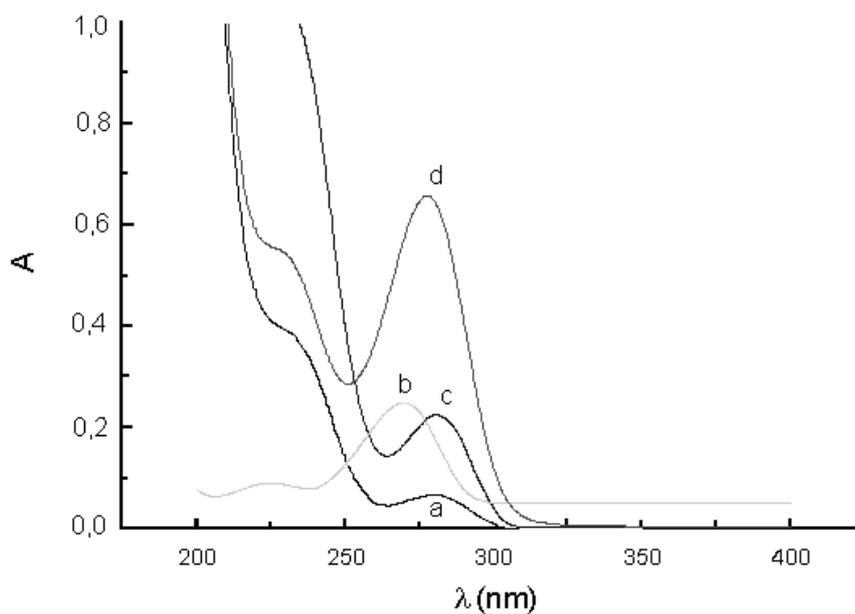


Figura 32. Espectro de UV da solução do filme furfural/bifthalato em água e de outras soluções: a) bifthalato puro, b) furfural puro c) solução de filme, e d) mistura furfural + bifthalato.

Tendo em vista que o filme apresenta uma maior solubilidade em etanol absoluto, estes ensaios foram repetidos nesse meio com o intuito de confirmar a presença do furfural na estrutura do filme. A figura 33 apresenta os espectros de absorção das mesmas soluções estudadas anteriormente, porém em etanol absoluto.

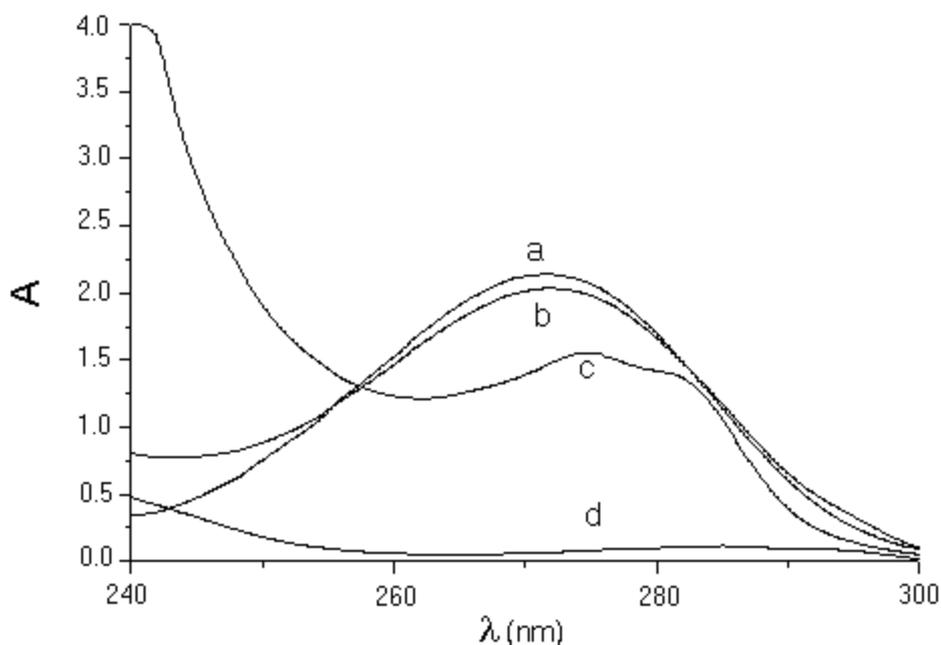


Figura 33. Espectro UV de soluções em meio etanólico absoluto: a) furfural, b) mistura de biftalato e furfural, c) solução de filme, e d) biftalato de potássio.

A mesma conclusão pode ser tirada ao se analisar os espectros das soluções em etanol, ou seja, a presença do furfural na estrutura do filme polimérico formado é confirmada pelo pico de absorção observado na região de 270 nm, quando se comparam os espectros das soluções contendo o filme e o furfural puro.

Nesse sentido podemos concluir que a estrutura do filme polimérico apresenta evidências de ser constituída por unidades de repetição envolvendo o anel furânico. Ao passo que, os resultados obtidos por medidas de condutividade e pH da solução do filme evidenciam a participação, também, do anel ftálico dentro de sua estrutura.

Medidas Térmicas - DSC

Os métodos de análise térmica de polímeros medem variações de um determinado parâmetro ocorridas como função da temperatura, aquecimento ou resfriamento, ou como uma função do tempo, a uma temperatura constante (modo isotérmico).⁽⁸²⁾ O fluxo de calor traduz a variação de entalpia em função do tempo ou da temperatura, que é o parâmetro medido na calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Os ensaios termo diferenciais foram efetuados com amostras do filme obtido galvanostaticamente, por raspagem direta da superfície do eletrodo. Nenhum tratamento químico foi aplicado ao mesmo. Nas figuras 34 e 35 são apresentadas as curvas DSC relativas ao primeiro e segundo aquecimentos da amostra de filme. Observa-se no primeiro aquecimento, uma transformação com intervalo de 65 °C (com pico máximo em 202,01 °C). A este pico pode-se associar o processo de decomposição do filme. O início desta transformação ocorreu em torno de 163,89 °C e o término em 230,13 °C. O aquecimento foi interrompido antes dos 280 °C evitando a decomposição do produto. O segundo aquecimento mostra um pico característico de transformação física,⁽⁸³⁾ observado em 130,74 °C, que iniciou em 129,27 °C e terminou em 137,51 °C. Por comparação com os dados de ponto de fusão da literatura,⁽⁸⁴⁾ pode-se atribuir que este pico corresponde a ponto de fusão do anidrido ftálico.

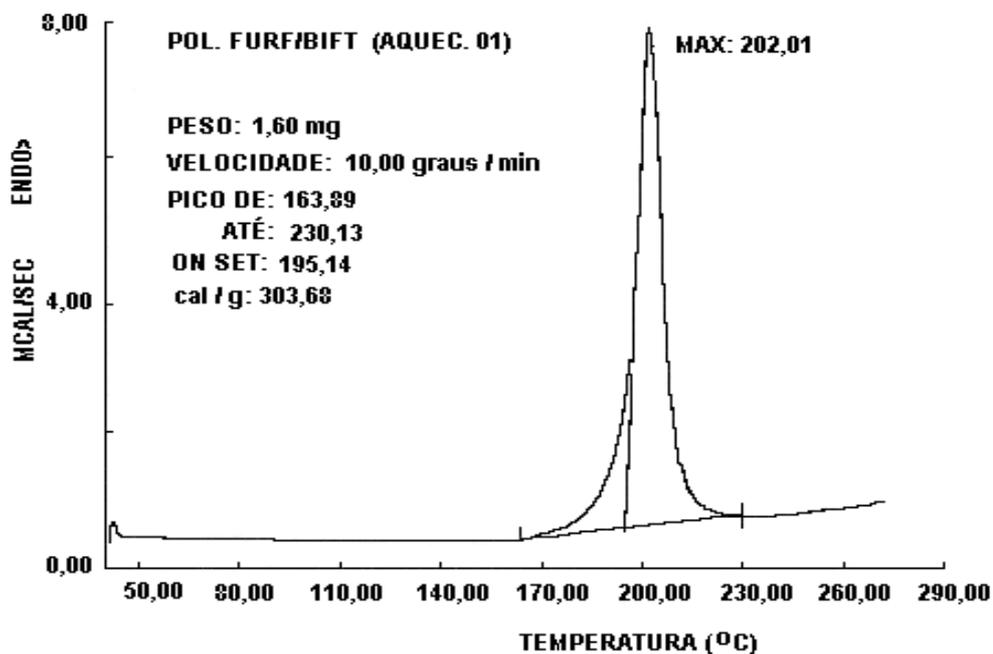


Figura 34. DSC em primeiro aquecimento de amostra de filme furfural/bifthalato obtido do crescimento galvanostático por 90 min a uma corrente de 10 mA.

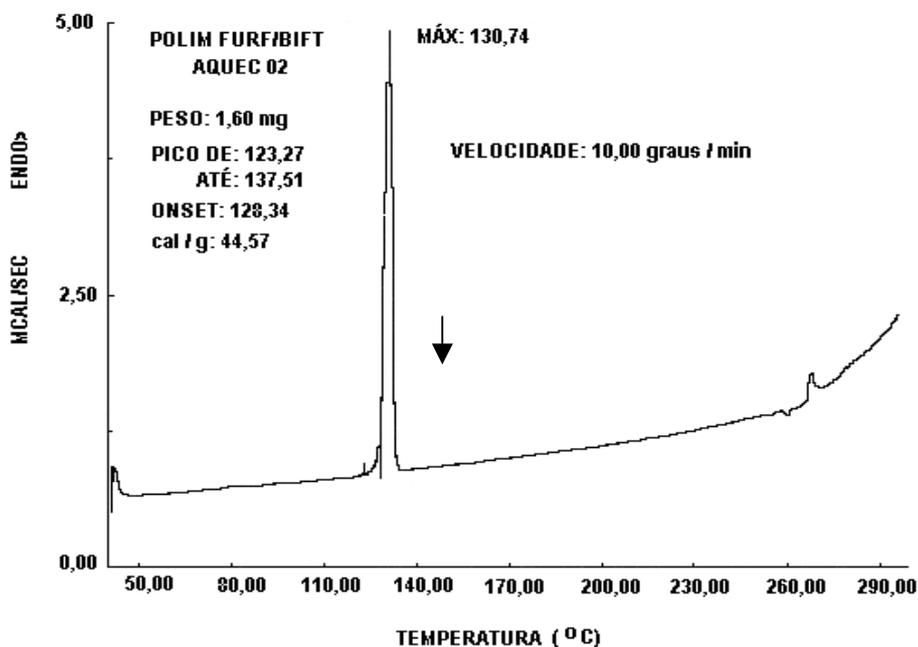


Figura 35. DSC em segundo aquecimento da amostra de filme furfural/bifthalato obtido de crescimento galvanostático por 90 min a uma corrente de 10 mA.

