

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Desenvolvimento e caracterização de hidrogéis eletroativos baseados em  
poli(metacrilato de 2-hidroxietila) e poli(anilina)**

**Maria Fernanda Xavier Pinto Medeiros**

**Itajubá, 2017**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Maria Fernanda Xavier Pinto Medeiros**

**Desenvolvimento e caracterização de hidrogéis eletroativos baseados em  
poli(metacrilato de 2-hidroxietila) e poli(anilina)**

**Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em  
Materiais para Engenharia pela acadêmica Maria  
Fernanda Xavier Pinto Medeiros como parte dos  
requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor  
em Ciências em Materiais para Engenharia da  
Universidade Federal de Itajubá**

**Área de concentração: Não Metais**

**Orientador(a): Dra. Maria Elena Leyva González**

**Março de 2017**

**Itajubá**



## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus pela realização de mais uma etapa importante na minha vida que foi este doutorado.

À professora, orientadora e amiga Maria Elena, pela enorme paciência e sabedoria que me conduziram a realizar este trabalho e por seu conhecimento dividido comigo. Ao professor Álvaro e professora Liliam pelas ricas contribuições durante o desenvolvimento dos experimentos.

Aos meus pais Edson e Lucília, minha irmã Bruna e minhas tias Minda, Maria e Marli que sempre apoiaram minhas escolhas e que me incentivaram sempre a buscar meus sonhos.

Ao meu companheiro Lucas, pela amizade e incentivo dispensados a mim.

Aos amigos, Charlene, Glauber, Tarcísio, Thaianne, Aline, Valesca, Lidiane, Debora, Alexandre, Lívia, Gisela, Rosana e Thaís, pelas boas conversas que enriqueciam o dia a dia e suavizavam a rotina solitária no laboratório.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro durante os quatro anos de doutorado.

Agradeço à UNIFEI pela oportunidade de realizar minha formação acadêmica desde a graduação.

# SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b>	<b>ii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS</b>	<b>xii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xiv</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVO GERAL</b>	<b>7</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	
<b>A-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>8</b>
A.1. Poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA)	8
A.2. Polímeros condutores e a poli(anilina)(PANI)	10
A.2.1. Mecanismos de condução e a teoria de bandas	10
A.2.2. Polímeros condutores	12
A.2.3. Condutividade em polímeros condutores	12
A.2.4. A poli(anilina)	17
A.3. Cronopotenciometria	23
A.4. Voltametria Cíclica	24
A.4.1. Sistemas Reversíveis (Comportamento Nernstiniano)	28
A.4.2. Sistemas irreversíveis (Comportamento Não-Nernstiniano)	29
A.4.3. Sistemas quasi-reversíveis (Comportamento Nernstiniano aproximadamente satisfeito)	31
A.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	33
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	
Síntese eletroiniciada do poli (metacrilato 2 – hidroxietila)(pHEMA <sup>APS</sup> ) em solução de persulfato de amônia, polimerização da PANI dopada com ácido canforsulfônico e preparação do hidrogel eletroativo pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA	
<b>B-MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>43</b>
B.1. Materiais	43
B.1.1. Reagentes	43
B.1.2. Equipamentos	43
B.2. Métodos	45
B.2.1. Métodos de síntese	45
B.2.1.1. Síntese do hidrogel poli(metacrilato de 2-hidroxietila) em solução de persulfato de amônia (pHEMA <sup>APS</sup> )	45
B.2.1.2. Síntese da poli (anilina) dopada com ácido canforsulfônico (PANI.CSA)	46

B.2.1.3. Síntese do hidrogel eletroativo pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA	47
B.2.2. Métodos de caracterização	47
B.2.2.1. Determinação do peso molecular viscosimétrico médio do hidrogel pHEMA <sup>APS</sup>	48
B.2.2.2. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier - (FTIR)	50
B.2.2.3. Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível – (UV-vis)	51
B.2.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)	52
B.2.2.5. Análise do Intumescimento e determinação do tipo de transporte e coeficiente de difusão para o hidrogel pHEMA <sup>APS</sup> em solução	52
B.2.2.6. Estudo da cinética química de polimerização do hidrogel pHEMA <sup>APS</sup>	54
B.2.2.7. Voltametria Cíclica	61
B.2.2.8. Impedância Eletroquímica	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

## **C-RESULTADOS E DISCUSSÕES** **64**

C.1. Sínteses	64
C.1.1. Síntese do hidrogel poli(metacrilato de 2-hidroxietila)(pHEMA <sup>APS</sup> ) por voltametria cíclica	64
C.1.2. Síntese do hidrogel poli(metacrilato de 2-hidroxietila)(pHEMA <sup>APS</sup> ) por cronopotenciometria	74
C.1.3. Síntese da poli (anilina) dopada com ácido canforsulfônico (PANI.CSA) por voltametria cíclica	77
C.2. Caracterizações	79
C.2.1. Caracterização da poli(anilina) dopada com ácido canforsulfônico (PANI.CSA) e do hidrogel eletroativo pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA pelas técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica	79
C.2.2. Determinação do peso molecular viscosimétrico médio do hidrogel pHEMA <sup>APS</sup>	98
C.2.3. Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	100
C.2.4. Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível (UV-vis)	103
C.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	104
C.2.6. Análise de intumescimento	106
C.2.7. Determinação do Tipo de Transporte e Coeficiente de Difusão para o hidrogel pHEMA <sup>APS</sup> em solução	108
C.2.8. Estudo da cinética química de polimerização do hidrogel pHEMA <sup>APS</sup>	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

## **CAPÍTULO II**

Síntese eletroiniciada do poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA<sup>KCl</sup>) em solução de cloreto de potássio e preparação do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA

<b>D-MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>124</b>
D.1. Materiais	124
D.1.1. Reagentes	124
D.1.2. Equipamentos	124
D.2. Métodos	125

D.2.1. Métodos de síntese	125
D.2.1.1. Síntese do hidrogel poli (metacrilato de 2-hidroxietila) em solução de cloreto de potássio (pHEMA <sup>KCl</sup> )	125
D.2.1.2. Síntese do hidrogel eletroativo pHEMA <sup>KCl</sup> /PANI.CSA	125
D.3. Métodos de caracterização	126
D.3.1. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier – (FTIR)	126
D.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)	128
D.3.3. Voltametria Cíclica	128
D.3.4. Impedância Eletroquímica	129
D.3.5. Análise termogravimétrica	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
<b>E-RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>131</b>
E.1. Sínteses	131
E.1.1. Síntese do hidrogel poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA <sup>KCl</sup> ) por cronopotenciometria	131
E.1.2. Síntese do hidrogel eletroativo pHEMA/PANI.CSA por voltametria cíclica	136
E.2. Caracterizações	138
E.2.1. Caracterização do hidrogel poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA <sup>APS</sup> ) e (pHEMA <sup>KCl</sup> ) por voltametria cíclica	138
E.2.2. Caracterização do hidrogel eletroativo pHEMA <sup>KCl</sup> /PANI.CSA pelas técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica	140
E.2.3. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	155
E.2.4. Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	159
E.2.5. Análise termogravimétrica (TGA)	162
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163
<b>CONCLUSÕES</b>	<b>166</b>
<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>169</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura A.1 - Estrutura química do polímero pHEMA.	8
Figura A.2 - Representação convencional das bandas de energias.	11
Figura A.3 - Orbitais híbridos do carbono formando as ligações $\sigma$ e $\pi$ .	13
Figura A.4 - Representação de estruturas de bandas do sóliton, pólaron e bipólaron.	14
Figura A.5 - Estrutura de bandas para a forma trans-poliacetileno.	15
Figura A.6 - Oxidações do polipirrol e a criação dos estados de polaron e bipolaron.	16
Figura A.7 - Fórmula geral da poli(anilina).	17
Figura A.8- Potencial do eletrodo em função do tempo.	24
Figura A.9- Potencial do eletrodo em função do tempo.	27
Figura A.10 - Principais parâmetros eletroquímicos que são obtidos de um voltamograma cíclico.	27
Figura A.11 - Voltamograma cíclico para um sistema reversível	28
Figura A.12 - Voltamograma cíclico para um sistema irreversível.	31
Figura A.13 - Voltamogramas cíclicos de um sistema reversível e quasi-reversível.	32
Figura A.14 - Circuito do tipo Randles.	35
Figura B.1 - Célula eletroquímica utilizada na síntese por voltametria cíclica.	44
Figura B.2 - Gráfico que representa a equação de Arrhenius.	55
Figura B.3 - Representação gráfica do complexo ativado.	57
Figura. C.1- Metacrilato de 2-hidroxietila.	65
Figura. C.2 - Dupla ligação da molécula de metacrilato de 2-hidroxietila que será atacada pelo radical livre.	65
Figura. C.3- Dupla ligação desfeita na molécula de metacrilato de 2-hidroxietila.	65
Figura. C.4 - Voltamogramas cíclicos obtidos a uma velocidade de varredura $10 \text{ mV.s}^{-1}$ de persulfato de amônio (APS) a uma concentração de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ a duas diferentes faixas de potencial vs. (ECS) e dois diferentes eletrodos de trabalho.	67
Figura. C.5 - Voltamogramas cíclicos consecutivos do persulfato de amônia a $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ na faixa de $-0,8$ a $-0,1 \text{ V}$ vs. ECS a $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , com eletrodo de trabalho (WE) a prata e contra eletrodo (CE) a platina.	68

- Figura. C.6 - Voltamogramas cíclicos do pHEMA em solução de HEMA a  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e de persulfato de amônio a  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  por diferentes eletrodos de trabalho, a diferentes faixas de varredura para o potencial vs. (ECS) a  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . 69
- Figura. C.7 - Voltamogramas cíclicos consecutivos do pHEMA<sup>APS</sup> em solução de HEMA a  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e de persulfato de amônia a  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ , na faixa de  $-1,3$  a  $-0,1 \text{ V}$  vs. ECS a  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . 71
- Figura. C.8 - Foto da comparação do fio de cobre puro e do fio de cobre coberto pelo polímero pHEMA<sup>APS</sup>. O que demonstra a aderência do polímero na superfície do metal. 72
- Figura. C.9 - Foto de comparação do fio de cobre puro e do fio de cobre coberto pelo hidrogel pHEMA<sup>APS</sup>. O que demonstra a aderência do polímero na superfície do metal. 73
- Figura. C.10 – Curvas cronopotenciométricas referente à polimerização do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> realizada em solução de HEMA a  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e de persulfato de amônio a  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  a diferentes temperaturas e com corrente constante de  $60 \text{ mA}$  durante  $600 \text{ s}$ . Uma lâmina de prata foi usada como eletrodo de trabalho e uma lâmina de platina como contra-eletrodo. 76
- Figura. C.11 – Curvas cronopotenciométricas referente à polimerização do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> realizada em solução de HEMA a  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e de persulfato de amônio a  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  a diferentes temperaturas e com corrente constante de  $60 \text{ mA}$  durante  $900 \text{ s}$ . Uma lâmina de prata foi usada como eletrodo de trabalho e uma lâmina de platina como contra-eletrodo. 76
- Figura. C.12 – Voltamogramas cíclicos consecutivos obtidos a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  referente à síntese da polianilina no eletrodo de platina realizada com uma solução de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de anilina em  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de CSA a uma faixa de potencial de  $0,05$  a  $1,4 \text{ V}$  vs. (ECS) com  $20$  ciclos. 77
- Figura. C.13 – Voltamograma cíclico da caracterização da PANI.CSA eletrodepositada em fio de platina em solução de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl, com velocidade de varredura  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  na faixa de potencial de  $-0,2$  a  $1,0 \text{ V}$ . 79
- Figura. C.14 – Voltamograma cíclico da caracterização do pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA realizado via química em solução de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl, com velocidade de varredura  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  na faixa de potencial de  $-0,2$  a  $1,0 \text{ V}$ . 80
- Figura C.15 - Fotografia do hidrogel eletroativo realizado via química de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA. 80
- Figura. C.16 – Voltamograma cíclico da caracterização do pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica em solução de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl, com velocidade de varredura  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  na faixa de potencial de  $-0,2$  a  $1,0 \text{ V}$ . 81
- Figura C.17 - Espectro de impedância do eletrodo de Pt-PANI.CSA realizada com potencial  $E_{DC} = 0 \text{ V}$  e a uma faixa de frequência  $10 \text{ kHz} - 100 \text{ mHz}$ . 82
- Figura C.18 - Espectro de impedância do eletrodo Pt-pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química com potencial  $E_{DC} = 0 \text{ V}$ , faixa de frequência  $10 \text{ kHz} - 100 \text{ mHz}$ . 82

Figura C.19 - Espectro de impedância do eletrodo Pt-pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via eletroquímica com potencial $E_{DC} = 0V$ , faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.	83
Figura C.20 – Circuito equivalente usado para modelar as propriedades eletroquímicas dos eletrodos contendo PANI.CSA e pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via química.	85
Figura C.21 – Circuito equivalente usado para modelar as propriedades eletroquímicas do eletrodo contendo pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via eletroquímica.	86
Figura C.22 – Gráfico de distribuição espectral da parte real da impedância do eletrodo PANI.CSA com varredura de frequência 10 kHz – 100 mHz.	87
Figura C.23 - Gráfico de distribuição espectral da parte real da impedância do eletrodo pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via química com varredura de frequência 10 kHz – 100 mHz.	88
Figura C.24 - Gráfico de distribuição espectral da parte real da impedância do eletrodo pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via eletroquímica com varredura de frequência 10 kHz – 100 mHz.	88
Figura C.25 – Gráfico de distribuição espectral da capacitância medida $C_m$ e a capacitância corrigida pela eliminação do efeito de $R_{s(AC)}$ do eletrodo PANI.CSA na faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.	90
Figura C.26 - Gráfico de distribuição espectral da capacitância medida $C_m$ e a capacitância corrigida pela eliminação do efeito de $R_{s(AC)}$ do eletrodo pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via química na faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.	91
Figura C.27 - Gráfico de distribuição espectral da capacitância medida $C_m$ e a capacitância corrigida pela eliminação do efeito de $R_{s(AC)}$ do eletrodo pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via eletroquímica na faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.	91
Figura C.28 – Gráfico da parte imaginária em função do inverso da frequência angular para o eletrodo de PANI.CSA.	93
Figura C.29 - Gráfico da parte imaginária em função do inverso da frequência angular para o eletrodo de pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via química.	93
Figura C.30 - Gráfico da parte imaginária em função do inverso da frequência angular para o eletrodo de pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via eletroquímica.	94
Figura C.31 – Esquematização do fio de platina em perspectiva e suas especificações.	95
Figura C.32 – Esquematização dos eletrodos modificados em perspectiva e suas especificações.	95
Figura C.33 - Viscosidade reduzida em função da concentração para o pHEMA <sup>APS</sup> .	99
Figura C.34 - Espectro FTIR-ATR comparativo do polímero obtido por polimerização radicalar eletroiniciada pHEMA <sup>APS</sup> e o monômero HEMA na faixa de operação de 650 a 4000 $cm^{-1}$ .	101
Figura C.35 - Espectro infravermelho do polímero pHEMA e da membrana de pHEMA/PANI.CSA no intervalo de 4000-750 $cm^{-1}$ .	102