Uma interpretação mais precisa do significado dos dados obtidos com o filme foi possível, a partir dos estudos de decomposição térmica do bifthalato de potássio puro e do furfural puro, conforme se observa nas figuras 36 e 37.

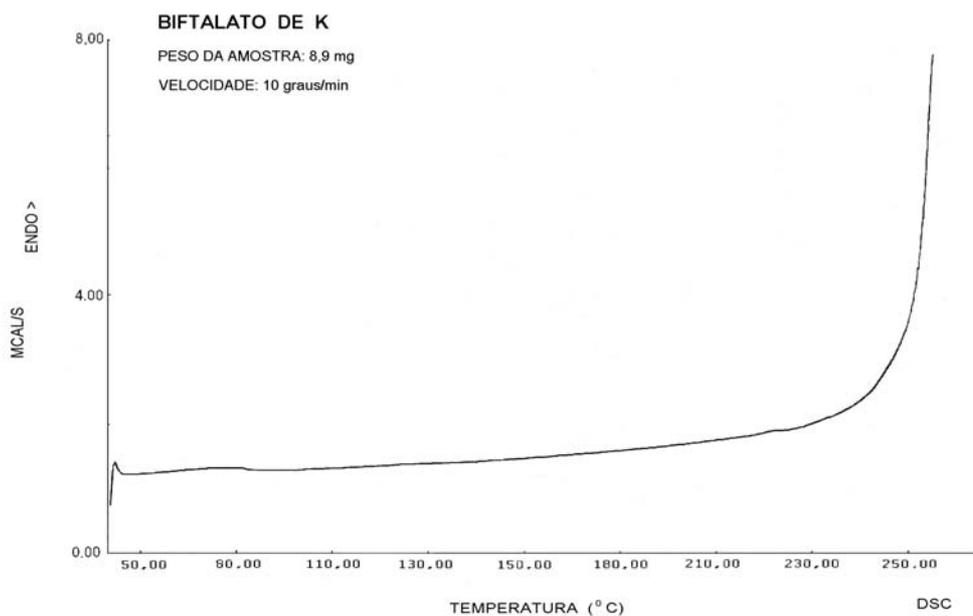


Figura 36. DSC em primeiro aquecimento da amostra do biftalato de potássio puro.

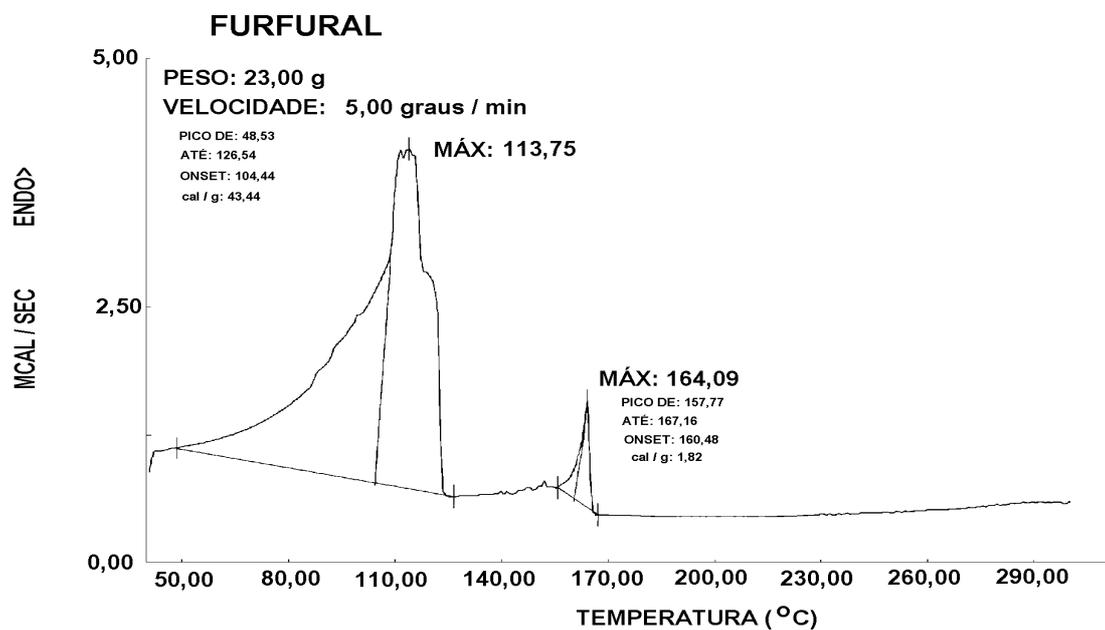


Figura 37. DSC da amostra de furfural puro.

Os ensaios termo diferenciais foram importantes, pois permitiram as seguintes observações:

- a) a amostra do filme se apresenta com uma temperatura de decomposição própria (202 °C) ou seja, não se aproxima do ponto de ebulição do furfural puro (164 °C), conforme se observa na figura 37 e não se aproxima da temperatura de decomposição do biftalato de potássio puro (290 °C), conforme se observa na figura 36;
- b) a estrutura do filme obtido galvanostaticamente apresenta unidades de furfural no corpo do filme, visto que o início do processo de decomposição térmica ocorre em uma temperatura próxima à do ponto de ebulição do mesmo;
- c) o mesmo comentário se aplica ao se confrontar os dados obtidos com o filme e o sal de biftalato de potássio puro, uma vez que o ponto de fusão do filme ocorre em temperaturas mais baixas;
- d) o fato de, no segundo aquecimento do filme, observar-se o pico característico de transformação física, correspondendo exatamente ao anidrido ftálico, permite concluir que o ânion biftalato está incorporado ao filme e que no primeiro aquecimento do filme todo furfural foi volatilizado.

Estas observações estão coerentes com os resultados obtidos por medidas de condutividade e pH da solução do filme e confirmam o esquema da estrutura do filme sugerida na reação de hidrólise. Este fato altera a proposta inicial de formação de um filme polimérico envolvendo a participação apenas da molécula de furfural e passa a trabalhar com a idéia de formação de um copolímero entre o furfural e o biftalato.

Medidas Térmicas - TGA

O processo de análise termogravimétrica consiste no aquecimento da amostra a ser analisada com acompanhamento da perda de peso da mesma, em função do aumento da temperatura. Este método foi escolhido com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do filme em função do aquecimento. A perda de peso percentual da amostra registrada em temperaturas definidas identifica o comportamento de espécies abstraídas e remanescentes frente ao aquecimento submetido. A figura 38 apresenta o TGA da amostra do filme, obtido diretamente da superfície do eletrodo submetido ao crescimento galvanostático durante 90 minutos, na presença de furfural. Pela figura observa-se que o

processo de perda da massa do filme inicia-se em torno de 190 °C e termina próximo da temperatura de decomposição do biftalato de potássio (figura 36) em torno de 290 °C, quando apenas 1,66% da massa inicial permaneceu no recipiente. Outro dado importante refere-se ao comportamento da curva que, pelo fato de observar uma perda de massa linear sem variações significativas na sua descendente, sugere a decomposição de uma única estrutura. Este dado reforça a idéia de que se trata de uma combinação química e não eletrostática envolvendo o furfural e o biftalato de potássio na formação do filme, caso contrário apareceriam variações de perda de massa indicando uma simples mistura dos compostos.

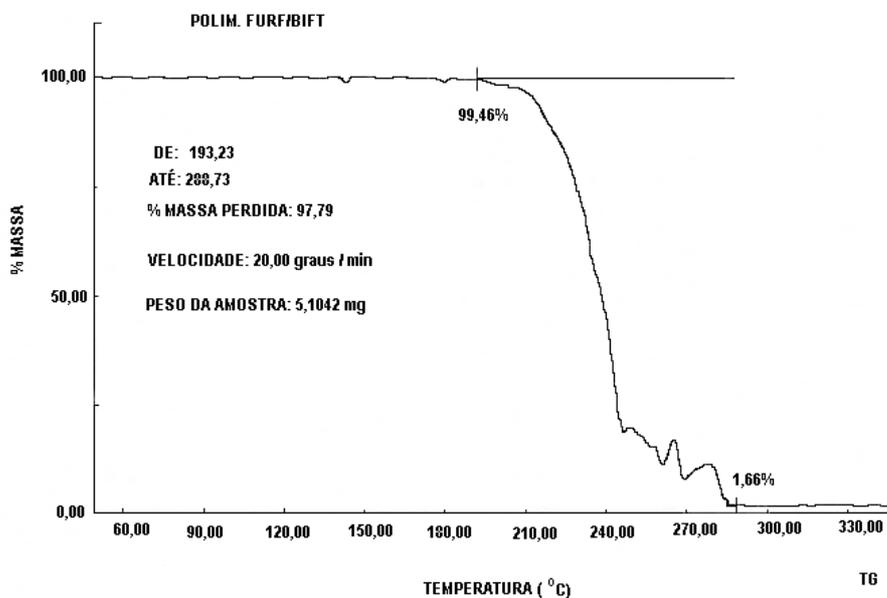


Figura 38. TGA do filme obtido pelo crescimento galvanostático por 90 min a uma corrente de 10 mA.

Medida de Permeação em Gel

Através da cromatografia de permeação em gel, que é por exclusão de tamanho, se determinou a massa média das cadeias do filme depositado sobre o eletrodo.

A cromatografia de permeação em gel foi utilizada com a finalidade de se determinar a massa molecular do filme formado. A figura 39 apresenta o desenvolvimento do cromatograma obtido com o filme proveniente de crescimento galvanostático durante 90 minutos ao se aplicar uma corrente de 10 mA.

Millenium Sample Information

GPC _ LOW

Nome Amostra:
FURF/BIFTAL
Amostra: 1 g
PS 2003

Tempo corrida: 45 min
Diluição: 1,00

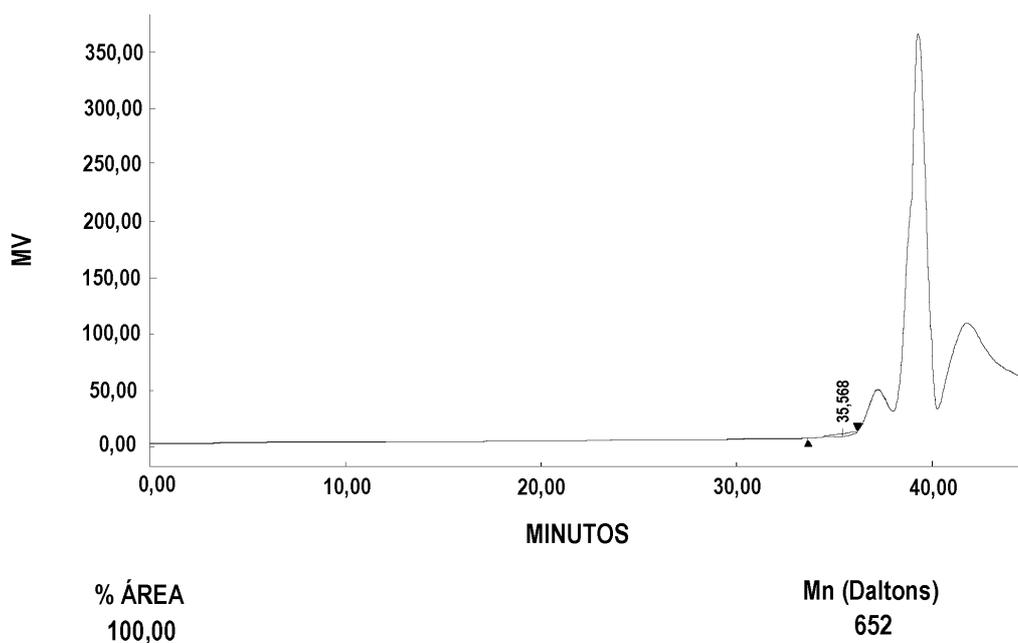


Figura 39. Cromatografia de permeação em gel do filme obtido por crescimento galvanostático durante 90 min e a aplicação de 10 mA de corrente.

A cromatografia de permeação em gel mostra uma estrutura macromolecular de massa média igual a 652 daltons (g/mol), o que não é da grandeza dos polímeros.⁽⁴⁶⁾ No entanto, o valor obtido não corresponde ao da massa molecular de nenhum dos componentes isoladamente.

Espectroscopia de Infravermelho

O método espectroscópico envolvendo a absorção da radiação eletromagnética na região do infravermelho se apresenta como uma ferramenta importante na determinação da provável estrutura molecular do filme formado. As principais vibrações moleculares, estiramento e deformação angular, originam bandas de absorção no IV que identificam a presença de grupos funcionais, como carbonila, nitrila, oxidrila, etc.

A figura 40 apresenta o espectro de infravermelho do filme obtido por polarização galvanostática durante 90 minutos.

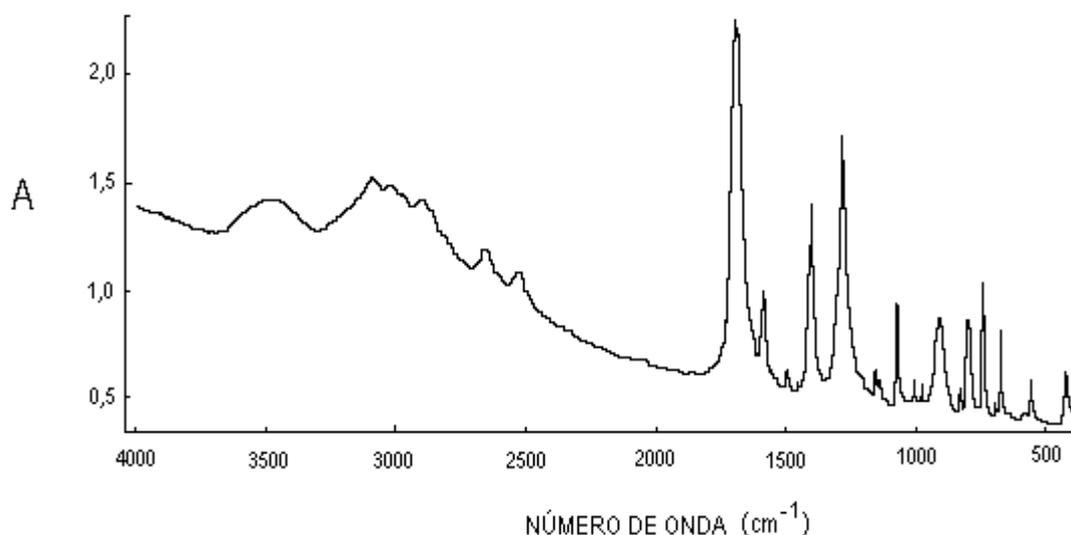


Figura 40. IV do filme de furfural + biftalato de potássio raspado do eletrodo de Pt após crescimento galvanostático.

O anel benzênico mostra bandas características em região de baixa frequência, entre 900 e 675 cm^{-1} , devido à deformação fora do plano das ligações C-H do anel. As regiões de deformação angular no plano aparecem entre 1300 e 1100 cm^{-1} . Já as bandas de deformação axial do C-H de aromáticos mostram-se entre 3100 e 3000 cm^{-1} .

Anéis de cinco membros de compostos hetero aromáticos de N ou O com duas duplas no anel, como pirrol e furano, podem mostrar bandas em torno de

1070 cm^{-1} , bandas de estiramento do anel (três), em torno de 1600, 1500 e 1400 cm^{-1} ; assim como de 3180 a 3090 cm^{-1} correspondentes a estiramento CH.⁽⁸⁵⁾

Quanto aos grupos funcionais⁽⁷²⁾ dos compostos que julgamos presentes, sabe-se que: a) a carbonila de aldeídos mostra-se em torno de 1740 cm^{-1} , sendo que a presença de insaturações pode diminuir a região de absorção; b) uma banda de estiramento CH do grupo aldeído em geral aparece numa região entre 2750 - 2715 cm^{-1} ; c) sobre a carbonila de um éster, deve-se observar uma intensa banda de deformação axial de C-O na região de 1300 a 1100 cm^{-1} .

Desta maneira, analisando o espectro do filme obtido podemos sugerir bandas intensas associadas a carbonila (C=O) da carboxila (COOH) do biftalato, entre 1710 e 1685 cm^{-1} , que também podem corresponder a carbonila do furfural. Em 1395 e 1276 cm^{-1} estão presentes bandas correspondentes ao anel furânico, sendo possível que a última também proceda da oxidrila do ácido carboxílico, neste ponto, e em 3000 cm^{-1} . Em 1078 cm^{-1} , pelo estiramento C-O podemos reconhecer a presença do anel do furfural. A presença destas bandas é um indicativo da manutenção dos dois anéis (furânico e ftálico) no filme, bem como a carboxila do biftalato e a carbonila do furfural.

A carbonila da carboxila dissociada quando ligada ao carbono da posição 5 do anel do furfural pode estar atribuída às bandas entre 1750 e 1700 cm^{-1} .

Sabendo-se ainda que os ácidos carboxílicos podem formar pontes de hidrogênio intermoleculares com éteres como tetrahidrofurano, com substâncias que possam atuar como aceptores de prótons, e mesmo solventes, agindo como bases de Bronsted; supomos que uma absorção O-H em 3100 cm^{-1} no espectro do filme possa derivar-se de pontes de hidrogênio entre as diferentes espécies presentes.

Espectroscopia Raman (ER)

Por esta técnica é medida a radiação espalhada por uma amostra colocada a 90° entre o detector e a fonte, que emite radiação monocromática na região do visível.⁽⁸⁵⁾ A intensidade da absorção no espectro Raman depende da polarizabilidade e não de mudanças do momento de dipolo das ligações.⁽⁷²⁾ Desta maneira, o modo simétrico de uma molécula é inativo no infravermelho, mas facilmente observável no espectro Raman. Por este motivo, optamos pela

realização também desta análise. A figura 41 mostra o espectro Raman do filme de furfural/biftalato obtido galvanostaticamente, sob corrente de 10 mA durante 90 minutos, destacando superiormente à esquerda, região de banda de ligação carbono-hidrogênio atribuída ao furfural.

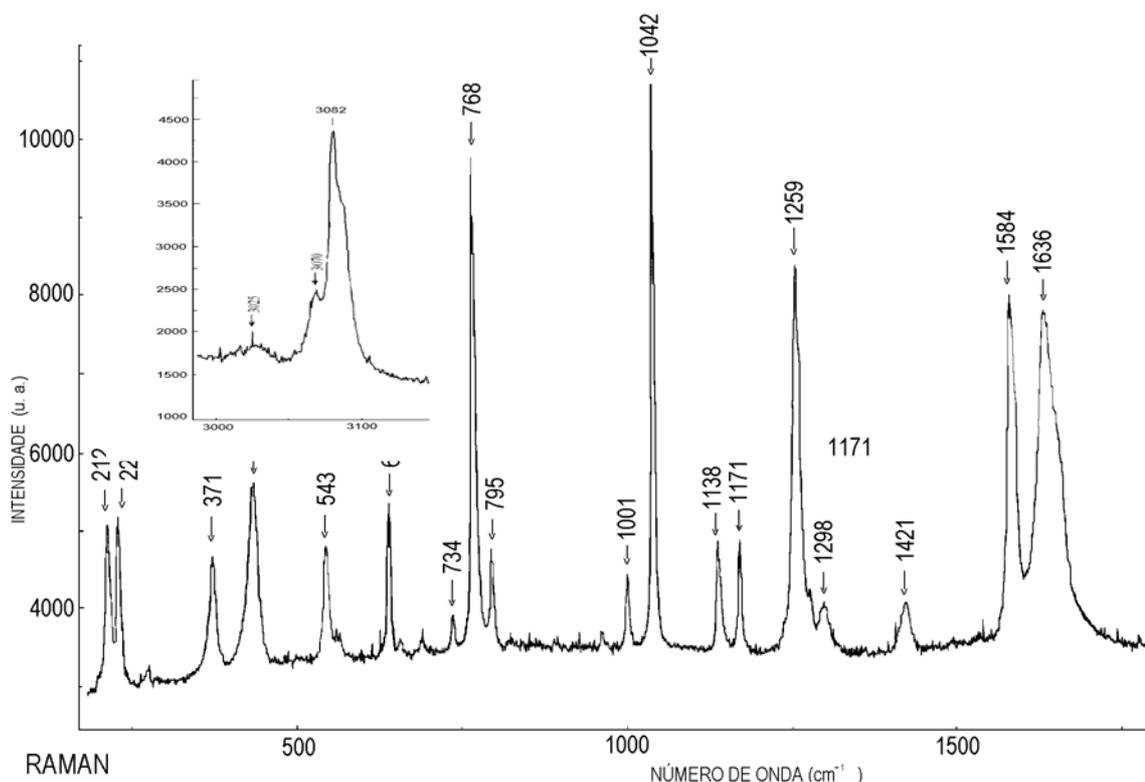


Figura 41. Espectro de Raman do filme polimérico raspado do eletrodo de platina após 90 minutos sob aplicação de uma corrente de 10 mA, apresentando em destaque a região de 3000 cm^{-1} .