- Figura C.36 - Espectro infravermelho do pHEMA e da membrana pHEMA/PANI.CSA entre 2000-550  $\text{cm}^{-1}$ . 102
- Figura C.37 - Espectro UV-Vis do pHEMA<sup>APS</sup>, pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA e da PANI.CSA. 104
- Figura C.38 - Micrografias do hidrogel puro pHEMA<sup>APS</sup> a diferentes magnitudes (A: 79x), (B: 1000x) e (C: 4000x). 105
- Figura C.39 - Micrografias da membrana de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química a diferentes magnitudes (A: 1000x), (B: 2000x) e (C: 6000x). 106
- Figura C.40 – Grau de intumescimento do pHEMA<sup>APS</sup> em solução de 0,6 mol.L<sup>-1</sup> e ácido sulfúrico de 0,9 mol.L<sup>-1</sup> *versus* tempo (min) à 25°C, amostra 1. 107
- Figura C.41 – Grau de intumescimento do pHEMA<sup>APS</sup> em solução de 0,6 mol.L<sup>-1</sup> e ácido sulfúrico de 0,9 mol.L<sup>-1</sup> *versus* tempo (min) à 25°C amostra 2. 107
- Figura C.42 - Gráfico utilizado na determinação do coeficiente  $n$  para o hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> amostra 1. 109
- Figura C.43 - Gráfico utilizado na determinação do coeficiente  $n$  para o hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> amostra 2. 110
- Figura C.44 - Gráfico utilizado no cálculo do coeficiente de difusão para o pHEMA<sup>APS</sup> amostra 1. 111
- Figura C.45 - Gráfico utilizado no cálculo do coeficiente de difusão para o pHEMA<sup>APS</sup> amostra 2. 111
- Figura C.46 - (a) Conversão no tempo a 60 mA. (b) Ajuste dos dados a uma cinética de primeira ordem para a temperatura ambiente de  $(9,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ . 115
- Figura C.47 - (a) Conversão no tempo a 60 mA. (b) Ajuste dos dados a uma cinética de primeira ordem para a temperatura de  $(18,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ . 115
- Figura C.48 - (a) Conversão no tempo a 60 mA. (b) Ajuste dos dados a uma cinética de primeira ordem para a temperatura de  $(23,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ . 115
- Figura C.49 - (a) Conversão no tempo a 60 mA. (b) Ajuste dos dados a uma cinética de primeira ordem para a temperatura de  $(30,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ . 116
- Figura C.50 - Gráfico da equação de Arrhenius para ser encontrada a energia de ativação  $E_a$  que é a inclinação da reta. 117
- Figura E.1 – Curva cronopotenciométrica. 131
- Figura E.2 – Representação esquemática da formação de bolhas nos eletrodos. 133
- Figura E.3 – Esquemas de polimerização radicalar (A) e aniônica (B) eletroiniciada de monômeros acrilatos. 135
- Figura E.4 – Voltamogramas cíclicos consecutivos obtidos a 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  referente à síntese da polianilina no eletrodo de platina com pHEMA depositado, realizada com uma solução de 0,5

- mol.L<sup>-1</sup> de anilina em 1 mol.L<sup>-1</sup> de CSA a uma faixa de potencial de 0,05 a 1,4 V vs. (ECS) com 20 ciclos. 136
- Figura E.5 – Voltamogramas cíclicos da caracterização do pHEMA<sup>APS</sup> eletrodepositado em fio de platina em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, com velocidade de varredura 10 mV.s<sup>-1</sup> na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 vs. Ag/AgCl. 138
- Figura E.6 – Voltamogramas cíclicos da caracterização do pHEMA<sup>KCl</sup> eletrodepositado em fio de platina em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, com velocidade de varredura 10 mV.s<sup>-1</sup> na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 vs. Ag/AgCl. 139
- Figura E.7 – Voltamograma cíclico da caracterização do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, com velocidade de varredura 10 mV.s<sup>-1</sup> na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V. 141
- Figura E.8 – Voltamograma cíclico da caracterização do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl. 142
- Figura E.9 – Relação entre  $I_{pa}$  versus raiz quadrada da velocidade de varredura para o pico anódico do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA. 144
- Figura E.10 – Relação entre  $I_{pc}$  versus raiz quadrada da velocidade de varredura para o pico catódico do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA. 144
- Figura E.11 - Espectro de impedância do Pt-pHEMA<sup>KCl</sup> com potencial  $E_{DC} = 0V$ , faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz. 145
- Figura E.12 - Espectro de impedância do Pt-pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA com potencial  $E_{DC} = 0V$ , faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz. 146
- Figura E.13 – Circuito equivalente usado para modelar as propriedades eletroquímicas do eletrodo contendo pHEMA<sup>KCl</sup>. 147
- Figura E.14 – Circuito equivalente usado para modelar as propriedades eletroquímicas do eletrodo contendo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA. 148
- Figura E.15 - Gráfico de distribuição espectral da parte real da impedância do eletrodo pHEMA<sup>KCl</sup> com varredura de frequência 10 kHz – 100 mHz. 148
- Figura E.16 - Gráfico de distribuição espectral da parte real da impedância do eletrodo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA com varredura de frequência 10 kHz – 100 mHz. 149
- Figura E.17 - Gráfico de distribuição espectral da capacitância medida  $C_m$  e a capacitância corrigida pela eliminação do efeito de  $R_{s(AC)}$  do eletrodo pHEMA<sup>KCl</sup>. 150
- Figura E.18 - Gráfico de distribuição espectral da capacitância medida  $C_m$  e a capacitância corrigida pela eliminação do efeito de  $R_{s(AC)}$  do eletrodo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA. 150
- Figura E.19 - Gráfico da parte imaginária em função do inverso da frequência angular para o eletrodo contendo pHEMA<sup>KCl</sup>. 151

Figura E.20 - Gráfico da parte imaginária em função do inverso da frequência angular para o eletrodo contendo pHEMA <sup>KCl</sup> /PANI.CSA.	151
Figura E.21 – Especificações dos eletrodos.	152
Figura E.22 – Fotografia de dois fios de platina, um sem hidrogel e outro com hidrogel pHEMA <sup>KCl</sup> aderido no fio.	153
Figura E.23 – Fotografia do hidrogel eletroativo pHEMA <sup>KCl</sup> /PANI.CSA aderido no fio de platina.	153
Figura E.24 – Espectros infravermelhos do monômero HEMA e do pHEMA eletrodepositado no eletrodo de platina.	156
Figura E.25(a) - Espectro infravermelho do pHEMA depositado no fio de platina no intervalo de 4000 a 650 cm <sup>-1</sup> .	157
Figura E.25(b) - Espectro infravermelho da PANI.CSA eletrodepositada no fio de platina no intervalo de 4000 a 650 cm <sup>-1</sup> .	158
Figura E.25(c) - Espectro infravermelho do eletrodo recoberto com pHEMA e PANI.CSA no intervalo de 4000 a 650 cm <sup>-1</sup> .	159
Figura E.26 - Micrografias do pHEMA eletrodepositado no eletrodo de platina.	160
Figura E.27 - Micrografias da PANI.CSA eletrodepositada no eletrodo de platina.	161
Figura E.28 - Micrografia do pHEMA/PANI.CSA.	162
Figura E.29 - Curva de TGA obtidas para o pHEMA <sup>KCl</sup> , da PANI.CSA e do pHEMA <sup>KCl</sup> /PANI.CSA.	162

## LISTA DE TABELAS

Tabela A.1 – Diagnóstico para processos reversíveis a 25°C.	32
Tabela A.2 – Diagnóstico para processos irreversíveis a 25°C.	32
Tabela A.3 – Diagnóstico para processos quasi-reversíveis a 25°C.	33
Quadro B.1 – Valores do coeficiente difusional $n$ .	53
Tabela C.1 - Comparação dos valores dos picos de potencial e corrente dos voltamogramas de APS e de APS acrescido de HEMA.	70
Tabela C.2 - Diferentes configurações de polimerização do pHEMA <sup>APS</sup> .	73
Tabela C.3 - Valores do ajuste dos semicírculos nos gráficos de Nyquist.	84
Tabela C.4 - Valores do ajuste dos gráficos das figuras C.22-30 para a $R_{s(AC)}$ , $R_L$ , $C_g$ e $C_L$ e dos valores das medidas $D_{ef}$ , $\epsilon_r$ , $\epsilon_{ef}$ , $\sigma_{ef}$ e $\rho_{ef}$ calculados a partir das fórmulas C.9,10 e 12.	96
Tabela C.5 - Concentração e médias dos tempos para as soluções de pHEMA diluído em DMF.	98
Tabela C.6 – Viscosidades relativa, específica e reduzida para as amostras de pHEMA em DMF.	99
Tabela C.7 - Valores do peso molecular viscosimétrico médio para o pHEMA <sup>APS</sup> em DMF, segundo valores das constantes encontradas na literatura.	100
Tabela C.8 - Avaliação do intumescimento das amostras 1 e 2.	108
Tabela C.9 – Valores de $n$ e $D$ para uma amostra cilíndrica de hidrogel de pHEMA.	112
Tabela C.10(a) - Polimerização do pHEMA <sup>APS</sup> à temperatura de 9° C.	113
Tabela C.10(b) - Polimerização do pHEMA <sup>APS</sup> à temperatura 18° C.	113
Tabela C.10(c) - Polimerização do pHEMA <sup>APS</sup> à temperatura 23° C.	113
Tabela C.10(d) - Polimerização do pHEMA <sup>APS</sup> à temperatura 30° C.	113
Tabela C.11 - Constantes de velocidade de polimerização do pHEMA <sup>APS</sup> .	116
Tabela E.1 – Conversões em percentual de polímero pHEMA.	132
Tabela E.2 – Conversões em percentual de polímero pHEMA.	133
Tabela E.3 - Valores do ajuste do semicírculo nos gráficos de Nyquist.	146
Tabela E.4 - Valores do ajuste dos gráficos das figuras E.13-18 para a $R_{s(AC)}$ , $R_L$ , $C_g$ e $C_L$ e dos valores das medidas $D_{ef}$ , $\epsilon_r$ , $\epsilon_{ef}$ , $\sigma_{ef}$ e $\rho_{ef}$ calculados a partir das fórmulas C.9,10 e 12.	154

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APS	persulfato de amônia
BC	banda de condução
BV	banda de valência
CE	contra eletrodo
CSA	ácido canforsulfônico
DMF	dimetilformamida
EB	base esmeraldina
ECH	hidrogéis eletrocondutores
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
EF	energia de Fermi
$E_a$	energia de ativação
$E_{pa}$	potencial de pico anódico
$E_{pc}$	potencial de pico catódico
HEMA	monômero metacrilato de 2-hidroxietila
$I_{pa}$	corrente de pico anódico
$I_{pc}$	corrente de pico catódico
PANI	polianilina
pHEMA	poli(metacrilato de 2-hidroxietila)
VC	voltametria cíclica
WE	eletrodo de trabalho

## RESUMO

Um grande número de dispositivos eletroativos implantáveis têm sido desenvolvidos durante as últimas décadas. Porém, o maior problema destes dispositivos em sua aplicação como eletrodo neural é sua estabilidade relativamente baixa, o qual se deve à rápida resposta do tecido entorno do implante que provoca o encapsulamento do dispositivo após longos tempos de uso, limitando a comunicação neural. O objetivo deste trabalho foi desenvolver hidrogéis eletroativos baseados em poli(metacrilato de 2-hidroxietila)(pHEMA) e polianilina dopada com ácido canforsulfônico (PANI.CSA) para uso como interface biocompatível entre o eletrodo implantável e o tecido. Primeiramente, o hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> foi eletrossintetizado por voltametria cíclica e cronopotenciometria em solução de persulfato de amônio (APS). Um segundo modo utilizado para a preparação do pHEMA<sup>KCl</sup> foi sua eletrodeposição na superfície do eletrodo de platina (Pt) por cronopotenciometria utilizando como eletrólito o cloreto de potássio (KCl), seguido da eletropolimerização da PANI. CSA na superfície do sistema eletrodo-pHEMA para a preparação do eletrodo modificado. Fez-se então o estudo eletroquímico por voltametria cíclica e impedância eletroquímica dos hidrogéis de pHEMA, da PANI.CSA e do sistema pHEMA/PANI.CSA aderido no eletrodo. As polimerizações do pHEMA e PANI.CSA foram confirmadas por FTIR e por UV-Vis o qual também possibilitou a identificação dos estados redox da polianilina dopada com ácido canforsulfônico. Por voltametria cíclica confirmou-se também a natureza eletroativa do sistema pHEMA/PANI.CSA e por MEV foi observada uma superfície porosa atribuída à presença de PANI.CSA na matriz do pHEMA. Ainda, foi apresentado o estudo cinético da polimerização eletroiniciada do metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) com eletrólise à corrente constante utilizando como eletrólito o persulfato de amônia. A formação do polímero depende do tempo de polimerização à corrente constante e, a polimerização segue uma cinética de primeira ordem. A massa molecular do poli(metacrilato de 2- hidroxietila)(pHEMA) na ordem 10<sup>5</sup>g/mol foi obtida por viscosimetria. Finalmente o hidrogel eletroativo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA apresentou uma morfologia fibrilar e porosa, conferindo boa estabilidade térmica e baixa impedância ao eletrodo modificado Pt-pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA, sugerindo a formação de uma rede polimérica interpenetrante entre o hidrogel e o polímero eletroativo.