Na figura acima se destacam as bandas correspondentes às absorções, em cm^{-1} , de: a) 3082 (C-H furfural), b) 3070 (anel aromático), c) 3025 (aromático ftalato), d) 1584 (anel furânico), e) 1298 (furfural e C-C-O biftalato), f) 1171 (furfural C-C aldeído aromático), g) 1138 (éster C-CO), h) 1001 (OH-O ácido carboxílico), i) 1042 (furfural), j) 734 (anel ftalato). As regiões abaixo de 550 cm^{-1} traduzem vibrações carbono-carbono do anel benzênico, neste caso caracterizado por ligação orto do ftalato, além da movimentação do hidrogênio na mesma direção dos átomos de carbono.

O filme de polifurano obtido por eletroredução do 2,5 dibromofurano, citado no *Handbook of Chemistry and Physics 51st Edition* apresentou um espectro Raman ressaltando a presença do pico próximo a 1590 cm^{-1} como

sendo devido ao estiramento da ligação C-C que ocorre ao longo da deslocalização dos elétrons π .⁽⁸⁴⁾

Somente a região de presença da carbonila não diferencia ésteres de anel aromático, como benzoatos de ftalatos, tereftalatos ou isoftalatos. Em todos, a carbonila é reconhecida em 1750 cm^{-1} . No entanto, o anel no primeiro é identificado em 1070 , 1030 e 710 cm^{-1} . No segundo, o anel é identificado em 1040 e 745 cm^{-1} . No terceiro, em 1020 e 730 cm^{-1} . No quarto, apenas em 730 cm^{-1} .⁽⁸⁵⁾

Os espectros de Raman identificam as presenças dos anéis aromático do biftalato e furânico do furfural, nas regiões de 1040 e 745 cm^{-1} , ao primeiro, e de 1042 e 1171 cm^{-1} , ao segundo.

As bandas de estiramento correspondentes a $(\text{O}=\text{C}-\text{H})$,⁽⁸⁵⁾ características em 2805 cm^{-1} não são observadas no espectro de Raman, o que nos leva a suposição de que o hidrogênio do grupo aldeído não se encontra mais ligado ao furfural, estando o mesmo ligado a outras espécies também por este ponto.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Esta análise teve por objetivo, através da verificação do número, natureza e a vizinhança na molécula (de hidrogênios, no caso de RMN ^1H e de carbonos, em RMN ^{13}C), sugerir-se a possível estrutura da mesma. O espectro de RMN ^1H de um composto nos dá três tipos de informações: a) o deslocamento químico de um sinal informa o ambiente do hidrogênio envolvido, b) a multiplicidade nos diz quantos hidrogênios vizinhos existem e c) a área sob o pico nos diz quantos hidrogênios estão envolvidos.

A primeira etapa destes procedimentos refere-se aos testes de solubilidade do filme em solventes como água, clorofórmio, benzeno, dimetilssulfóxido e etanol absoluto, objetivando a melhor forma de se preparar a solução de análise. Os resultados obtidos confirmam o etanol absoluto como o melhor solvente para o filme, tendo em vista a turbidez das demais soluções. Mesmo assim, foram feitos espectros de RMN em clorofórmio e em água.

A figura 42 apresenta o espectro de RMN de hidrogênio do filme dissolvido em etanol absoluto. Pelas análises dos picos em torno de 8 ppm pode-se sugerir a presença do anel furânico na estrutura do filme, principalmente quando se compara o espectro de RMN ^1H do furfural puro. A estes se atribuiu como sendo os picos associados aos hidrogênios do furfural. Ao se comparar com o espectro do filme, a ausência de dois desses picos sugere que os mesmos foram consumidos no processo de oxidação anódica conforme se observa na figura 42. De uma certa forma, esta informação está corroborando o mecanismo que será proposto adiante, envolvendo a estrutura complexa do filme com a participação do anel furânico sem a presença de dois hidrogênios. É importante salientar que, neste solvente, não se consegue dissolver o sal de biftalato de potássio puro, a não ser conjugado com o furfural. Indiretamente pode-se considerar esta propriedade química do filme como sendo uma evidência da estrutura complexa do mesmo, envolvendo a participação dos dois monômeros.

A figura abaixo mostra, de maneira ampliada e destacada à esquerda, região atribuída aos hidrogênios do anel furânico, observados no espectro do filme.

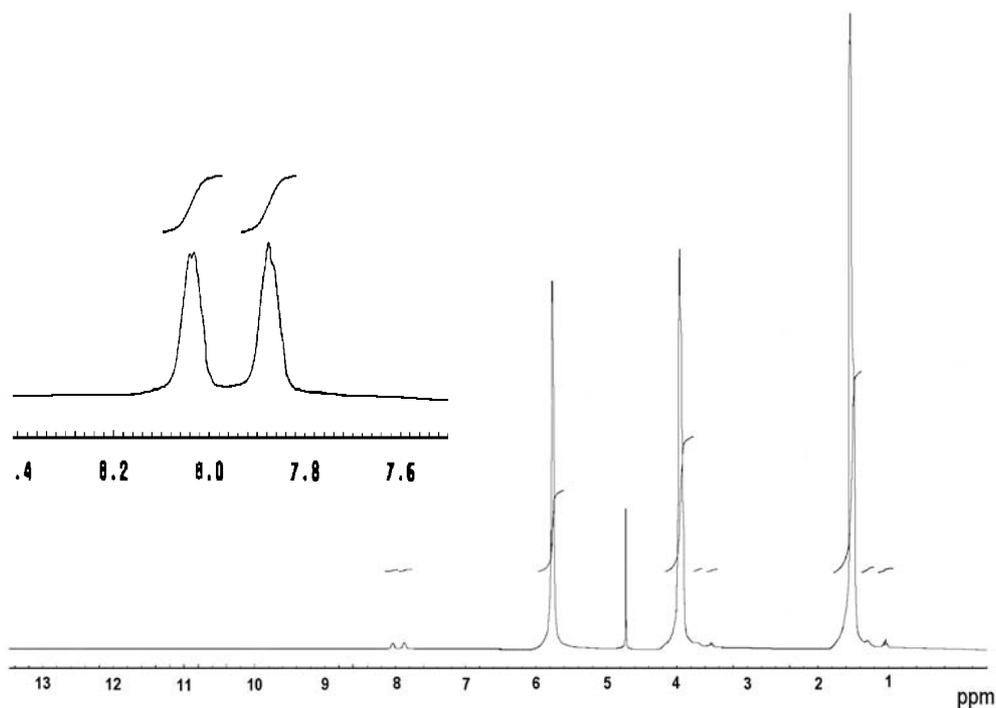


Figura 42. RMN ^1H do filme polimérico de furfural/biftalato de potássio obtido galvanostaticamente sob 10 mA durante 90 minutos em meio etanol absoluto e acumulado de 16 horas.

A figura 43 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C de uma amostra de filme preparado galvanostaticamente durante 90 minutos sob a aplicação de uma corrente de 10 mA, dissolvido em etanol absoluto.

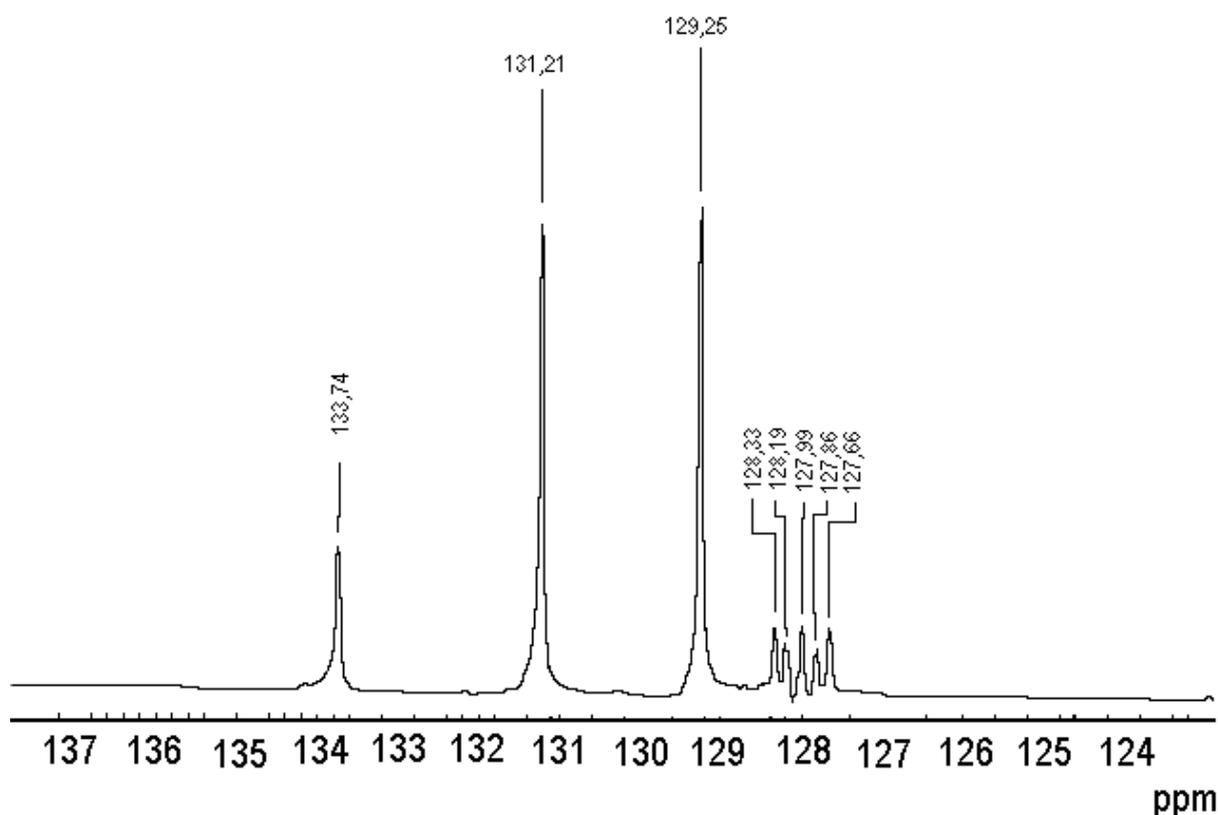


Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C do filme dissolvido em etanol absoluto, acumulado durante 18 horas, capilar de C_6H_6 .