**Palavras chaves:** eletrossíntese orgânica, hidrogéis eletroativos, poli(metacrilato de 2-hidroxietila), polianilina, voltametria cíclica, impedância eletroquímica.

## ABSTRACT

A large number of electroactive implantable devices have been developed over the past decades. But the biggest problem of these devices in their application as neural electrode is its relatively low stability, which should lead to the rapid response of the tissue around the implant that causes the device encapsulation after long-term use, limiting the neural communication. The objective of this study was develop electroactive hydrogels based on poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(pHEMA) and polyaniline (PANI.CSA) for use as a biocompatible interface between the implantable electrode and the tissue. Firstly, the pHEMA<sup>APS</sup> hydrogel was electrosynthesized by cyclic voltammetry and chronopotentiometry in ammonium persulfate solution (APS). A second method used for the preparation of pHEMA was their synthesis on the surface of the platinum electrode (Pt) by chronopotentiometry using as the electrolyte the potassium chloride (KCl), in addition PANI.CSA was electroplated on the surface of pHEMA-electrode system for the preparation of the modified electrode. It then made the electrochemical study by cyclic voltammetry and electrochemical impedance of pHEMA hydrogels, the PANI.CSA and pHEMA/PANI.CSA adhered to the electrode system. The polymerization of pHEMA and PANI.CSA were confirmed by FTIR and UV-Vis which also enabled the identification of the redox states of doped polyaniline with camphor sulfonic acid. For cyclic voltammetry it was also confirmed to electroactive nature of the pHEMA/PANI.CSA system and a porous surface was observed attributed to the presence of the pHEMA in the PANI.CSA matrix. Still it was presented the kinetic study of electroinitiated polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) with electrolysis at constant current using as electrolyte the ammonium persulfate. The formation of the polymer depends on the polymerization time at constant current and the polymerization follows first order kinetics. The molecular weight of the poly (2- hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA) in order  $10^5$ g/mol was obtained by viscometry. Finally, the electroactive hydrogel pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA presented a fibrillar and porous morphology, conferring good thermal stability and low impedance to the modified electrode Pt-pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA, suggesting the formation of an interpenetrated polymer network between the hydrogel and the electroactive polymer.

**Key words:** organic electrosynthesis, electroactive hydrogels, poly (2- hydroxyethyl methacrylate), polyaniline, cyclic voltammetry, electrochemical impedance.

## INTRODUÇÃO GERAL

Este trabalho se propõe a desenvolver hidrogéis eletroativos<sup>1</sup> baseados em poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA) e polianilina (PANI) para o emprego como interface em dispositivos eletroativos implantáveis que realizam a função de bioeletrodos. Estes dispositivos desempenham uma função efetiva no tratamento terapêutico de desordens ou doenças do sistema nervoso central [1].

Um grande número de dispositivos eletroativos implantáveis tem sido desenvolvido durante as últimas décadas [2]. Porém, o maior problema destes materiais em sua aplicação como eletrodo neural é sua estabilidade relativamente baixa, no qual se deve origem à rápida resposta do tecido entorno do implante provocando o encapsulamento do dispositivo após longos tempos de uso e limitando a comunicação neural [3]. Por esta razão os microeletrodos não são adequados para longo tempo de uso. Aliás, os eletrodos utilizados muitas vezes são incompatíveis com o ambiente biológico em termos de seu elevado módulo mecânico [4]. Entre os polímeros biocompatíveis usados em implantes podem ser destacados os hidrogéis<sup>2</sup>.

Os hidrogéis são constituídos por redes poliméricas semi interpenetrantes<sup>3</sup> que se incham significativamente quando imersos em soluções aquosas. Estes sistemas poliméricos funcionam como membranas internamente porosas constituídas por água e determinados solutos no interior da rede que podem mimetizar ambientes fisiológicos, portanto são materiais altamente hidrofílicos<sup>4</sup>. Os hidrogéis em geral são biocompatíveis<sup>5</sup>, não citotóxicos<sup>6</sup>, não antigênicos<sup>7</sup> e não imunogênicos<sup>8</sup> [5].

Os hidrogéis têm sido amplamente estudados em diversos campos da biomedicina tais como: arcabouços em engenharia de tecidos [6-8], liberação controlada de fármacos [9-11], dispositivos para ensaios ou sensores biológicos [12-14] e lentes de contato [15]. Os hidrogéis

---

<sup>1</sup> Hidrogéis que respondem ativamente à aplicação de uma corrente elétrica ou potencial.

<sup>2</sup> São polímeros que apresentam uma estrutura constituída por uma rede tridimensional, formada por cadeias macromoleculares interligadas por ligações covalentes denominadas reticulações, sua principal característica é sua capacidade de absorver grandes quantidades de água (ultrapassando em até 90% em massa do polímero) sem, no entanto se dissolver.

<sup>3</sup> Redes poliméricas tridimensionais, geralmente não cristalinas, capazes de absorver e reter elevadas quantidades de água sem a dissolução da rede polimérica.

<sup>4</sup> Que tem afinidade com a água; capaz de absorvê-la ou adsorvê-la.

<sup>5</sup> Compatível biologicamente, ou seja, coexistência sem efeitos indesejáveis do material implantado com o ambiente fisiológico do implante.

<sup>6</sup> Tóxico para as células.

<sup>7</sup> Capaz de causar a produção de um anticorpo.

<sup>8</sup> Capaz de provocar resposta imunológica.

poliméricos são considerados candidatos promissores em bioengenharia para cobrir superfícies que fiquem em contato com o tecido cerebral, isto se deve à sua estrutura internamente porosa, biocompatibilidade, propriedades mecânicas semelhantes às do tecido humano (baixo módulo de elasticidade<sup>9</sup>) e baixa tensão superficial<sup>10</sup> em superfícies biológicas. O recobrimento de eletrodos com hidrogéis poliméricos também evitaria o trauma das células neurais causado pelo micromovimento devido à incompatibilidade mecânica entre o material de alto módulo de elasticidade (eletrodo) e o de baixo módulo de elasticidade (tecido cerebral) [5].

O hidrogel poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA) é um dos polímeros sintéticos aprovados pela F. D. A. (Food and Drug Administration of the US) para uso como biomaterial na indústria biomédica e farmacêutica por ser um polímero atóxico<sup>11</sup>, hidrofílico e biocompatível [16]. Os hidrogéis de pHEMA podem ser preparados com diferentes porosidades como resultado de diferentes técnicas de polimerização. A polimerização em massa<sup>12</sup> do monômero metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) leva a formação de um polímero rígido transparente que quando é imerso em água, incha tornando-se flexível [16].

Os hidrogéis de pHEMA têm se mostrado bastante versáteis dentro das diferentes áreas da medicina, sendo utilizados na confecção de lentes de contato, nas cirurgias de córnea, assim como prótese mamária, e vêm sendo estudados para diferentes aplicações tais como: dispositivos intrauterinos, cirurgias plásticas e buco-maxilo facial, cirurgias periodontais, sistemas para liberação controlada de drogas, revestimento de material hemocompatível<sup>13</sup> e outros [16].

Os hidrogéis eletro-condutores (ECH) são preparados a partir de misturas poliméricas ou redes poliméricas inter-penetrantes ou semi-interpenetrantes que combinam polímeros eletroativos (intrinsecamente condutores) com hidrogéis altamente intumescidos<sup>14</sup>. Os hidrogéis eletro-condutores foram descritos pela primeira vez por GUISEPPI-ELIE e por WALLACE e colaboradores [17]. Estes materiais são promissores já que combinam

---

<sup>9</sup> Quociente entre a tensão aplicada sobre um corpo elástico e a deformação por ela provocada.

<sup>10</sup> Força por unidade de comprimento, na interface de um líquido. É um efeito físico que ocorre na interface entre duas fases químicas. Ela faz com que a camada superficial de um líquido venha a se comportar como uma membrana elástica.

<sup>11</sup> Não tóxico.

<sup>12</sup> Este tipo de polimerização realiza-se sem diluente e o polímero que se forma encontra-se dissolvido no próprio monômero.

<sup>13</sup> Compatível com o sangue.

<sup>14</sup> Aquele que é capaz de aumentar de volume, inchar-se, dilatar-se.

sinergicamente<sup>15</sup> a biocompatibilidade e alto teor de intumescimento dos hidrogéis com as propriedades elétricas dos polímeros condutores. Entre os polímeros condutores, a polianilina tem sido o polímero condutor mais amplamente estudado, pela sua facilidade de síntese (química e eletroquímica), estabilidade química e alta condutividade elétrica.

Ambos os componentes dos hidrogéis eletro-condutores (hidrogel + polímero condutor) são materiais altamente sensíveis e responsivos, quer dizer respondem a estímulos externos. Portanto, pertencem a uma nova classe geral de materiais chamada de materiais inteligentes (*smart materials*). Os hidrogéis eletro-condutores têm sido utilizados para desenvolver dispositivos, tais como: biossensores, prótese neural, liberação eletro-controlada de fármacos, *stents*<sup>16</sup> com liberação de fármacos, entre outros [17].

O uso de hidrogéis eletro-condutores em dispositivos implantáveis do sistema nervoso central e periférico tem sido de grande relevância devido ao benefício que estes materiais aportam ao sistema interface eletrodo/tecido, permitindo que o dispositivo seja biocompatível (interface não citotóxico entre o dispositivo e o tecido) e mantendo sinergicamente uma baixa impedância interfacial<sup>17</sup>.

Na área de neuroestimulação através do uso de microeletrodos se têm realizado importantes descobrimentos científicos e tecnológicos, com a finalidade de se obter uma melhor qualidade de vida em milhares de indivíduos que sofrem de enfermidades do sistema nervoso central, tais como o mal de Parkinson, o Alzheimer, os transtornos obsessivo-compulsivos (TOC), e a depressão refratária, entre outros. Em 1990 realizou-se a primeira cirurgia cerebral com implante de eletrodos para o tratamento dos tremores, um dos sintomas mais relevantes e incômodos para os portadores do mal de Parkinson. Posteriormente, o método passou a ser utilizado em pacientes com TOC e, mais adiante, em pessoas com depressão refratária [18]. Os microeletrodos integrados permanentemente no córtex cerebral, que permitam controlar movimentos musculares com agilidade e velocidade suficiente para substituir movimentos animados naturais em indivíduos paralisados, representam uma promessa para o controle da atividade neural.

---

<sup>15</sup> Ação associada de dois ou mais órgãos, sistemas ou elementos anatómicos ou biológicos, cujo resultado seja a execução de um movimento ou a realização de uma função orgânica.

<sup>16</sup> Na medicina, um stent é uma endoprótese expansível, caracterizada como um tubo (geralmente de metal, principalmente nitinol, aço e ligas de cromo e cobalto) perfurado que é inserido em um conduto do corpo para prevenir ou impedir a constrição do fluxo no local causada por entupimento das artérias.

<sup>17</sup> Medida da capacidade de resposta de um circuito ou dispositivo elétrico percorrido por uma corrente alternada.

Há um problema comum em todos os microeletrodos mantidos permanentemente no córtex cerebral na interface tecido/eletrodo. Qualquer objeto inserido no cérebro prejudica os neurônios. Durante a inserção, os vasos sanguíneos são interrompidos e o fenômeno de micro hemorragia é comum, pois os neurônios se rompem quando se introduz o eletrodo. A microglia (células menores da neuroglia<sup>18</sup>) é capaz de reconhecer e fagocitar antígenos a partir da ativação dos monócitos e dos astrócitos, que começam a proliferar encapsulando o eletrodo a uma distância considerável (100-200 micrômetros). O encapsulamento do eletrodo aumenta a impedância prejudicando a comunicação neural e a atividade do sistema nervoso central [19].

Portanto, este trabalho visou desenvolver hidrogéis eletroativos baseados em poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA) e polianilina (PANI) para uso como interface entre o eletrodo e o tecido cerebral. Primeiramente foi realizada a síntese eletroquímica do hidrogel pHEMA na superfície do eletrodo. Posteriormente foi realizada a síntese também eletroquímica da polianilina na superfície do dispositivo eletrodo/pHEMA. O dispositivo eletrodo/pHEMA-PANI foi caracterizado por técnicas espectroscópicas de ultravioleta visível (UV-Vis) e infravermelho (FTIR) e, microscopia eletrônica de varredura (MEV). Finalmente, foi realizado o estudo eletroquímico usando as técnicas de voltametria cíclica (VC) e impedância eletroquímica. Ademais, foram feitos também o estudo do intumescimento do pHEMA em solução de anilina e análise da cinética química de polimerização do pHEMA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] POLIKOV, V. S.; TRESCO, P. A.; REICHERT, W. M. Response of brain tissue to chronically implanted neural electrodes. *Journal of Neuroscience Methods*, 148, 1-18, 2005.
- [2] ABIDIAN, M. R.; MARTIN, D. C. Multifunctional nanobiomaterials for neural interfaces. *Advanced Functional Materials*, v.19, p. 573-585, 2009.
- [3] GREEN, R. A.; LOVELL, N. H.; WALLACE, G. G.; POOLE-WARREN, L. A. Conducting polymers for neural interfaces: Challenges in developing an effective long-term implant. *Biomaterials*, 29, 3393-3399, 2008.
- [4] DISCHER, D. E.; JANMEY, P.; WANG, YU-LI. Tissue Cells Feel and Respond to the Stiffness of Their Substrate. *Science*, 310(18), 1139-1143, 2005.

---

<sup>18</sup> Células não neurais do sistema nervoso central que proporcionam suporte e nutrição aos neurônios e que atuam na defesa do sistema nervoso.

- [5] HE, L.; LIN, D.; WANG, Y.; XIAO, Y.; CHEA, J. Electroactive SWNT/PEGDA hybrid hydrogel coating for bio-electrode interface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 87, 273-279, 2011.
- [6] TAMURA, H.; FURUIKE, T.; NAIR, S. V.; JAYAKUMAR, R. Biomedical applications of chitin hydrogel membranes and scaffolds. *Carbohydrate Polymers*, 84, 820-824, 2011.
- [7] ALMANY, L.; SELIKTAR, D. Biosynthetic hydrogel scaffolds made from fibrinogen and polyethylene glycol for 3D cell cultures. *Biomaterials*, 26, 2467-2477, 2005.
- [8] CHENG, D.; WU, Y.; GUAN, Y.; ZHANG, Y. Tuning properties of injectable hydrogel scaffold by PEG blending. *Polymer*, 53, 5124-5131, 2012.
- [9] GUO, B. L.; GAO, Q. Y. Preparation and properties of a pH/temperature-responsive carboxymethyl chitosan/poly (N-isopropylacrylamide) semi-IPN hydrogel for oral delivery of drugs. *Carbohydrate Research*, 342, 2416-2422, 2007.
- [10] WEI, L.; CAI, C.; LIN, J.; CHEN, T. Dual drug delivery system based on hydrogel/micelle composites. *Biomaterials*, 30, 2606-2613, 2009.
- [11] BRANDL, F.; KASTNER, F.; GSCHWIND, R. M.; BLUNK, T.; TEBMAR, J.; GOPFERICH, A. Hydrogel based drug delivery systems: Comparison of drug diffusivity and release kinetics. *Journal of Controlled Release*, 142, 221-228, 2010.
- [12] URBAN, G.; JOBST, G.; ASCHAUER, E.; TILADO, O.; SVASEK, P.; VARAHRAM, M. Performance of integrated glucose and lactate thin-film microbiosensors for clinical analysers. *Sensors and Actuators B.*, 18-19, 592-596, 1994.
- [13] CHEUNG, K. Y.; MAK, W. C.; TRAU, D. Reusable optical bioassay platform with permeability controlled hydrogel pads for selective saccharide detection. *Analytica Chimica Acta*, 607, 204-210, 2008.
- [14] KIVLEHAN, F.; PAOLUCCI, M.; BRENNAN, D.; RAGOSSIS, I.; GALVIN, P. Three-dimensional hydrogel structures as optical sensor arrays for the detection of specific DNA sequences. *Analytical Biochemistry*, 421, 1-8, 2012.
- [15] NOGUEIRA, N.; CONDE, O.; MINONES, M.; TRILLO, J. M.; MINONES Jr., J. Characterization of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA) contact lens using the Langmuir monolayer technique, *Journal of Colloid and Interface Science*, 385, 202-210, 2012.
- [16] MALMONGE, M.; ZAVAGLIA, C. A. C. Hidrogéis de pHEMA para reparo de defeitos da cartilagem articular. Síntese e caracterização mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2, 22-29, 1997.
- [17] GUISEPPI-ELIE, A. Electroconductive hydrogels: Synthesis, characterization and biomedical applications. *Biomaterials*, 31, 2701-2716, 2010.
- [18] XIE, K.; WANG, S.; AZIZ, T. Z.; STEIN, J. F.; LIU, X. The physiologically modulated electrode potentials at the depth electrode-brain interface in humans. *Neuroscience Letters*, 402, 238-243, 2006.

[19] SCHWARTZ, A. B. Cortical neural prosthetics. *Annu. Rev. Neuroscience*, 27, 487-507, 2004.

## OBJETIVO GERAL

Este trabalho de investigação tem como objetivo geral a síntese eletroquímica de um hidrogel com propriedades eletroativas sobre a superfície de um eletrodo, tornando esta mesma superfície compatível com tecido cerebral e simultaneamente conferindo-lhe características condutoras. De forma que se evite o encapsulamento do bioeletrodo pelas células do sistema nervoso central, aumentando sua vida útil. O hidrogel eletroativo se baseia em poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA) e poli (anilina) (PANI).

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral foram seguidos os seguintes objetivos específicos:

- I. Realizar a síntese eletroquímica do hidrogel pHEMA na superfície de eletrodos metálicos.
- II. Realizar a síntese eletroquímica de polianilina (PANI) na superfície do dispositivo eletrodo/pHEMA.
- III. Caracterizar o a superfície do dispositivo eletrodo/pHEMA, eletrodo/pHEMA-PANI por técnicas espectroscópicas de UV-vis e FTIR-ATR.
- IV. Analisar a morfologia e porosidade superfície do eletrodo/pHEMA, eletrodo/pHEMA-PANI através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- V. Estudar a cinética de intumescimento do dispositivo eletrodo/pHEMA, eletrodo/pHEMA-PANI em solução de anilina.
- VI. Estudar a resposta eletroquímica do dispositivo eletrodo/pHEMA, eletrodo/pHEMA-PANI usando técnicas eletroanalíticas: voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

## A-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão organizados em tópicos os princípios teóricos que foram fundamentais na etapa de compreensão dos polímeros utilizados no desenvolvimento do hidrogel eletroativo. É evidente a importância deste capítulo, pois foi através dele que se organizou uma compreensão aprofundada das características de cada um dos polímeros envolvidos no processo eletroquímico.

### A.1. Poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA)

PEPPAS [1], WITCHERIE e LIM [2], descobriram em 1960, as propriedades biomédicas do pHEMA. O pHEMA é inerte ao processo biológico normal, apresenta resistência à degradação e não é absorvido pelo organismo. As propriedades de intumescimento, mecânicas e difusionais deste polímero têm sido estudadas e proporcionaram um amplo uso deste material na área biomédica [3,4]. Sua aplicação tem se destacado na preparação de lentes de contato flexíveis e liberação controlada de drogas. Devido a um grande número de evidências sobre a compatibilidade do pHEMA com o corpo humano, seus géis têm sido alguns dos principais polímeros aprovados por agências federais como a *Food and Drug Administration* – F.D.A. nos Estados Unidos para o uso em produtos médicos e hospitalares [5]. A figura A.1 mostra a estrutura química do monômero HEMA:

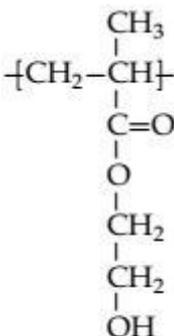


Figura A.1 - Estrutura química do monômero HEMA. (Fonte: Mark, 1999) [8]

Monômeros, como o HEMA, são solúveis em água e, geralmente sua polimerização é feita em sistema aquoso. Do ponto de vista industrial, isso se deve ao fato de que o polímero, quando levemente reticulado, pode ser preparado de forma que retenha a água para dar origem

a um gel elástico. Este sistema é o princípio da fabricação de lentes de contato e da preparação de membranas para liberação controlada de drogas [6].

Hidrogéis de pHEMA são comumente preparados pela polimerização do monômero em solução, via radical livre, na presença de um agente reticulante. O pHEMA é altamente estável à hidrólise devido à configuração das ligações éster, formada pela ligação do metacrilato com o radical alquil permitindo a ressonância dos elétrons entre os átomos de oxigênio [7].

Juntamente com o poli(álcool vinílico) PVA, o poli(etileno glicol) PEG e a celulose, o pHEMA compõe o grupo dos principais polímeros hidrofílicos. Os hidrogéis de pHEMA têm se destacado nos últimos anos, devido a sua grande variedade de aplicações no campo biomédico e farmacêutico. Isto pode ser atribuído aos seus desempenhos satisfatórios, quando implantados em organismos vivos, já que eles são biocompatíveis e não são tóxicos. Além disso, o pHEMA tem a habilidade de simular um tecido orgânico natural, apesar de ser um hidrogel de baixa hidratação, pois sua consistência elastomérica reduz a probabilidade de ocorrer inflamações ou rejeição do implante; é facilmente esterilizável e pode ser sintetizado em várias formas geométricas [3].

As propriedades mecânicas de hidrogéis de pHEMA intumescidos têm sido medidas e analisadas com base na teoria clássica da elasticidade da borracha. MIGLIARESI e colaboradores [4] mostraram, através dos ensaios de tensão versus deformação obtidos, que é possível o uso de diferentes tipos e quantidades de aditivos, para se obter uma larga faixa de propriedades mecânicas desses hidrogéis. ANSETH e colaboradores [9] mostraram a relação das propriedades mecânicas com a estrutura do polímero, principalmente a influência da densidade de reticulação e do grau de intumescimento.

Alguns efeitos biológicos dos resíduos extraídos dos géis de pHEMA preparados com diferentes iniciadores de polimerização, dentre eles um sistema redox com persulfato de amônio foram investigados por CIFKOVÁ e colaboradores [10]. Por meio destes estudos, eles confirmaram a importância do processo de lavagem do hidrogel. Vários processos foram utilizados, dentre eles a lavagem por 24 horas com troca de água destilada. Eles concluíram que a taxa de remoção de resíduos solúveis em água obtida por este método é suficiente para prevenir a acumulação de substâncias capazes de provocar irritações no local do implante.

Atualmente para a esterilização dos hidrogéis de pHEMA é feito a imersão dos hidrogéis em álcool absoluto, por pelo menos 30 segundos antes do implante [11].

Importantes aplicações de hidrogéis em medicina e farmacologia são apresentados na literatura. Elas incluem materiais para lentes de contato [14], tendões artificiais [15] e liberação controlada de drogas [1]. Nos anos mais recentes, hidrogéis têm encontrado utilização numa ampla faixa de aplicações biomédicas, tais como membranas para rins artificiais [16], suturas [17], pele artificial e BAND-AIDS® [15], aplicações oftálmicas além das lentes de contato [14], substituição de cartilagem articular [18], dentre outras. De acordo com as características desejadas, o pHEMA pode ser copolimerizado para adequar-se a aplicação.

## **A.2. Polímeros condutores e a polianilina(PANI)**

### **A.2.1. Mecanismos de condução e a teoria de bandas**

Para o preenchimento dos orbitais moleculares, os elétrons são alocados a partir dos estados de menor energia, e o maior nível de energia ocupado pelos elétrons, o HOMO, é denominado nível de Fermi (EF). Como consequência dessa distribuição eletrônica, podem existir bandas de energia totalmente vazias ou parcialmente preenchidas. A banda que contém os elétrons de valência ou aqueles elétrons de maior energia é denominada de banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios constituem a banda de condução (BC). Adicionalmente, pode existir um hiato de energia, entre as bandas de valência e de condução, denominado de zona proibida, hiato ou *gap* de energia. Nesse hiato, os estados de energia não são ocupados por elétrons [19,20].

O comportamento elétrico de um dado material é consequência direta de sua estrutura de bandas. Se a banda de valência estiver parcialmente preenchida, como no caso dos metais, estados vazios existirão infinitesimalmente próximos ao nível de Fermi e os elétrons podem realizar condução. Se a banda de valência estiver totalmente preenchida e houver uma banda de energia proibida entre ela (BV) e a banda de condução, uma energia relativamente alta é necessária para promover os elétrons para esta última banda. Bandas completamente preenchidas são típicas de materiais semicondutores e isolantes.

No caso dos semicondutores, a energia de separação entre bandas é moderada, enquanto que nos isolantes é muito grande. Em ambos os casos, a promoção de portadores da BV para a BC é fortemente dependente da temperatura. No entanto, a energia de separação entre bandas no material isolante é muito superior ao efeito do aumento da temperatura, de modo que, a promoção de elétrons para a banda de condução é um tanto difícil [20,24]. Uma representação esquemática da teoria de bandas está na figura A.2:

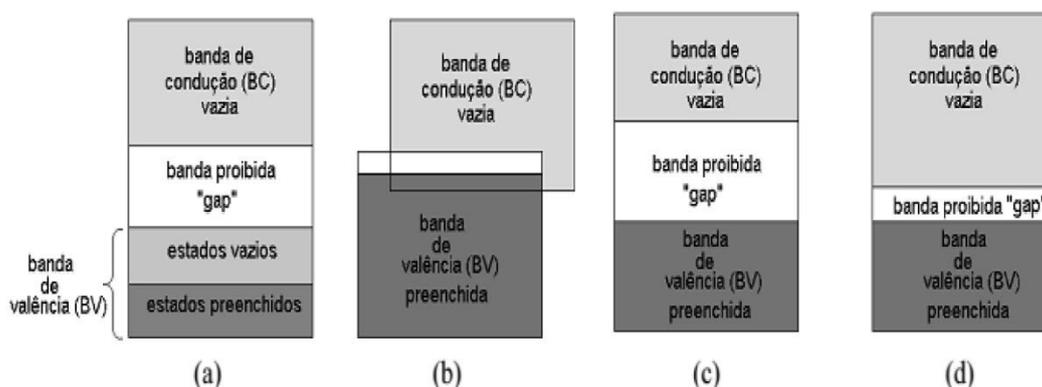


Figura A.2 - Representação esquemática da teoria de bandas. (Fonte: CALLISTER, 2006) [19].

Para que a condução ocorra num semicondutor, um elétron deve adquirir energia suficientemente alta para ser promovido da banda de valência para a banda de condução e, portanto, apenas aqueles com energias próximas ao nível de energia de Fermi são passíveis de participar da condução. Além dos elétrons, os semicondutores exibem outra entidade eletronicamente carregada denominada de lacuna ou buraco. Quando uma quantidade de energia suficientemente alta é fornecida a um elétron para vencer a energia da banda proibida este se move para a banda de condução deixando um estado vacante no topo da banda de valência. A vacância pode ser facilmente ocupada por outro elétron de um estado próximo, gerando outra lacuna num nível de energia ainda mais baixo. O mecanismo de condutividade, portanto, é uma combinação de movimento de elétrons, na banda de condução, e de lacunas, na banda de valência. Conseqüentemente, a condutividade elétrica resulta da existência de portadores de carga e a habilidade de um portador de carga de se mover [20,21].

### A.2.2. Polímeros condutores

Os polímeros intrinsecamente condutores têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta [28], tanto pela importância científica em se entender este novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas [29,30].

Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Estas características fazem com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados metais sintéticos [31]. Um grande impulso foi dado nos últimos anos na aplicação tecnológica destes materiais em baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, biosensores, janelas inteligentes, diodos emissores de luz, eliminação de carga estática em microeletrônica, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais, etc [30-46].