Pelos sinais observados em 129 ppm, 131 ppm e 134 ppm, pode-se sugerir a presença dos carbonos do anel ftálico, como descrito em PAVIA et al. (1999). Aos picos observados em torno de 128 ppm, atribui-se os carbonos do anel furânico.⁽⁸⁶⁾ Este espectro evidencia a participação dos dois anéis na formação da estrutura polimérica do filme originado sobre a superfície do eletrodo de platina. Outra informação importante refere-se ao fato dos anéis não terem se rompido apesar do alto campo elétrico imposto durante a eletrólise. Além disso, observou-se a presença do carbono da carbonila de éster em 170,55 ppm. Estes dados serviram de base para a proposta de mecanismo sugerido adiante.

Mecanismo de formação do filme de furfural/biftalato de potássio

A resinificação eletroquímica do furfural é um processo mais complexo daquele proposto para resina de furfuraldeído produzida quimicamente.^(6,25)

A estrutura do filme atende a proposta de polimerização catiônica envolvendo um mecanismo de iniciação e propagação.^(15,49) Entretanto, considerando dados espectroscópicos e outras informações, é possível inferir o mecanismo proposto, conforme esquematizado na figura 44.

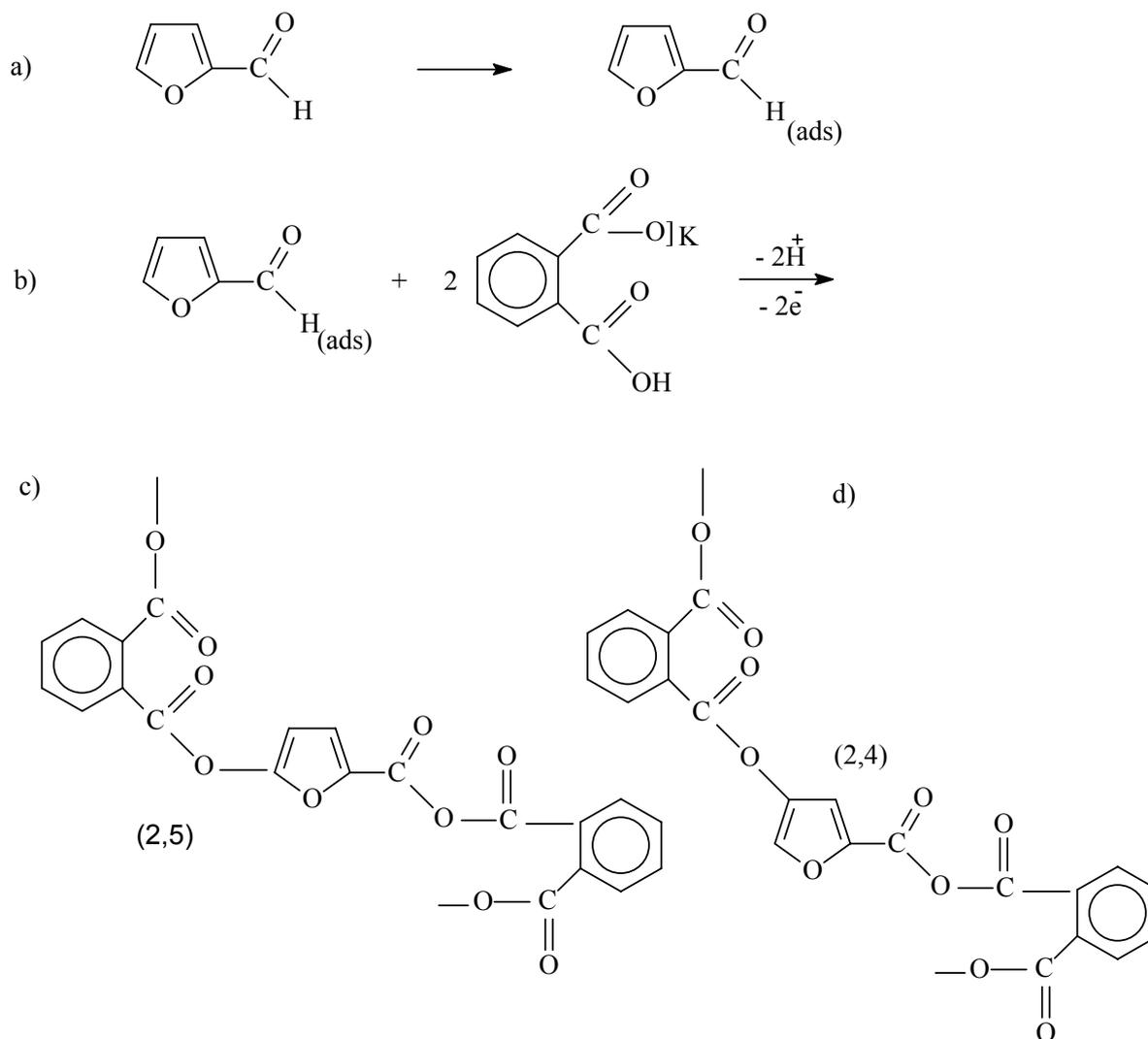


Figura 44. Esquema de combinação dos monômeros de furfural e biftalato de potássio.

A proposta de mecanismo envolve, como passo inicial, a adsorção do furfural ao eletrodo positivado (a). O furfural combina-se com duas moléculas de biftalato de potássio (b). Através da oxidação e saída de dois prótons do furfural, prevê-se duas alternativas de combinação éster entre este último e o biftalato; nas posições 2,4 e 2,5 (c) e (d).

4.1.3. Conclusões preliminares

Dos resultados obtidos a partir dos estudos da eletrooxidação do furfural sobre o eletrodo de platina, pode-se observar os seguintes pontos:

- a) formação de um filme sobre a superfície do eletrodo de platina;
- b) interação apropriada entre o furfural e o biftalato de potássio, de maneira que somente com a participação do segundo, ocorre a formação do filme por oxidação do furfural em meio aquoso sobre o eletrodo de Pt;
- c) ocorrência da formação do filme de furfural + biftalato de potássio por três diferentes técnicas eletroquímicas utilizadas: galvanostática, potenciostática e por voltametria cíclica;
- d) o crescimento do filme galvanostaticamente foi o mais eficiente em volume e aderência;
- e) o filme é condutor de eletricidade, embora pouco condutor ($150 \mu\text{S cm}^{-1}$ quando obtido galvanostaticamente);
- f) a olho nu e através das fotografias digitais observa-se a formação de uma cobertura branca e espessa sobre ao eletrodo de Pt, que ao microscópio eletrônico apresenta-se nitidamente;
- g) alteração do comportamento eletroquímico do eletrodo de platina, modificado pela presença do filme, tanto em solução de ácido sulfúrico, como em solução de biftalato de potássio.

4.2. Eletrodo de Carbono Vítreo Reticulado

Estes experimentos foram feitos com o objetivo de se comprovar a formação do filme polimérico sobre outra superfície que não fosse a da platina. O interesse deste direcionamento se explica por uma possível aplicação do eletrodo modificado, envolvendo processos analíticos vinculados às questões ambientais, visto que estas estruturas podem adsorver íons de metais pesados.^(33,34,87) A estratégia adotada nestes ensaios, baseou-se na utilizada para a formação e caracterização do filme formado na superfície do eletrodo de platina. Nesse sentido foi utilizada semelhante solução de trabalho contendo biftalato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e 80 mmol L^{-1} de furfural dissolvidos em água. Foram mantidas as condições ótimas de formação do filme observadas para a platina.

O desenvolvimento do filme sobre o carbono vítreo reticulado (CVR) foi pesquisado pela aplicação das três técnicas eletroquímicas, ou seja, por voltametria cíclica, por cronoamperometria e por cronopotenciometria.

4.2.1. Ensaios galvanostáticos

Caracterização visual do filme formado

A figura 45 apresenta uma fotografia digital com ampliação, da superfície do eletrodo de CVR de 20 ppi, após o crescimento do filme durante 90 minutos sob a aplicação de 10 mA de corrente. A visualização do filme é auxiliada por uma seta indicadora. Como a submersão do eletrodo na solução de eletrólise foi parcial, observa-se nitidamente uma faixa de separação entre as duas superfícies. A comprovação deste processo sobre um eletrodo poroso motivou o direcionamento do trabalho para o estudo com um eletrodo de maior número de poros. A figura 46 apresenta a fotografia digital do eletrodo de CVR com 60 ppi, modificado pela presença do filme obtido pelo mesmo procedimento.