### **A.2.3. Condutividade em polímeros condutores**

Os polímeros condutores, ou conjugados, são formados por uma cadeia principal contendo ligações simples e duplas deslocalizadas, ou conjugação. Enquanto que uma ligação simples (ou ligação sigma,  $\sigma$ ) é forte e contém os elétrons localizados em torno à ligação, a ligação pi,  $\pi$ , é mais fraca e contém elétrons menos localizados. Isso significa que os elétrons  $\pi$  podem exibir maior mobilidade quando comparados com elétrons  $\sigma$  pelo fato da conjugação resultar na formação de um orbital estendido (vide figura A.3).

Em consequência dessa estrutura, imagina-se, portanto, que esses polímeros sejam condutores. No entanto, para que a condução possa existir é necessário que elétrons sejam removidos (ou adicionados) por meio de processos de dopagem, análogo aos semicondutores e consequente formação de vacâncias. Se um segundo elétron se move para a vacância, deixa atrás de si uma nova vacância que poderá ser ocupada por elétrons mais próximos; desse modo, o movimento de elétrons e/ou vacâncias em longas distâncias dá origem à condução elétrica nos polímeros conjugados que, em seu estado dopado ou condutor, são mais comumente conhecidos como polímeros condutores [47].

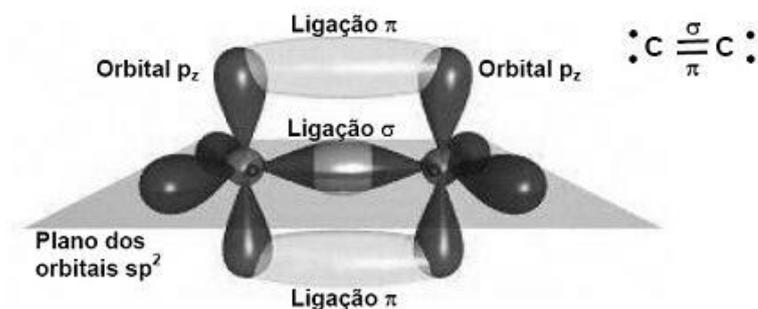


Figura A.3 - Orbitais híbridos do carbono formando as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ . (Fonte: BRAGA, 2012) [48]

Para os polímeros condutores, a condução elétrica é explicada pelo surgimento dos polarons, bipolarons e sólitons [49,50]. Ocorre que durante o processo de dopagem aparecem cargas localizadas ao longo da cadeia que causam uma distorção no segmento polimérico. Esta distorção provoca uma diferença de energia entre a cadeia que se encontra no estado fundamental com o seu estado dopado, surgindo então novas bandas eletrônicas dentro do *gap*.

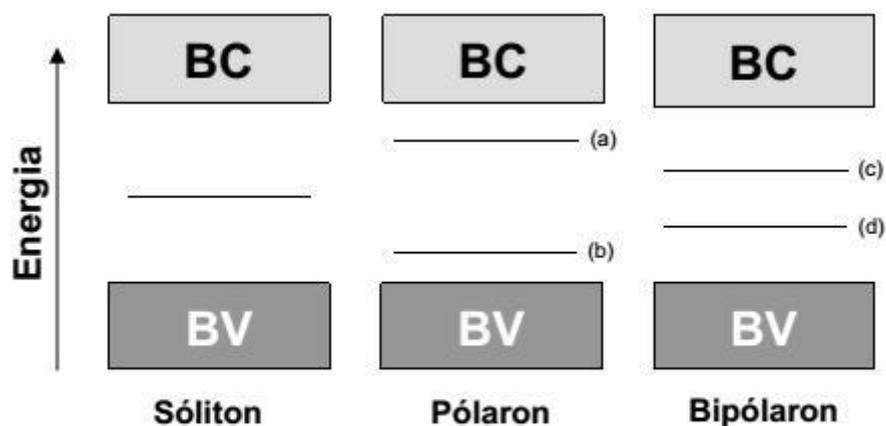


Figura A.4 - Representação de estruturas de bandas do sóliton, polaron e bipolaron, onde (a) banda polarônica de maior energia, (b) banda polarônica de menor energia, (c) banda bipolarônica de maior energia e (d) banda bipolarônica de menor energia. (Fonte: SILVEIRA, 2007) [51].

Como a maioria dos polímeros orgânicos não apresentam portadores de carga intrínseca, é necessário dopar ou introduzir agentes externos à sua estrutura (mas note, não

estamos falando de incorporação de carga condutora na rede polimérica e sim de isolantes que podem ser dopados ao reagir com fortes agentes oxidantes ou redutores, ou por tratamentos com ácidos fortes). Assim estes polímeros conjugados podem se transformar em condutores mediante dopagem de elétrons ou buracos, criando assim excessos de carga dentro das cadeias. Em polímeros condutores, estas cargas são armazenadas em novos estados chamados solitons, polarons e bipolarons, dependendo da natureza do estado fundamental do sistema. Para estados fundamentais degenerados, a carga injetada dentro do polímero via dopagem, excitação térmica ou fotoexcitação são armazenadas em sólitons. Para estados fundamentais não degenerados, os estados são bipolarons e polarons [20, 23, 25 e 52].

Para explicar a condutividade do poliacetileno, foi assumida inicialmente a teoria de bandas de energias como nos materiais inorgânicos. Porém, este modelo de bandas unidimensionais não explicava o fato da condutividade do poliacetileno, do poli (p-fenileno) e do polipirrol não estar associada aos elétrons desemparelhados, mas sim a portadores de cargas de *spin* zero. Desta forma, surgiu um modelo baseando-se na existência de defeitos estruturais na cadeia, originados durante a polimerização, com a formação de radicais não dopados [23,25,52].

Assim, por exemplo, o trans-poliacetileno (figura A.5), apresenta um defeito deslocalizado denominado soliton neutro, o qual cria um nível de energia semipreenchido com um elétron no meio da região do *gap*. Mediante processos de oxidação ou redução é possível adicionar ou remover elétrons originando solitons sem *spin*, constatando-se que a condução de elétrons envolve apenas bandas totalmente preenchidas no estado fundamental.

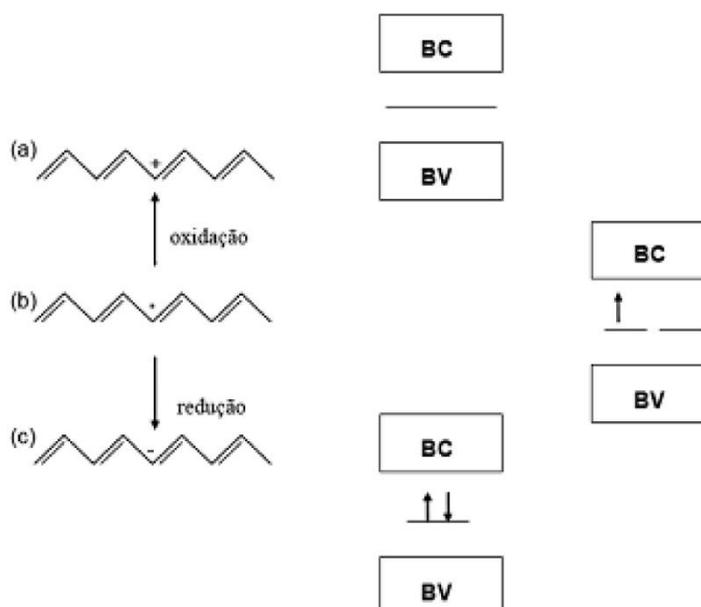


Figura A.5 - Estrutura de bandas para a forma trans-poliacetileno, contendo as formas solitônicas: (a) carregada positivamente, (b) neutra e (c) carregada negativamente. (Fonte: JÚNIOR, 2012) [53]

Para polímeros que apresentam estados fundamentais não degenerados, como o polipirrol, politiofeno, polianilina e poli (p-fenileno), o modelo utilizado envolve a formação de polarons e bipolarons, formando assim níveis de energia entre a banda de condução e a banda de valência. Neste modelo, os polarons e bipolarons estão livres para se movimentarem ao longo da cadeia polimérica, resultando na condutividade eletrônica. Quando um elétron é removido do topo da banda de valência do polímero condutor, originando uma vaga, ocorre a formação de um cátion radical também chamado de polaron. Um polaron é definido como um íon radical que carrega tanto um elétron desemparelhado de *spin*  $\frac{1}{2}$  e uma carga positiva sem *spin*, e que está associado a uma distorção do retículo (da forma aromática para a forma quinóide) e à presença de estados localizados no *gap*. Na formação do polaron, a banda de valência permanece cheia e a de condução vazia não ocorrendo o aparecimento do caráter metálico, uma vez que, o nível parcialmente ocupado se encontra no *gap* [25,52].

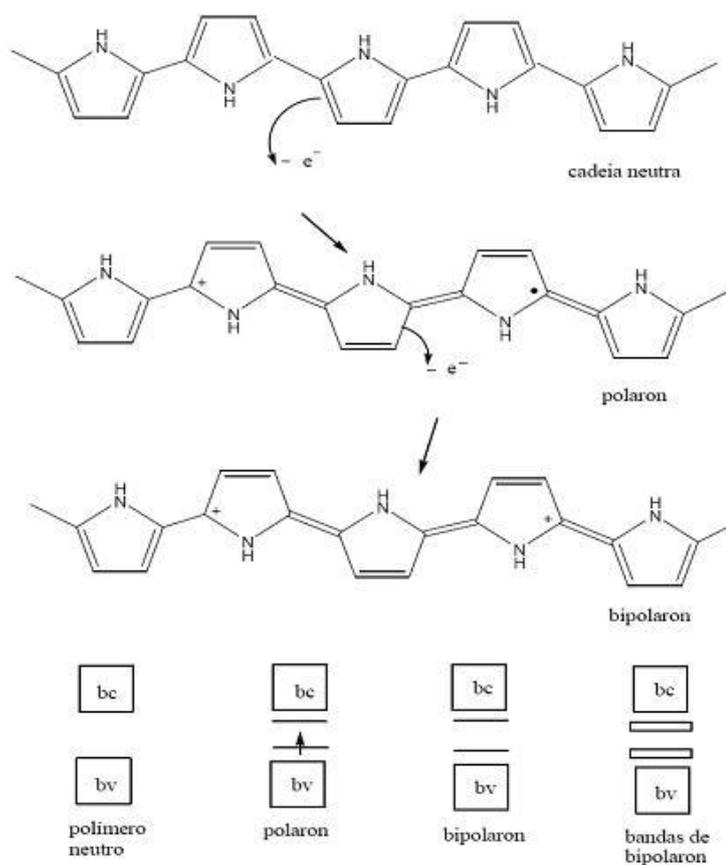


Figura A.6 - Oxidações do polipirrol e a criação dos estados de polaron e bipolaron. (Fonte: JÚNIOR, 2012) [53]

A remoção de um segundo elétron em uma cadeia já apresentando um polaron resulta na formação de um bipolaron. O bipolaron é definido como um par de cargas iguais, dicátion com *spin* igual a zero, associado a uma forte distorção do retículo. A formação de um bipolaron é termodinamicamente mais favorável comparada à formação de dois polarons, uma vez que a formação do bipolaron produz um grande decréscimo da energia de ionização comparada com a formação de dois polarons (para o caso do polipirrol). Então oxidação adicional é acompanhada pela eliminação dos polarons e a formação de novos estados de bipolaron [54].

Continuando o processo de dopagem, se formarão mais estados de bipolaron criando uma banda de bipolarons. Para polímeros conjugados com grandes concentrações de dopantes, os bipolarons criam bandas de energia simetricamente localizadas acima da banda de valência abaixo da banda de condução, as quais se encontram parcialmente preenchidas, condição necessária para haver condução tipo metálica segundo a teoria de bandas.

### A.2.4. A polianilina

A poli (anilina) e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e suas propriedades únicas [59]. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas inclusive industrialmente [38-41]. Além disso, a poli (anilina) atingiu condutividade [60] da ordem de  $10^4$  S/cm para um polímero de alto peso molecular uniaxialmente orientado.

As poli (anilinas) representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada pela fórmula geral do tipo:

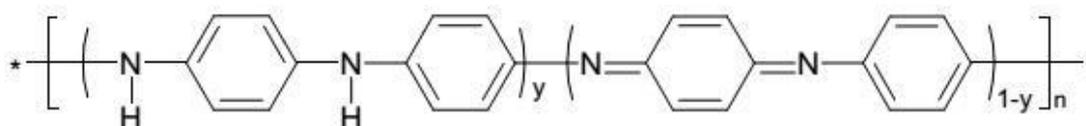


Figura A.7 - Fórmula geral da poli (anilina). (Fonte: MATTOSO, 1996) [22]

composta por  $y$  e  $(1-y)$  unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas respectivamente. O valor de  $y$  pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando  $y$  for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25, e 0 respectivamente [61].

Cada um desses estados de oxidação pode existir tanto na forma de base (não condutora) como na forma de sal (condutora), através de dopagem da base com um ácido de Brönsted. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após dopagem, alcança-se os maiores valores de condutividade e, portanto, a síntese mais empregada é aquela que a produz nesse estado [62].

A poli(anilina) forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica [61]. Logo os nitrogênios imina destas espécies

podem estar total ou parcialmente protonados, para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada). A protonação é realizada preferencialmente nos nitrogênios imínicos e a formação de segmentos semiquinônicos (cátions radicais) ocorre através de uma reação redox interna [63,64].

A síntese eletroquímica da poli(anilina) ocorre pela oxidação da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina, ouro, vidro condutor ou carbono vítreo. Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de corrente e potencial controlados. A qualidade dos filmes de poli (anilina) formados é fortemente influenciada pela remoção de espécies oxidadas não reagidas. Estas espécies podem reagir com água, levando à degradação do polímero (hidrólise). A deposição da PANI por voltametria cíclica tem a vantagem de ocorrer em um curto espaço de tempo no potencial anódico e de levar à redução das espécies não reagidas durante a varredura catódica. Como resultado, a incorporação de produtos de hidrólise na PANI depositada diminui e filmes mais finos e mais condutivos podem ser produzidos [65].