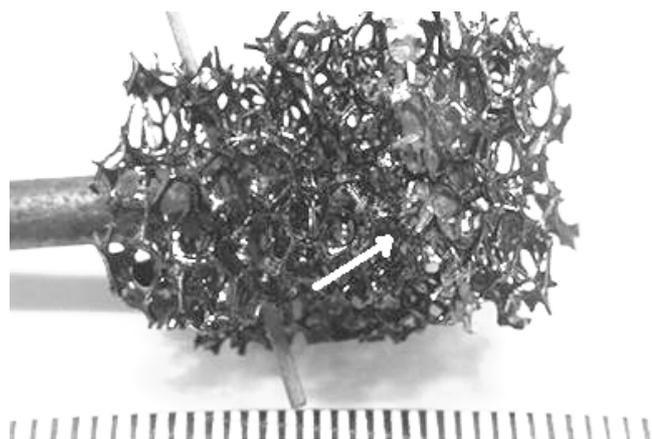


Figura 45. Fotografia em zoom do filme de furfural + biftalato obtido por crescimento galvanostático sobre CVR 20 ppi.

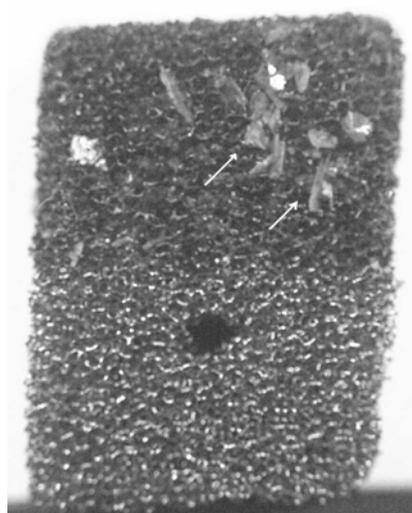


Figura 46. Fotografia em zoon do filme de furfural + biftalato obtido por crescimento galvanostático sobre CVR 60 ppi.

Os mesmos comentários se aplicam à figura 46, visto que o filme é perfeitamente visível, inclusive com a interface de separação onde se observa o limite de submersão do eletrodo. Além da comprovação visual, a alteração do comportamento eletroquímico do eletrodo de CVR pela presença do filme foi evidenciada pela aplicação da mesma estratégia aplicada ao eletrodo de platina conforme descrito anteriormente (página 48).

A figura 47 apresenta, comparativamente, o perfil eletroquímico do eletrodo recoberto ou não pelo filme, registrado em biftalato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

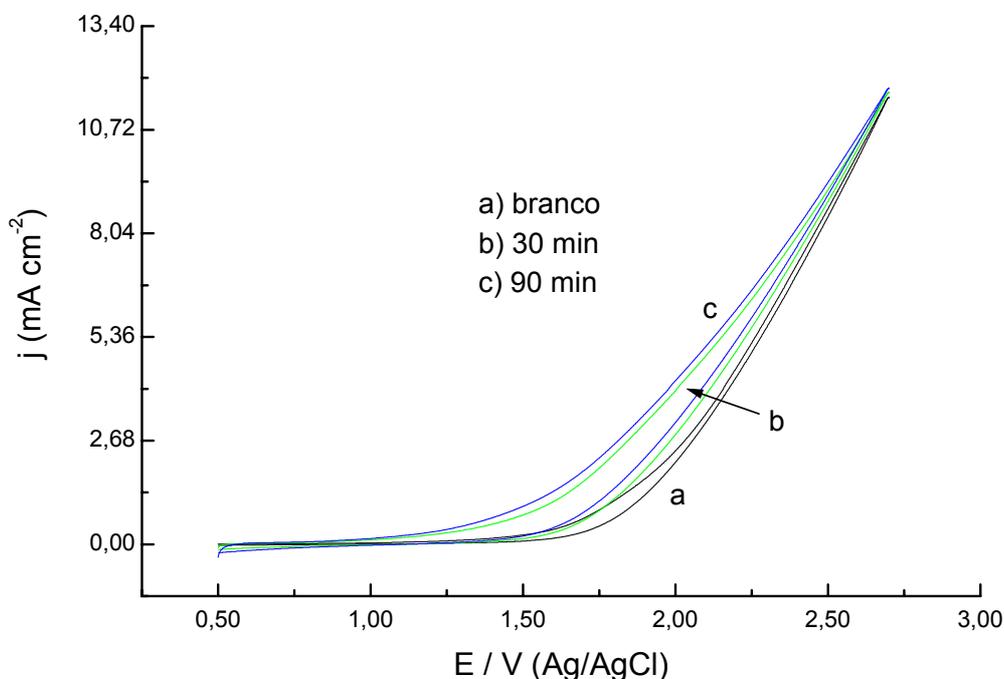


Figura 47. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CVR 60 ppi, modificado galvanostaticamente, após 2 tempos de crescimento do filme sob $I = 10 \text{ mA}$, registrados em biftalato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

As condições deste experimento foram modificadas comparativamente ao eletrodo de platina com relação ao intervalo de potencial, que variou de $0,50 \text{ V}$ a $2,70 \text{ V}$ (Ag/AgCl; KCl 3 mol L^{-1}). Observa-se um nítido aumento das correntes anódicas com o aumento no tempo de polarização do crescimento do filme.

Este efeito pode estar relacionado às características do composto formado, bem como ao aumento da área superficial do eletrodo em função da presença do filme.⁽⁴⁰⁾

4.2.2. Crescimento do filme por voltametria cíclica

Caracterização visual do filme formado

A figura 48 apresenta a fotografia digital do eletrodo de CVR modificado pela presença do filme polimérico obtido por voltametria cíclica no intervalo de potencial de 2,0 V a 2,70 V (Ag/AgCl) durante 600 ciclos, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Tendo em vista que o eletrodo estava parcialmente submerso, a visualização da interface também é possível.

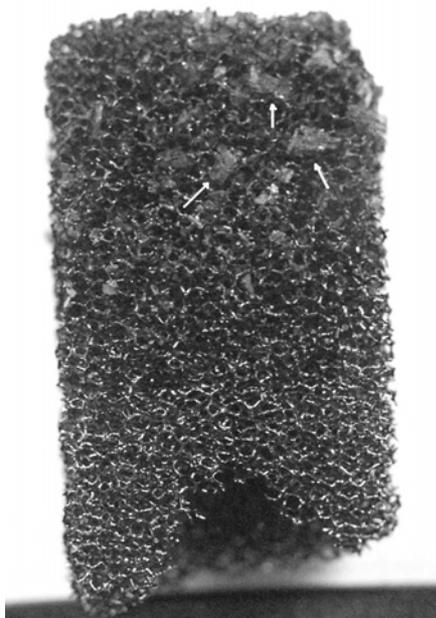


Figura 48. Fotografia em zoon do filme de furfural + biftalato obtido sobre CVR 60 ppi por voltametria cíclica de 600 ciclos em $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de 2,0 a 2,7 V (Ag/AgCl).

Na figura destacam-se a presença de aglomerados aderidos na estrutura do eletrodo após 600 ciclos.

A caracterização da presença do filme orgânico sobre a superfície do eletrodo foi feita de maneira semelhante ao processo galvanostático. Os perfis voltamétricos foram obtidos de eletrodos modificados transferidos para soluções aquosas de biftalato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sem a presença de furfural quando usados para este propósito.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de CVR em biftalato de potássio modificado ou não pela formação do filme pode ser visualizado na figura 49.

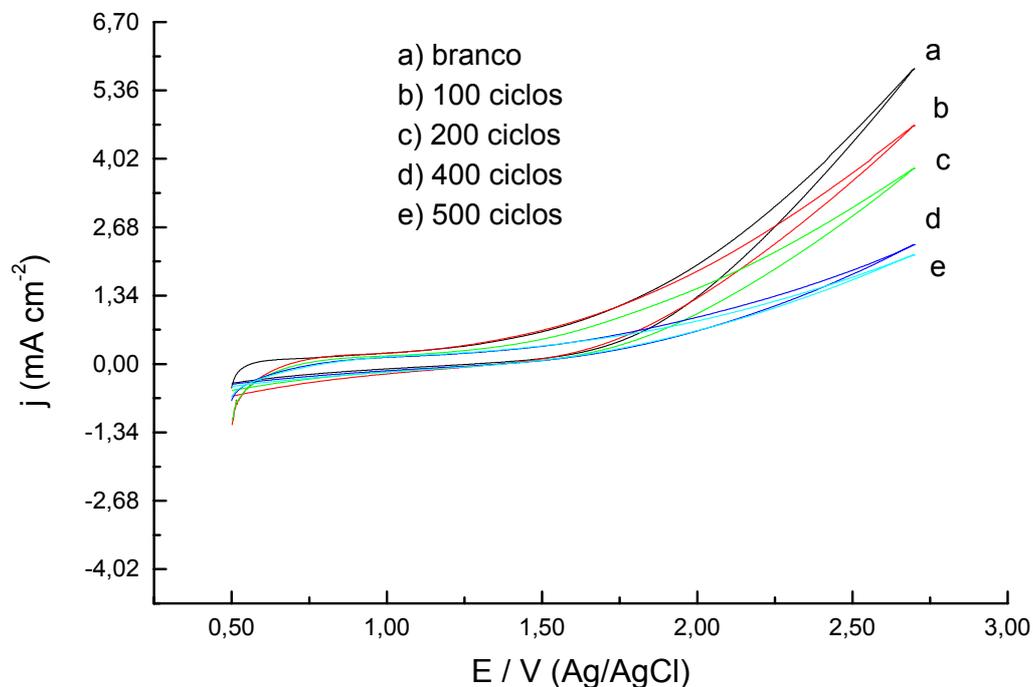


Figura 49. Voltamogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} do eletrodo CVR 60 ppi modificado por diferentes números de ciclos, em biftalato de potássio, $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de 2,0 a 2,70 V (Ag/AgCl).

Este resultado indica o recobrimento da superfície ativa do eletrodo proporcionalmente com o aumento do número de ciclos. No entanto, de forma diferente ao observado pelo crescimento galvanostático, as correntes anódicas registradas no intervalo de potencial de 0,50 V a 2,70 V (Ag/AgCl) diminuíram sistematicamente com o aumento do número de ciclos. Por se tratar de um método com variação contínua de potencial, a diferença de comportamento pode estar relacionada com a estrutura do filme obtido.⁽⁷⁸⁾

4.2.3. Crescimento do filme potenciostaticamente

Caracterização visual do filme formado

A figura 50 apresenta a fotografia digital do eletrodo de CVR modificado pela presença do filme polimérico obtido potenciostaticamente no potencial de 3,0 V (Ag/AgCl), durante 90 minutos. Tendo em vista que o eletrodo estava parcialmente submerso, a visualização da interface também é possível.