Muitos estudos têm sido realizados para investigar o comportamento eletroquímico da poli (anilina) e seus derivados em função dos seus estados de oxidação e de sua protonação. Este tipo de estudo se faz, em geral, pela técnica de voltametria cíclica de onde é possível obter as características eletroativas do filme depositado sobre o eletrodo [66].

### **A.3. Cronopotenciometria**

A cronopotenciometria é um método eletroquímico susceptível de fornecer, com bastante precisão, resultados quantitativos acerca de reações globais de eletrodos complexos. É uma técnica na qual o potencial do eletrodo é medido, em regime transitório, quando é aplicada uma densidade de corrente constante entre um par de eletrodos [70].

A forma da curva cronopotenciométrica potencial-tempo que se obtém através desta técnica, apresenta-se na figura A.8 e consiste nas seguintes regiões principais: (a) de  $t_0$  a  $t_1$ : correspondente ao carregamento da dupla camada elétrica, onde o potencial de eletrodo se desloca do equilíbrio ( $E_e$ ) até o potencial ( $E_i$ ), potencial de início da reação eletroquímica; (b) de  $t_1$  a  $t_2$ : variação atenuada do potencial com o tempo, cuja duração é função da concentração da espécie eletroativa e da velocidade da reação eletroquímica. (c) De  $t_2$  a  $t_3$ : a partir de  $t_2$ , a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo é zero e a componente capacitiva

da corrente aumenta, devido ao carregamento da dupla camada elétrica até um potencial para que outra reação eletroquímica se inicie.

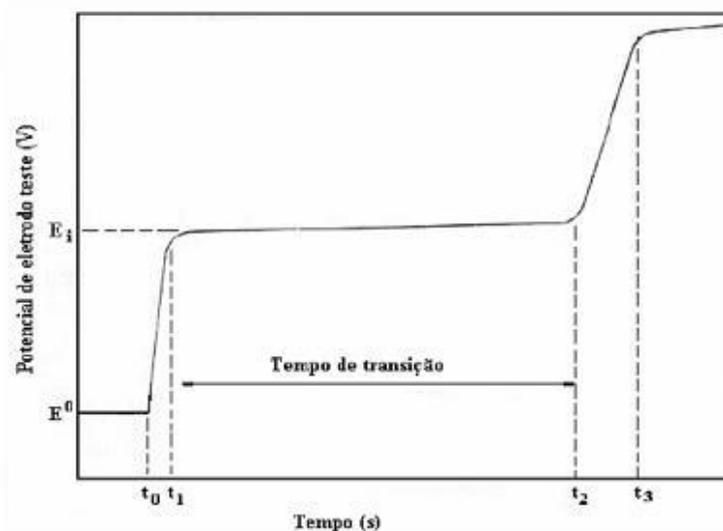


Figura A.8- Potencial do eletrodo em função do tempo. (Fonte: MAKISHI, 2010) [71]

A forma da curva potencial em função do tempo pode fornecer uma ideia preliminar quanto à reversibilidade do processo. Também pode ser observado que cronopotenciogramas de processos irreversíveis possuem normalmente uma inflexão menos acentuada no tempo de transição, decorrente da menor variação da capacitância com o potencial e de menor carregamento da dupla camada em comparação aos processos reversíveis.

O estudo das curvas cronopotenciométricas fornece informações sobre a cinética de processos no eletrodo, fenômenos de adsorção à superfície dos eletrodos, e a determinação de coeficientes de difusão de espécies em solução [70,72].

#### A.4. Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a fina camada de solução adjacente a essa superfície. Com esta técnica é possível obter informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos na interface de interesse [73]. Os métodos eletroanalíticos fazem uso de propriedades elétricas mensuráveis (corrente elétrica, diferenças de potencial, acúmulo interfaciais de carga, etc) a partir de fenômenos nos quais uma espécie redox interage física e/ou quimicamente com demais componentes do meio, ou mesmo com interfaces. Tais

interações são observadas quando se aplicam perturbações controladas ao sistema, como, por exemplo, uma diferença de potencial entre eletrodos de uma cela eletroquímica. Essas medidas (chamadas de sinais eletroanalíticos) podem, então, ser relacionadas com algum parâmetro químico intrínseco da espécie [74].

A técnica de voltametria é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial. Assim, nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, nessa configuração, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional, que atuará quando for aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar ou contra eletrodo, diminua. Assim, a corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios no eletrodo de referência [75].

Na voltametria o parâmetro ajustado é o potencial e o parâmetro medido é a corrente resultante, sendo assim quando se faz o registro da corrente em função do potencial temos o voltamograma. É importante ressaltar que o analito da solução deve ser capaz de sofrer reação redox na faixa de potencial estudada. Aliás, tendo em vista que o contato elétrico entre os eletrodos se dá via solução torna-se necessária assegurar adequada condutividade elétrica ao sistema, assim os eletrólitos suporte são escolhidos consistindo de soluções com concentrações relativamente elevadas de sais inertes (em geral 50-100 vezes acima das concentrações esperadas do analito ou espécies em estudo); tais sais podem, ainda, ser responsáveis não apenas por assegurar a condutividade elétrica do meio, mas também por garantir força iônica adequada e constante, controle de pH, etc [76].

Ao se analisar uma reação eletródica deve-se considerar dois aspectos, primeiro o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo, a reação que ocorre no eletrodo. Portanto, a corrente é governada por processos como: (i) transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície); (ii) transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo); (iii) reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons, que podem ser homogêneos

(protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização).

O transporte de massa pode ocorrer por três formas: migração (movimento de íons da solução causada pela atração ou repulsão entre as espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho), convecção (movimentação das espécies causadas por perturbação mecânica do fluxo da solução) ou difusão (movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito de interesse). Geralmente, as condições experimentais para se realizar uma voltametria são ajustadas de tal forma que transporte por migração e a convecção sejam minimizadas considerando basicamente o transporte por difusão.

No caso da migração, o uso de excesso de eletrólito não reativo na solução ou eletrólito suporte (concentração de 50 a 100 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa de interesse) impede a formação de um campo elétrico devido ao gradiente de cargas. Já o transporte convectivo é minimizado cessando o distúrbio mecânico da solução (agitação mecânica e/ou borbulhamento de gás) antes de se aplicar o potencial de trabalho. Assim, em voltametria, considera-se que o transporte de massa seja feito basicamente por difusão.

A transferência de carga e conseqüentemente as reações eletródicas (processos de oxidação e redução) ocorrem na interface eletrodo/solução, gerando corrente elétrica. A corrente total é constituída de duas componentes. A corrente faradáica, relativa à reação de oxirredução da espécie em estudo no eletrodo e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo/solução. A corrente faradáica é denominada assim por obedecer a lei de Faraday e é proporcional à concentração de analito ativo no seio da solução. Já a corrente capacitiva não é proporcional à concentração do analito e nem obedece à lei de Faraday é apenas uma corrente que é gerada devido à presença de um acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo, aumentando a carga da dupla camada elétrica (corrente transiente causada por mudanças na superfície do eletrodo e da solução) vide figura A.9.

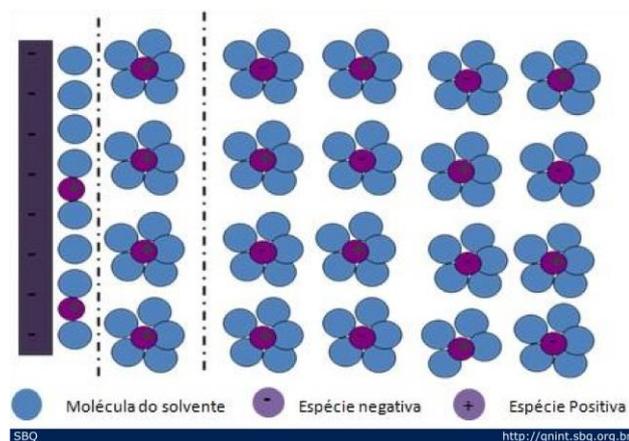


Figura A.9- Potencial do eletrodo em função do tempo. (Fonte: <http://qnint.s bq.org.br>)

Os parâmetros mais importantes que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico são: potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ), corrente de pico catódico ( $I_{pc}$ ) e a diferença entre o potencial de pico anódico e de pico catódico ( $\Delta E_p$ ) [77]. Estes parâmetros estão ilustrados na figura A.10:

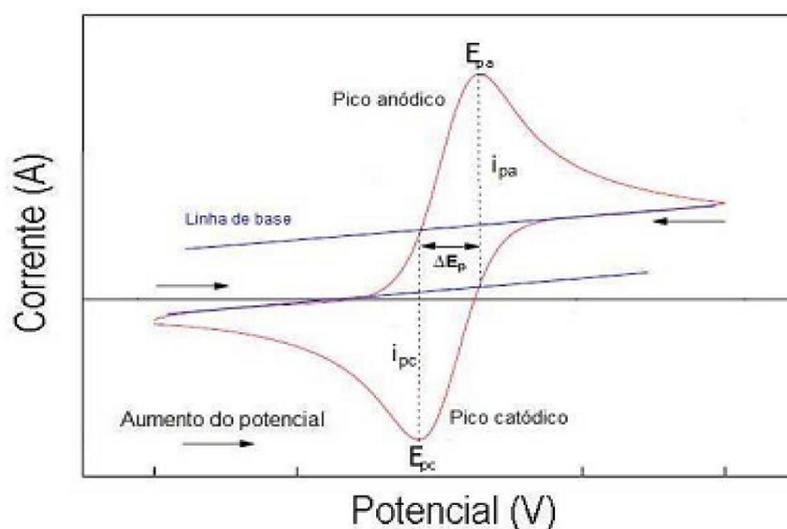


Figura A.10 - Principais parâmetros eletroquímicos que são obtidos de um voltamograma cíclico. (Fonte: De SOUZA, 2011) [78].

A partir dos principais parâmetros extraídos de um voltamograma cíclico pode-se obter informações relacionadas à reversibilidade do sistema em estudo, bem como a elucidação de mecanismos de reações eletroquímicas, detecção da existência de reações acopladas a processos eletroquímicos, identificação de espécies presentes em solução e análise semiquantitativa das velocidades de reação [79].

Existem dois componentes principais que determinam as reações que podem ocorrer no eletrodo: a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo, em alguns casos ainda pode ocorrer reações químicas acopladas a alguns destes processos. Em função desses componentes, os sistemas podem ser classificados como reversíveis, irreversíveis ou quasi-reversíveis [80]. Esta classificação dos processos que ocorrem no eletrodo foi inicialmente proposta por Matsuda e Ayabe [81].

#### A.4.1. Sistemas Reversíveis (Comportamento Nernstiniano)

Neste tipo de sistema, as varreduras na direção catódica e anódica originam o mesmo número de picos. A figura A.11 mostra um voltamograma cíclico representativo de um sistema reversível.

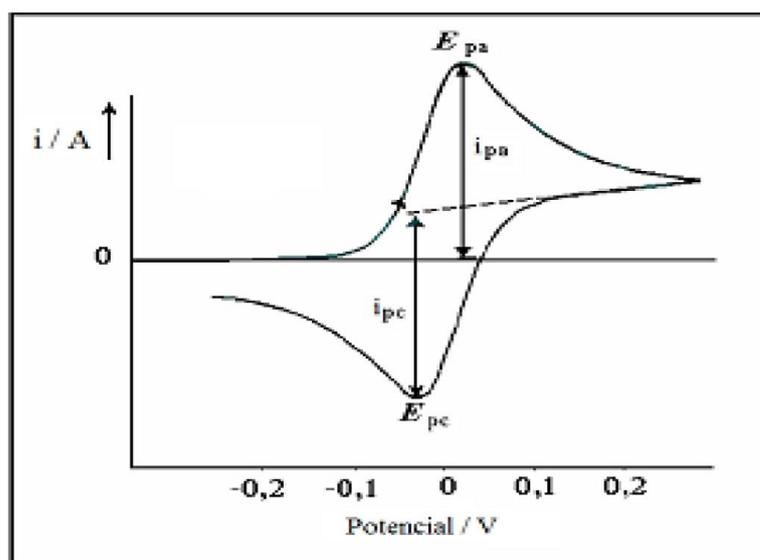


Figura A.11 - Voltamograma cíclico para um sistema reversível. (Fonte: GREFF et al, 1985 [82].

A intensidade da corrente de pico ( $i_p$ ) pode ser obtida através da equação de Randles-Sevcik:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (\text{Eq. A.1})$$

onde,

$n$  é o número de elétrons envolvidos no processo

**A** é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )

**C<sub>o</sub>** é a concentração da espécie em solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

**D<sub>o</sub>** é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

**v** é a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ )

Para sistemas considerados reversíveis, em uma determinada faixa de velocidade de varredura de potencial (**v**), os critérios de reversibilidade que devem ser observados são apresentados abaixo [78]:

1. A corrente de pico (**i<sub>p</sub>**) varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, ou seja,  $i_p \propto v^{1/2}$  [79,83,84,85].
2. A razão da corrente de pico anódico e catódico, **i<sub>pa</sub>/i<sub>pc</sub>**, deve ser igual ou próxima à unidade e independente da velocidade de varredura [79,83,86,87].
3. O módulo das correntes de pico anódico e catódico devem ser iguais, independente da velocidade de varredura [79,83,84].
4. A diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico (**ΔE<sub>p</sub> = E<sub>pa</sub> - E<sub>pc</sub>**) deve se manter constante com o aumento da velocidade de varredura. Os valores aceitos pela comunidade científica diferem para esse parâmetro. O valor mais comumente adotado nos trabalhos científicos para **ΔE<sub>p</sub>**, em um sistema reversível, corresponde a **59 mV/n**, sendo n o número de elétrons envolvidos [80].

#### A.4.2. Sistemas irreversíveis (Comportamento Não-Nernstiniano<sup>19</sup>)

Nos sistemas irreversíveis a corrente é controlada pela transferência de carga que se dá de forma lenta se comparada a velocidade de varredura. As espécies oxidadas e reduzidas não são mais funções apenas do potencial.

Nessas condições, a equação que descreve a corrente de pico é afetada pelo coeficiente de transferência (**α**).

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n)^{1/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (\text{Eq. A.2})$$

onde,

**n** é o número de elétrons transferidos até o passo determinante da velocidade

---

<sup>19</sup> Pois num processo reversível a concentração da espécie eletroativa à superfície do eletrodo é controlada pelo potencial de eletrodo de acordo com a equação de Nernst.

**A** é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )

**C<sub>o</sub>** é a concentração da espécie em solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

**D<sub>o</sub>** é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

**v** é a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ )

**$\alpha$**  é o coeficiente de transferência

Nesses sistemas costuma-se observar apenas o pico anódico, conforme observado na figura A.12. Esse pico tende a deslocar-se com o aumento da velocidade de varredura. É importante ressaltar que ele é afetado pelo coeficiente de transferência catódica ( **$\alpha$** ) e pela velocidade de transferência de carga ( **$k_s$** ).

Para sistemas considerados irreversíveis os critérios que devem ser observados são apresentados a seguir.

1. Pode ser observada a ausência de pico (catódico) durante a varredura no sentido inverso [88].
2. Relação linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura. Essa observação está associada ao processo de adsorção de reagente na superfície do eletrodo [83,88].
3. O potencial de pico ( **$E_p$** ) varia com a velocidade de varredura [88,89].
4. Para um aumento de 10 vezes na velocidade de varredura,  **$E_p$**  será deslocado de  **$(0,030/\alpha n)$**  V na direção catódica, ou seja, deverá existir uma relação linear entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade ( $E_p \propto \log v$ ) [79,84].
5. A expressão  $|E_p - E_{p/2}| = (48/n\alpha)V$  é aplicável a esses sistemas. O  **$\alpha$**  representa o coeficiente de transferência de carga e o  **$E_{p/2}$**  o valor do potencial que é determinado à metade do valor da corrente de pico ( **$i_p$** ) [79,88].

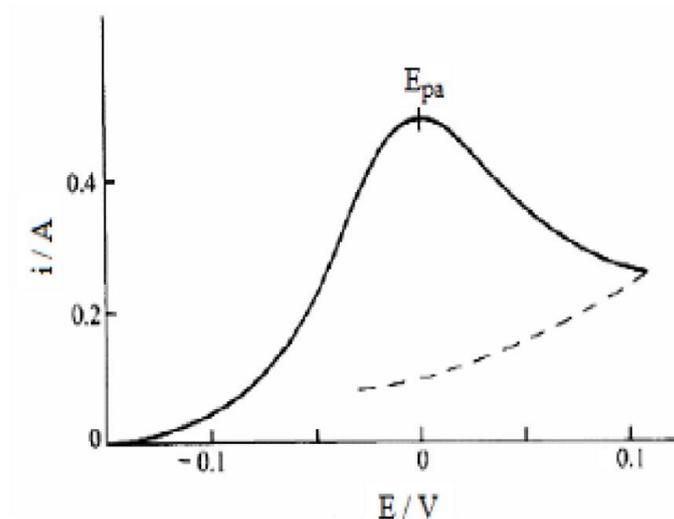


Figura A.12 - Voltamograma cíclico para um sistema irreversível. (Fonte: BRETT, BRETT, 1996) [79].

#### A.4.3. Sistemas quasi-reversíveis (Comportamento Nernstiniano aproximadamente satisfeito)

No sistema quasi-reversível a corrente é controlada tanto pela transferência de massa quanto pela transferência de carga. Como nesses sistemas a reação pode ser reversível a baixas velocidades de varredura e irreversível em altas velocidades, este tipo de processo é observado em valores de velocidade intermediários [79,83].

Uma característica comum que pode ser observada nos sistemas quasi-reversíveis é a separação crescente entre  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  à medida que ocorre o aumento da velocidade de varredura, ou seja, o valor de  $\Delta E_p$  varia com o aumento da velocidade [90].

A figura A.13 ilustra um voltamograma cíclico característico para um sistema quasi-reversível comparado com um voltamograma cíclico de um sistema reversível.

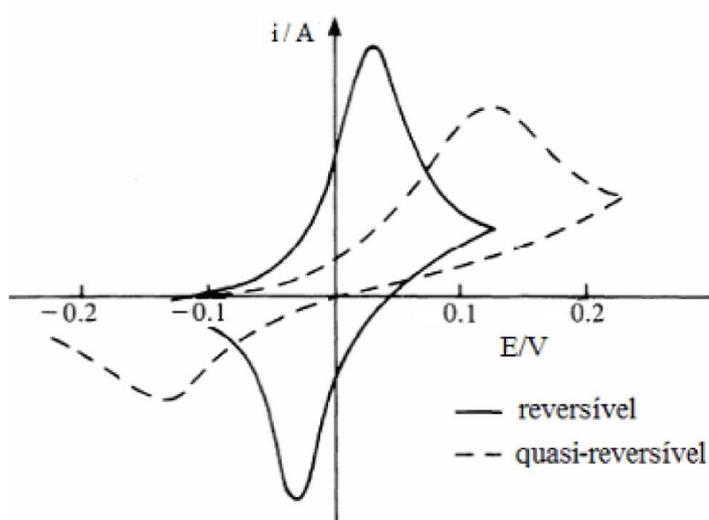


Figura A.13 - Voltamogramas cíclicos de um sistema reversível (-) e quasi-reversível (--). (Fonte: BRETT, BRETT, 1996) [79].

As tabelas resumem as principais características de diagnóstico para os diferentes tipos de sistemas estudados em voltametria cíclica.

Tabela A.1 – Diagnóstico para processos reversíveis a 25°C. [80]

- 
1.  $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} mV$
  2.  $|E_p - E_{p/2}| = \frac{59}{n} mV$
  3.  $\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right| = 1$
  4.  $I_p \propto v^{1/2}$
  5.  $E_p$  é independente de  $v$
  6. a potenciais além de  $E_p$ ,  $I \propto t^{-1/2}$
- 

Tabela A.2 – Diagnóstico para processos irreversíveis a 25°C. [80]

- 
1. sem pico reverso
  2.  $I_{pc} \propto v^{1/2}$
  3.  $E_{pc}$  varia de  $\frac{-30}{\alpha_c n} mV$  para cada década de aumento em  $v$
  4.  $|E_p - E_{p/2}| = \frac{48}{\alpha_c n} mV$
-

Tabela A.3 – Diagnóstico para processos quasi-reversíveis a 25°C. [80]

---

1.	$ I_p $ aumenta com $v^{1/2}$ mas não é proporcional.
2.	$\left  \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right  = 1$ desde que $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$
3.	$\Delta E_p$ é maior que $\frac{59}{n} mV$ e aumenta com o aumento de $v$
4.	$E_{pc}$ desloca negativamente com o aumento de $v$

---

### A.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece ricas informações das características elétricas da interface eletrodo/solução [91-94]. As reações na interface eletroquímica incluem questões tais como a natureza da interface eletrodo/solução, termodinâmica e cinética de reações de eletrodo, bem como efeitos de transporte de massa.

Nas reações químicas, certas características que envolvem transferência de elétrons devem ser levadas em conta, por exemplo, dimensões dos eletrodos, propriedades de interface do eletrodo; mudanças na velocidade da reação que são induzidas pelo potencial, o qual implica que a corrente pode ser controlada não somente pela resistência da solução, mas em grande parte pela impedância da interface entre eletrodo e solução.

É de grande importância entender como a interface eletrodo/solução se comporta. A representação de uma interface simples, isto é, quando a interface se comporta até certo ponto analogamente a uma combinação em paralelo de um resistor  $R_{tc}$  e um capacitor  $C_{dc}$ , pode ser feita por um modelo de circuito equivalente. A  $R_{tc}$  representa a relação entre corrente e potencial associada com o processo de transferência de carga, a  $C_{dc}$  representa a capacitância associada com a dupla camada elétrica, sendo ambos os parâmetros dependentes do potencial.

No desenvolvimento de modelos baseado em métodos de EIE, o sinal de corrente alternada da célula eletroquímica é descrita por um circuito equivalente ou por equações cinéticas que levam às funções de impedância [95]. O circuito da figura A.14 é conhecido como circuito de Randles e é um dos mais simples exemplos para a aplicação da EIE.

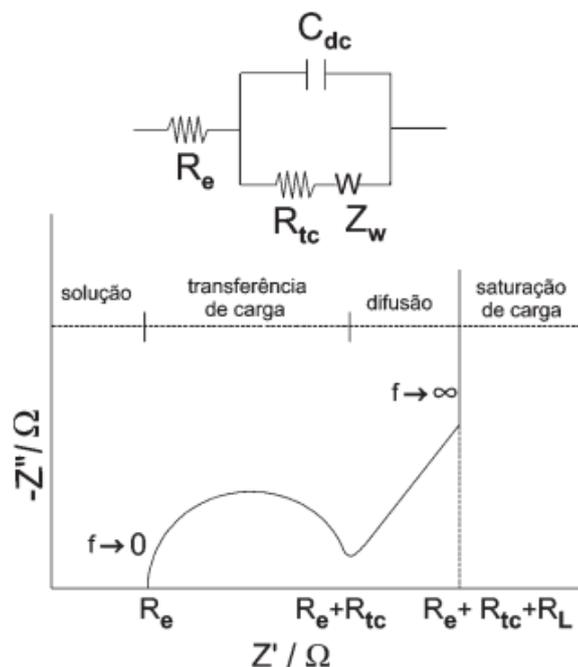


Figura A.14 - Circuito do tipo Randles e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa [96].

O circuito de Randles engloba processos como impedância de Warburg ( $Z_w$ ). Este modelo prevê que a corrente faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface está sempre associada ao componente capacitivo. Os componentes do circuito e as diferentes regiões de resposta em frequência representam o processo eletroquímico global. A região de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica,  $R_e$ . A região de frequências intermediárias está associada com a transferência de carga na interface,  $R_{tc}$ . O efeito de relaxação correspondente é apresentado no plano complexo com um semicírculo, cuja constante de tempo é dada pelo produto  $R_{tc}C_{dc}$ .

Considerando uma reação de eletrodo onde a etapa mais lenta está relacionada ao transporte iônico em direção a interface, é razoável considerar que cinética da reação é limitada por difusão. Nestas condições o processo de difusão é progressivamente limitado pela acumulação de carga eletrônica na interface do eletrodo, resultando em uma capacitância  $C_L$ , que é obtida através da equação A.3 [97]:

$$C_L = \frac{L^2}{3DR_L} \quad (\text{Eq. A.3})$$

sendo que  $L$  é a espessura do eletrodo,  $D$  o coeficiente de difusão do íon no eletrólito e  $R_L$  é a resistência limite determinada pela intersecção com o eixo real.

O circuito de Randles descreve adequadamente os processos que ocorrem na região de altas frequências. Contudo, na região de baixa frequência, para eletrodos porosos, a análise é complexa e a interpretação física da  $C_L$  não pode ser descrita como uma capacitância pura, sendo representada por um elemento de fase constante (CPE) [97].

Uma vez escolhido o circuito elétrico que melhor descreve o processo, pode-se relacionar as propriedades físicas ou químicas com elementos do circuito e extrair valores numéricos de todos estes elementos, através de simulações dos dados experimentais, geralmente utilizando-se o método de mínimos quadrados não linear, com o auxílio de um programa de computador adequado.

Embora existam diferenças na complexidade e na estratégia de modelagem (e ocasionalmente há pontos que são conflitantes) entre as diversas teorias, estas apresentam similaridades estruturais importantes, sendo que em muitos aspectos são equivalentes. Por exemplo, em certos casos usando-se a aproximação de circuito equivalente é possível que sistemas com difusão pura e sistemas com difusão e migração tenham a mesma função de impedância, apesar de apresentarem diferentes valores em alguns parâmetros [98].

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PEPPAS, N. A. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy – Properties and Applications*, v. III, CRC PRESS, Boca Raton, 1987.
- [2] WICHTERLE, O.; LIM, D. Hydrophilic gels for biological use. *Nature* 185, 117-118, 1960.
- [3] PEPPAS, N. A. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy – Polymers*, v. II, CRC PRESS, Boca Raton, 1987.
- [4] MIGLIARESI, C. et al. Physical characterization of microporous poly (2-hydroxyethyl methacrylate) gels. *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 15, p. 307-317, 1981.
- [5] DENIZLI, A.; KIREMITCI, M.; PISKIN, E. Subcutaneous polymeric matrix system poly (HEMA-BGA) for controlled release of an anticancer drug (5-fluoracil). I. Synthesis and structure. *Biomaterials*, v. 9, n. 3, p. 257-262, 1988.
- [6] MARK, H. F. et al. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons Ed. New York, 1985. v. 7: Hydrogels, p. 783-806, 1987.
- [7] MONÇÃO, A. P. DOS SANTOS. Síntese de hidrogéis de pHEMA para liberação controlada de drogas em meios ácido e neutro e estudo da difusão. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, 1997.