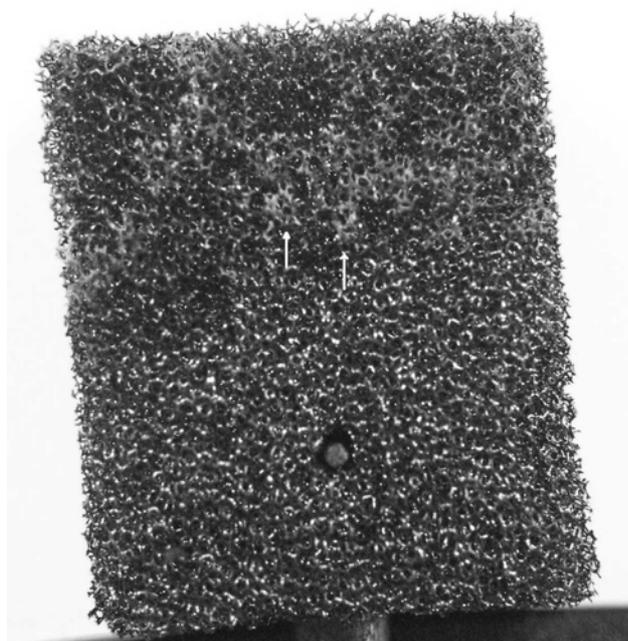


Figura 50. Fotografia em zoon do eletrodo de CVR 60 ppi modificado por furfural + biftalato crescido por 90 min em 3,0 V (Ag/AgCl).

A formação do filme é visível na estrutura do CVR, uma vez que a superfície de separação da parte submersa do eletrodo ficou bem evidenciada.

A mesma estratégia foi aplicada para confirmar a presença do filme sobre a superfície do eletrodo. O resultado dos perfis dos voltamogramas de quando o eletrodo modificado foi transferido para solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de biftalato de potássio foi usado com este propósito. A figura 51 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo não modificado e modificado após diferentes tempos de polarização potenciostática.

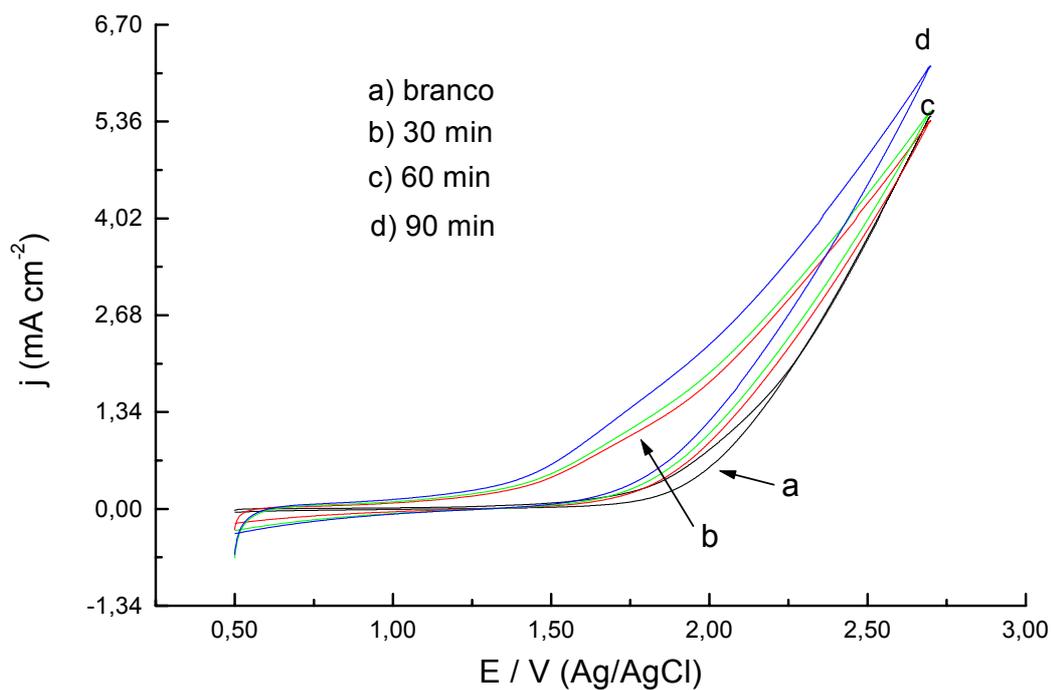


Figura 51. Voltamogramas cíclicos do CVR 60 ppi modificado potenciostaticamente em 3 tempos por aplicação de um potencial de 3,0 V (Ag/AgCl), a $v = 100$ mV/s, em biftalato de potássio 0,10 mol L⁻¹ aerado.

Semelhantermente ao observado nos ensaios galvanostáticos, as correntes anódicas crescem com o aumento do tempo de polarização no potencial de 3,0 V(Ag/AgCl). Tendo em vista que se trata de um procedimento onde o potencial se mantém fixo, é coerente imaginar que a estrutura do filme formado deva ter as mesmas características.⁽⁶⁰⁾ Os mesmos comentários feitos anteriormente aos dados galvanostáticos, se aplicam nestes experimentos.

4.2.4. Conclusões parciais dos resultados com CVR

Os resultados obtidos permitem propor as seguintes conclusões:

a) interação apropriada entre o furfural e o biftalato de potássio, de maneira que somente com a participação do segundo, ocorre a formação do filme por oxidação do furfural em meio aquoso sobre o eletrodo de CVR;

b) ocorrência da formação do filme de furfural + biftalato de potássio por três diferentes técnicas eletroquímicas utilizadas: galvanostática, potenciostática e por voltametria cíclica;

c) o crescimento do filme galvanostaticamente foi o mais eficiente em volume e aderência;

d) a olho nu e através das fotografias digitais observa-se a formação de uma cobertura branca e espessa;

Assim como na platina, o filme formado sobre a superfície do eletrodo de CVR, se mantido em solução após a eletrólise, se dissolve no meio, no entanto, aparentemente em um tempo maior, o que pode ser devido a uma interação superior do filme com um eletrodo de área superficial maior. Este comportamento de solubilidade pode ser previsto devido aos grupos funcionais presentes. A carbonila é um grupo polar, porém sem pontes de hidrogênio fortes entre suas moléculas, mas fortes com a água;⁽⁸⁸⁾ o que justifica a solubilidade tanto do furfural como do biftalato de potássio, separadamente, em água.

5. CONCLUSÕES FINAIS

Os estudos envolvendo a oxidação eletroquímica do furfural, dissolvido em água, sobre os eletrodos de platina e carbono vítreo reticulado mostraram que:

- a) o composto interage com a superfície dos dois eletrodos, desde que na presença de biftalato de potássio, originando uma película que recobre totalmente a superfície dos mesmos.
- b) o processo envolve a oxidação dos hidrogênios de duas posições do anel furânico e a perda de dois Faraday de carga por mol de furfural consumido.
- c) as técnicas eletroquímicas utilizadas confirmam a formação do filme sobre a superfície dos eletrodos.
- d) a morfologia do produto aderido depende do método eletroquímico, bem como do tempo de polarização.
- e) os métodos espectroscópicos de análise sugerem a estrutura complexa do filme, envolvendo a participação tanto do furfural como do biftalato de potássio como unidades de repetição do mesmo.
- f) a característica de que se trata de um polieletrólito é sugerida pelas estratégias analíticas utilizadas como, solubilidade em água, medidas de pH e de condutividade.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A manutenção das estruturas furânica e ftálica no filme, permite prever a existência de múltiplos pontos de ancoragem para a absorção (ou adsorção) de íons de metais em solução. Esta característica pode ser aproveitada como estratégia para purificação ou análise de efluentes, contendo íons de metais pesados, a exemplo de trabalhos anteriormente citados (página 9).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Araujo, J., M.; *Química de Alimentos: teoria e prática*. 2ª edição. Universidade Federal de Viçosa: Minas Gerais, 1999. 334, 338; 416 p.
2. Aquarone, E.; Lima, U., A; Borzani, W.; *Biotechnologia: alimentos e bebidas produzidos por fermentação*. Vol. 5, Edgard Blücher, São Paulo, 1983. 2-12, 98, 102; 243 p.
3. Gava, A., J.; *Princípios de tecnologia de alimentos*; Nobel: São Paulo, 1988. 52-54, 284 p.
4. Canaverolo, Jr., Sebastião V.S. V.; *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*; Artliber: São Paulo, 2002. 25, 31, 81, 104, 114-117; 183 p.
5. Rabello, M.; *Aditivação de Polímeros*; Artliber: São Paulo, 2000, 82. 242 p.
6. Mark, H., F.; Bikales, N., M.; Overberger, C., C.; Menges, G.; *Encyclopedia of polymer science and engineering*; John Wiley: Nova York. Volume 7, 1987. 454 - 456, 1162.
7. Conway, B.; Bockris, J.; Yeager, E.; Khan, S.; White, R.; *Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol. 7 – Kinetics and mechanisms of electrode processes*. Plenum: Nova Iorque, 1983. 300-342.
8. Hoare, J. P.; *Electrochim. Acta*. **1982**, 27, 1751-1761.
9. Kirk; Othomer.; *Encyclopedia of Chemical Technology*; 3ª edição, John Wiley: Nova Iorque, 1990. Volumes 3, 4, 7, 11, 14, 15 e 21.

10. Brett, C., M., A.; Brett, A, M., O.; *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*; Oxford University, Oxford, 1996. 427 p.
11. Ticianelli, E. A; Gonzalez, E. R.; *Eletroquímica: princípios e aplicações*; Universidade de São Paulo, 1998. 224 p.
12. Oldhan, K., B.; Myland, J., C.; *Fundamentals of Electrochemical Science*; Academic Press: Nova Iorque, 1994. 474 p.
13. Gonçalves, R., S.; Nascimento, P., C.; Nascimento, D., B. In *Anais do 5º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, São Paulo: 1986. 237.
14. Gonçalves, R., S.; Oliveira, W., C.; *Journal Brazilian Chem. Soc*; **1992**, 3 (3); 92.
15. Sazou, D.; Georgolios, C.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, 429, 81-93.
16. Christensen, P.A.; Hamnett, A.; *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*; Chapman & Hall: Glasgow, Escócia, 1994. 379 p.
17. Kissinger, P., T.; Heineman W., R.; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. 2ª edição, Marcel Dekker: Nova Iorque, 1996. 986 p.
18. Lund, H.; Baizer, M., M.; *Organic Electrochemistry: an introduction and a guide*. 3ª edição. Marcel Dekker: Nova Iorque, 1991. 719-721. 1550 p.
19. Atta, N. F.; Marawi, I.; Pettcrew, K. L.; Zimmer, H.; Mark, H. B.; Galal, A.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1996**, 408, 47-52
20. Kreysa, G.; Jüttner, K., In *Electrochemical Engineering and Energy*; Lapique, F., Storck, A., Wragg, A. (Edt); Plenum: Nova Iorque, 1994. 255 p.
21. Juttner, K; Galla, U; Schmeider, H.; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2575 – 2594.

22. Rahner, D.; Ludwig, G.; Röhrs, J.; *Electrochimica Acta*, **2002**, *47*, 1395-1403.
23. Tallec, A.; *Electrochimie Organique*; Masson: Paris, 1985.
24. Tamilov, A.P.; *Electrochemistry of Organic Compound*; Hasted Press: Nova Iorque, 1972.
25. Kyriacou, D.; *Modern Electroorganic Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, 1994. 228 p.
26. Kyriacou, D., K.; *Basics of Electroorganic Synthesis*; John Wiley: Nova Iorque, 1981. 153 p.
27. Ragnini, C., A., R.; Iglia, R., A.; Bertazzoli, R.; *Química Nova*. **2001**, *24*, 2, 252-256.
28. Strohl, A., N.; Curran, D.J.; *Analytical Chemistry*. **1979**, *51*, 353-357.
29. Ponce, L., C.; Pletcher, D.; *Journal of Applied Electrochemistry*. **1995**, *25*, 307-314.
30. Strohl, A N.; Curran, D.J.; *Analytica Chimica Acta*. **1979**, *108*, 379-383.
31. Huheey, J., E.; *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. Harper & Row: Londres, 1972; 246.
32. Gonçalves, R., S.; Azambuja, D., S.; Lucho, A., M., S.; *Corrosion science*. **2002**, *44*, 467-479.
33. Castagno, K. R. L.; *Redução de Cr (VI) a Cr (III) sobre eletrodos cobertos com polipirrol*. Dissertação de Mestrado, IQ: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.

34. Hasse, E. E. S.; *Remoção de cobre (II) em eletrodos de platina-polipirrol e carbono vítreo reticulado*. Dissertação de Mestrado, IQ: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.
35. De Paoli, M.-A.; Menescal, R. K.; *Química Nova*. **1986**, 9,133.
36. 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.
37. Votyntsev, M. A.; Daikin, L. I.; Levi M. D.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 364, 37.
38. Deslouis, C.; Misiani, M. M.; Tribollet, B.; *Synth. Met.* **1997**, 84, 827.
39. Skotheim, T. A.; *Handbook of Conducting Polymers*; Marcel Dekker: Nova Iorque, 1986.
40. Macdiarmid, A., G.; *Conducting polymers: science and technology*. Anais do 2^o Congresso Brasileiro de Polímeros: São Paulo, 1993.
41. Kanatzidis, M. G.; *Conductive polymers; Chemical Engineering News*. **1990**, 68, 49, 36-38.
42. Chance, R. R.; Bourdeaux, D. S.; Brédas, J. L.; Silbey, R.; *Handbook of Conducting Polymers*; Marcel Dekker: Nova Iorque, Vol. 2, 1986, 825-855.
43. Lux, F.; *Polym.* **1995**, 35, 2920.
44. Maia, C. J., De Paoli, M.A.; Alves, O. L.; *Quím. Nova*. **2000**, 23, 2.
45. Gupta, K. C.; D'Arc, M.; J.; *Analytica Chimica Acta* **2001**, 437, 199-216.
46. Mano, E.; B. *Introdução a Polímeros*; Edgard Blücher: São Paulo, 1985, 1-12. 116 p.

47. Harland, R., S.; Prud`homme, R., K.; *Polyelectrolyte Gels: properties, preparation, and applications*; American Chemical Society: Washington, 1992. 171.
48. Pilato, L. A., Michno, M.; *Advanced Composite Materials*; Springer-Verlag: Berlim, 1994. 3-53.
49. Zuben, F.; Neves, F.; *Reciclagem do alumínio e do polietileno presentes nas embalagens cartonadas tetra pak*. In: Anais do Seminário Internacional de Reciclagem do Alumínio: São Paulo, 1999, 96-109.
50. Odian, G.; *Principles of Polymerization*; John Wiley: Nova Iorque, 1993. 3^a ed. 769 p.
51. Heinze, J.; *Topics in Current Chemistry*; Springer: Berlin, Vol 152, 1990.
52. Zoppi, R. A.; De Paoli, M., A.; *Química Nova*. **1993**, 16, 560.
53. Stejskal, J.; Kratochvil, P.; Spikova, M.; *Polymer*. **1995**, 36, 21, 4135-4140.
54. Koshechko, V., G; Ti, T., E., Pokodenko, D.;. *Synth. Met.* **1993**, 59, 273.
55. Aeiyaçh, S; Bazzacqui, A; Lacaze, P.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1997**, 434, 153-162.
56. Sato, M.; Shimizu, T.; Tamauchi, A.; *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 313-319.
57. Mallman, J., A.; *Efeito da iluminação na eletrooxidação do álcool alílico e furfural sobre o eletrodo de platina platinizada em meio ácido*. Dissertação de Mestrado: UFSM, RS, 1993.
58. Sánchez, R.; Tavares, M., I., B.; Azevedo, D., A.; *Caracterização de resinas furânicas*. Anais do 3^o Congresso Brasileiro de Polímeros. UFRJ: Rio de Janeiro. 1995.

59. Ristic, N. M; Kotorcevic, M; Lacnjevac, C. M; Jokic, A. M; Jaksic, M. M.; *Electrochim. Acta.* **2000**, *45*, 2973-2989
60. Chamoulaud, G.; Floner, D.; Moinet, C.; Lamy, C.; Belgsir, E. M.; *Electrochimica Acta.* **2001**, *46*, 2757-2760.
61. Carrilo, I.; Sanchez, B., E.; Gonzalez-Tejera, M.; *Polymer.* **2001**, *42*, 9447-9453.
62. Sánchez, R.; Hernández, C.; Keresztury.; *Eur. Polym. J.* **1994**, *30*, 1, 43-50.
63. Buchwalter, S., L.; *Journal of Polymer Science.* **1985**, *23*, 2897-2911.
64. González, R.; Martínéz, R.; Ortiz, P.; *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1-9.
65. Gonzalez, R.; Figueroa, J. M.; Gonzalez, H.; *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 287-297.
66. Batista, P. S.; Souza, M. F.; *Polymer.* **2000**, *41*, 8263-8269.
67. Lucho, A. S. *Síntese, análise e caracterização do filme polimérico da eletrorredução do furfural sobre platina em acetonitrila.* Tese de Doutorado, IQ, UFRGS, 2003.
68. Grchev, T.; Cvetkovska, M.; *Journal of Applied Electrochemistry.* **1989**, *19*, 434-442.
69. Kunitake, T.; Yamaguchi, K.; Aso, C.; *Die Makromekulare Chemie.* **1973**, *172*, 85-96.
70. Nicholson, J.; W.; *Chemical Society Reviews;* **1994**. 53-58.
71. Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabouraud, G.; *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 283-293.

72. Silverstein, R., M.; Bassler, G., C.; Morrill, T., C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5^a ed. Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994. 90-94, 104-108.
73. Hara, M.; *Polyelectrolytes: Science and Technology*. Marcel Dekker: Nova Iorque, 1996. 399 p.
74. Sau-Hung In: *Polyelectrolyte Gels: properties, preparation, and applications*. American Chemical Society: Washington, 1992. 267.
75. Grando, D.; *Imobilização de fibras de amianto crisotila utilizando coacervatos de polifosfatos*; São Carlos (SP). Dissertação de Mestrado. 2001. 160 p.
76. Ko, J., M.; Rhee, W.; Park, S.-M; Kim, C., Y.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137 (3), 905.
77. Mattoso, L., H., C.; *Química Nova*. **1996**, 19, 4, 388-399.
78. Nunziante, P.; Pistoia, G.; *Electrochim. Acta*. **1989**, 34 (2), 223-228.
79. Li, C.; Shi, G.; Liang, Y.; Ye, W.; Sha, Z.; *Polymer*. **1997**, 38(20), 5023-5026.
80. Paz, J., A.; Rienmont, J.; Montero, L. A.; Alvarez, J. R.; *Polymer*. **1995**, 36, 26, 5011-5013.
81. Holze, R.; Lippe, J.; *Synthetic Metals*. **1990**, 38, 99-105.
82. Andrade, C.; Coutinho, F.; Dias, M.; Lucas, E.; Oliveira, C.; Tabak, D.; *Dicionário de Polímeros*; Interciências: Rio de Janeiro, 2001, 58, 256 p.
83. Fava, R. A.; *Polymers vol 16 Part B: Methods of experimental physics*; Academic Press: Nova Iorque, 1980. 287-325.

84. Weast, R. (Edit); *Handbook of Chemistry and Physics 51st Edition*; Rubber, , Cleveland, USA. 1970. C-431.
85. Hendrickson, J.; Cram, D.; Vammond, G.; S.; *Organic Chemistry*; Academic Press: Londres, 1990. 260-325, 436-453.
86. Pavia, D., L.; Lampman, G., M.; Kriz, G., S.; *Introduction to Organic Laboratory Techniques A Microscale Approach*; Saunders College. Third Edition: Filadélfia, EUA, 1999. A 32-57; 841 p.
87. Agarwal, I., C.; Rochon, A., M. Gesser, H., D., Sparling, A., B.; *Water Res.*, **1984**, *18*, 227-232.
88. Solomons, T. W. G.; *Química Orgânica 3*; LTC: Rio de Janeiro, 1996. 106.