- [8] MARK, J. E. Polymer Data Handbook. Oxford University Press, p. 598, 1999.
- [9] ANSETH, K. S.; BOWMAN, C. N.; BRANNON – PEPPAS, L. Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials*, v. 17, n. 17, p. 1647-1657, 1996.
- [10] CIFKOVÁ, I. et al. Irritation effects of residual products derived from pHEMA gels. *Biomaterials*, v. 9, n. 4, p. 372-375, 1988.
- [11] JEYANTHI, R.; RAO, K. P. In vivo biocompatibility of collagen – poly (hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. *Biomaterials*, v. 11, n. 4, p. 238-243, 1990.
- [12] LANGER, R.; BREM, H.; TAPPER, D. Biocompatibility of polymeric delivery systems for macromolecules. *J. Biom. Mat. Res.*, v. 15, p. 267-277, 1981.
- [13] FOLKMAN, J. How the field of controlled – release technology began, and its central role in the development of angiogenesis research. *Biomaterials*, v. 11, n. 9, p. 615-618, 1990.
- [14] CALABRIA, G. A.; PRUETT, R. C.; REFOJO, M. F. Further experience with sutureless scleral buckling materials. I. Hydrogels. *Arch. Ophthalmol.*, v. 86, p. 77, 1981.
- [15] CORKHILL, P. H.; HAMILTON, C. J.; TIGHE, B. J. Synthetic hydrogels: VI. Hydrogels composites as wound dressing and implant materials. *Biomaterials*, v. 10, n. 1, p. 3-10, 1989.
- [16] YASUDA, H.; LAMAZE, C. E. Permeability of sikutes in homogeneous water-swollen polymer membranes. *J. Macromol. Sci. Phys.*, v. 5, p. 111, 1971.
- [17] LEVOWITZ, B. S. et al. Biologic compatibility and applications of Hydron. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern.Organs.*, v. 14, p. 82, 1968.
- [18] McCUTCHEN, C. W. More on weeping lubrication: experiments with Hydron, a microporous poly (hydroxyalkyl acrylic) ester resin, in *Lubrication and Wear in Joints*, WRIGHT, V. Ed. Sector, London, 117, 1969.
- [19] CALLISTER Jr, W. D.; *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 4<sup>a</sup> ed., Wiley: New York, 1996.
- [20] TECKTRENDS; *Conductive Polymers*; Paris, 1988.
- [21] MATTOSO, L. H. C.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1993.
- [22] MATTOSO, L. H. C.; *Quim. Nova*, 19, 388, 1996.
- [23] KU, C. C.; LIEPINS, R.; *Electrical Properties of Polymers: Chemical Principles*, Munich, 1987.
- [24] MACDIARMID, A. G.; *Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel lecture)*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001.

- [25] ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Edition*, 12, 11, 1974.
- [26] NORDÉN, B.; KRUTMEIJER, E. *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers*, Kungl. Veternskapsakademien, 2000.
- [27] HEEGER, A. J.; SMITH, P. *Solution Processing of Conducting Polymers: Opportunities for Science and Technology*, in: BRÉDAS, J. L.; SILBEY, R.; *Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Non-linear Optically Active Materials*. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [28] CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R. Jr.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, S. C. G.; MACDIARMID, A. G.; *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. *Physical Review Letters*, v. 39, n<sup>o</sup> 17, 1977.
- [29] KANER, R. B.; MACDIARMID, A. G.; *Plastic that conduct electricity*. *Scientific American*, v. 60, 1988.
- [30] OKABAYASHI, K.; GOTO, F.; ABE, K.; YOSHIDA, T.; *Electrochemical studies of polyaniline and its application*. *Synthetic Metals*, v. 18, p. 365-379, 1987.
- [31] MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; *Proceedings of the First Conference on Frontiers of Polymer Research*. India, 1991.
- [32] GENIES, E. M.; LAPKOWSKI, M.; SANTIER, C.; VIEIL, E.; *Synthetic Metals*. v. 18, p. 631 1987.
- [33] WATANABE, A.; MORI, K.; IWASAKI, Y.; NAKAMURA, Y.; NIIZUMA, S.; *Macromolecules*, v. 20, p. 1793, 1987.
- [34] MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; *The polyanilines: potential technology basead on new chemistry and new properties in proceedings of the European physical Society Industrial Workshop Science and Application of Conducting Polymers Lofthus; SALANECK, W. R.; CLARK, D. T.; Eds.; IOP Publishing: Norway, 1990.*
- [35] KOGAWA, M. et al.; *27<sup>th</sup> Battery Symposium of Japan*, Osaka, 1986. ENOMOTO, T.; ALLEN, D. P.; *Bridgestone News Release*, (Sept. 9, 1987); *Chem. Week*, v. 40, 1987.
- [36] MACDIARMID, A. G.; YANG, L. S.; HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; *Synthetic Metals*, v. 18, p. 393, 1987.
- [37] MACDIARMID, A. G.; *Materials at PENN*, 1992.
- [38] ROTH, S.; GRAUPNER, W.; *Synthetic Metals*. 55-57, 3623, 1993.
- [39] Neste Chemicals; *Neste-Uniiax new technology development*, Porvoo, Finland. Catálogo.
- [40] Uniiax Corporation; *UNIAX Polymers Conduct<sup>tm</sup>*, Santa Barbara. Catálogo.

- [41] GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G. M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A.J.; *Nature*, 357, 477, 1992.
- [42] PARKER, I. D.; *J. Applied Physics*, 75, 1656, 1994.
- [43] Futuretech; *Futuretech Strategic Markets*, nº 154, 1992.
- [44] DESHPANDE, M. V.; MALNERKAR, D. P.; *Prog. Polym. Sci.*, 18, 623, 1993.
- [45] SCHOCH, K. F.; SAUNDERS, H. E.; *IEEE Spectrum*. 1992.
- [46] ZOPPI, R. A.; DEPAOLI, M. A.; *Quím. Nova*, 16, 560, 1993.
- [47] MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; *Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 7.2, p. 62-77, 2012.
- [48] BRAGA, P. C. O. *Síntese e Caracterização de Nanohíbridos de Polianilina e Nanopartículas de Prata*. 107 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.
- [49] BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers *Acc. Chem. Res.*, 18, p. 309-315, 1985.
- [50] HEEGER, A. J.; SU, W. P.; SCHRIFFER, J. R. Solitons in polyacetylene *Phys. Rev. Lett.*, 42 (25) p. 1698-1701, 1979.
- [51] SILVEIRA, L. T. *Estudo espectroeletróquímico das propriedades condutoras de polímeros poli (sulfeto de fenileno fenilenamina) e poli (anilina) em líquido iônico*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da USP, 2007.
- [52] MATTOSO, L. H. C. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 6, 1996.
- [53] JÚNIOR, L. A. R. *Efeitos de temperatura sobre a estabilidade de quasi-partículas em polímeros condutores*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UNB, 2012.
- [54] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; GHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. *J. C. S. Chem. Com.*, 578, 1977.
- [55] FEAST, W. J.; TSIBOUKLIS, J.; POWER, K. L.; GROENENDAAL, L.; MEIJER, E. W. *Polymer*, 37, 5017, 1996.
- [56] ALONSO, M.; FINN, E. *Fundamental University Physics: Quantum and Statistics Physics*, Addison-Wesley: New York, 1968.
- [57] MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. *Synth. Met.*, 69, 85, 1995.
- [58] MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. *Synth. Met.*, 69, 179, 1995.
- [59] CONROY, K. G.; BRESLIN, C. B. The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 721-732, 2003.

- [60] ADAMS, P. N.; LAUGHLIN, P. J.; MONKMAN, A. P. *Solid State Comm.*, 91, 875, 1994.
- [61] HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 82, 2385, 1986.
- [62] DALMOLIN, C.; CANOBRE, S. C.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA, R. C. F.; BOCCHI, N. Electropolymerization of polyaniline on high surface area carbon substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 865, p. 86-93, 2004.
- [63] MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyanilines – A novel class of conducting polymers. *J. Faraday Disc. Chem. Soc.*, 88:317-332, 1989.
- [64] GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.*, 36(2): 139-182, 1990.
- [65] CAN, M.; PEKMEZ, N. O.; YLDIZ, A. Theoretical investigation of the proton effect on electropolymerization of aniline. *Polymer*, v. 44, p. 2585-2588, 2003.
- [66] FUNGARO, D. A. Determinação voltamétrica de Cd e Pb usando eletrodo modificado com polianilina sulfonada. *Eclética Química*, v. 29, p. 6-11, 2004.
- [67] MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. Edgar Blücher, Ed. 2, São Paulo, 1998.
- [68] RUDIN, A. *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Academic Press, New York, 1982.
- [69] RAVVE, A. *Principles of Polymer Chemistry*, Plenum Press, New York.
- [70] PISMENSKAYA, N.; SISTAT, P.; HUGUET, P.; NIKONENKO, V.; POURCELLY, G. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion Exchange membranes. *Journal of membrane Science*, v. 228, p. 65-76, 2004.
- [71] MAKISHI, L. M. M. Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados (Pt-PANI) e (Pt-PANI-Pd) quando expostos ao hidrogênio, Dissertação de Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [72] JUAREZ, C. M.; DUTRA, A. J. B. Gold electrowinnig from thiourea solutions. *Minerals Engineering*, v. 13, p. 1083-1096, 2000.
- [73] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Princípios de análise instrumental*, 5ª Ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
- [74] WANG, J.; *Analytical Electrochemistry*, 2ª Ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.
- [75] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q.; Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual Química*, 5 (4), 516-537, 2013

- [76] AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; NETO, A. A.; ARANHA H.; O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo, *Química Nova*, vol. 27, nº 5 813-817, 2004.
- [77] KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R.; *Cyclic Voltammetry*. *J. Chem. Educ.*, 60, 702-706, 1983.
- [78] DE SOUZA, P. H. M.; Estudos Eletroquímicos de complexos de Cu(II) de antibióticos da classe das fluorquinolonas, *Dissertação (Mestrado)*, p. 13, UFMG, 2011.
- [79] BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A.; *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Livraria Almedina, Coimbra, 1996.
- [80] ZANELLO, P. *Inorganic Electrochemistry: theory, practice and application*. *RS•C Advancing the chemical sciences*, p. 49-134, 2003.
- [81] MATSUDA, H.; AYABE, Y. Z.; *Electrochemistry*, v.59, p. 494-503, 1995.
- [82] GREFF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J.; *Instrumental Methods in Electrochemistry*, New York, John Wiley & Sons LTD, Ellis Horwood Limited, 1993.
- [83] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2ª ed. New York: Wiley, p. 718, 2001.
- [84] ANDRADE, L. S.; ROCHA, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; *Química Nova*, v. 6, nº 27, p. 866-872, 2004.
- [85] MATSUMIYA, M.; TERAZONO, M.; TOKURAKU, K.; *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 1178-1183, 2006.
- [86] DICK, J. G.; NANDLER, S.; *Monograph – Electrode Reaction, Kinetics, Determined by Cyclic Sweep Triangular Wave Voltammetry*, Metrohm Ion Analysis, 1983.
- [87] PEREIRA, A. C.; KUBOTA, L. T.; *Química Nova*, v. 27, nº 5, p. 725-729, 2004.
- [88] TOLEDO, R. A.; MAZO, L. H.; SANTOS, M. C.; HONÓRIO, K. M.; SILVA, A. B. F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; *Química Nova*, v. 28, nº 3, p. 456-461, 2005.
- [89] KLINGLER, R. J.; KOCHI, J. K.; *J. Phys. Chem.*, v. 85, nº 12, p. 1731-1741, 1981.
- [90] BALDWIN, R. P.; RAVICHANDRAN, K.; JOHNSON, R. K.; *J. Chem. Educ.*, v. 61, nº 9, p. 820-823, 1984.
- [91] LASIA, A.; *J. Eletroanal. Chem.* vol 27, n. 397, 1995.
- [92] LASIA, A.; *J. Eletroanal. Chem.* vol 155, n. 428, 1997.
- [93] LASIA, A.; *J. Eletroanal. Chem.* vol 115, n. 454, 1998.
- [94] LASIA, A.; *J. Eletroanal. Chem.* vol 30, n. 500, 2001.

- [95] BOUKAMP, B. A.; Equivalent Circuit, University of Twente, Netherlands, 1989.
- [96] CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quim. Nova*, vol 29, n. 4, 796-804, 2006.
- [97] BRUCE, P. G.; *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [98] MACDONALD, J. R.; *Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons: New York, 1987.

# CAPÍTULO I

## **Síntese eletroiniciada do poli (metacrilato 2 – hidroxietila)(pHEMA<sup>APS</sup>) em solução de persulfato de amônia, polimerização da PANI dopada com ácido canforsulfônico e preparação do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA**

### **B-MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas de síntese química e eletroquímica e as técnicas de caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica dos materiais: pHEMA<sup>APS</sup>, PANI dopada com ácido canforsulfônico e do pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA produzidos neste estudo. Além das técnicas envolvidas serão descritos os reagentes, equipamentos e eletrodos utilizados para a realização dos experimentos.

#### **B.1. Materiais**

##### **B.1.1. Reagentes**

Os reagentes utilizados foram: anilina P. A. destilada e comercializada pela Isofar Indústria e Comércio, ácido canforsulfônico (grau de pureza 99% comercializado pela Sigma Aldrich Chemistry), monômero metacrilato de 2-hidroxietila (grau de pureza 98% comercializado pela Sigma Aldrich Chemistry), iniciador persulfato de amônia (Sigma Aldrich Chemistry), ácido clorídrico (grau de pureza 37% comercializado pela Alphatec Química Fina), ácido sulfúrico P. A. (grau de pureza 95% comercializado pela Proquimios), dimetilformamida-DMF (comercializado pela Aldrich Chemistry).

##### **B.1.2. Equipamentos**

Balança eletrônica de precisão SHIMADZU com precisão de 0,1 mg; Estufa Venticell modelo LSIS-B2V/VC55; Espectrômetro de Ultravioleta-Visível Varian Cary 50 Scan; Espectrômetro de Infravermelho PerkinElmer modelo Spectrum 100, com acessório de refletância total atenuada; Microscópio eletrônico de bancada MEV Philips-XL 30 equipado

com detector de elétrons retroespehados; Potenciostato/Galvanostato Omnimetra modelo PG39M; Autolab PGSTAT302N (interface NOVA). Micrômetro Externo centesimal 0 – 25 (0,01mm) Mainard Modelo M-ME100. Paquímetro Universal 300mm (0,05mm) Mitutoyo 530-115.

Os eletrodos utilizados foram: uma lâmina de platina de dimensão retangular:  $(10,00 \pm 0,05)$ mm de largura e  $(20,00 \pm 0,05)$ mm de comprimento; uma lâmina de prata de dimensão retangular  $(10,00 \pm 0,05)$ mm de largura e  $(20,00 \pm 0,05)$ mm de comprimento; fios de platina de  $(50,00 \pm 0,05)$ mm de comprimento e  $(0,50 \pm 0,01)$ mm de espessura; fios de cobre de  $(200,00 \pm 0,05)$ mm de comprimento e  $(0,25 \pm 0,01)$ mm de espessura. Eletrodos de referência de calomelano e Ag/AgCl.

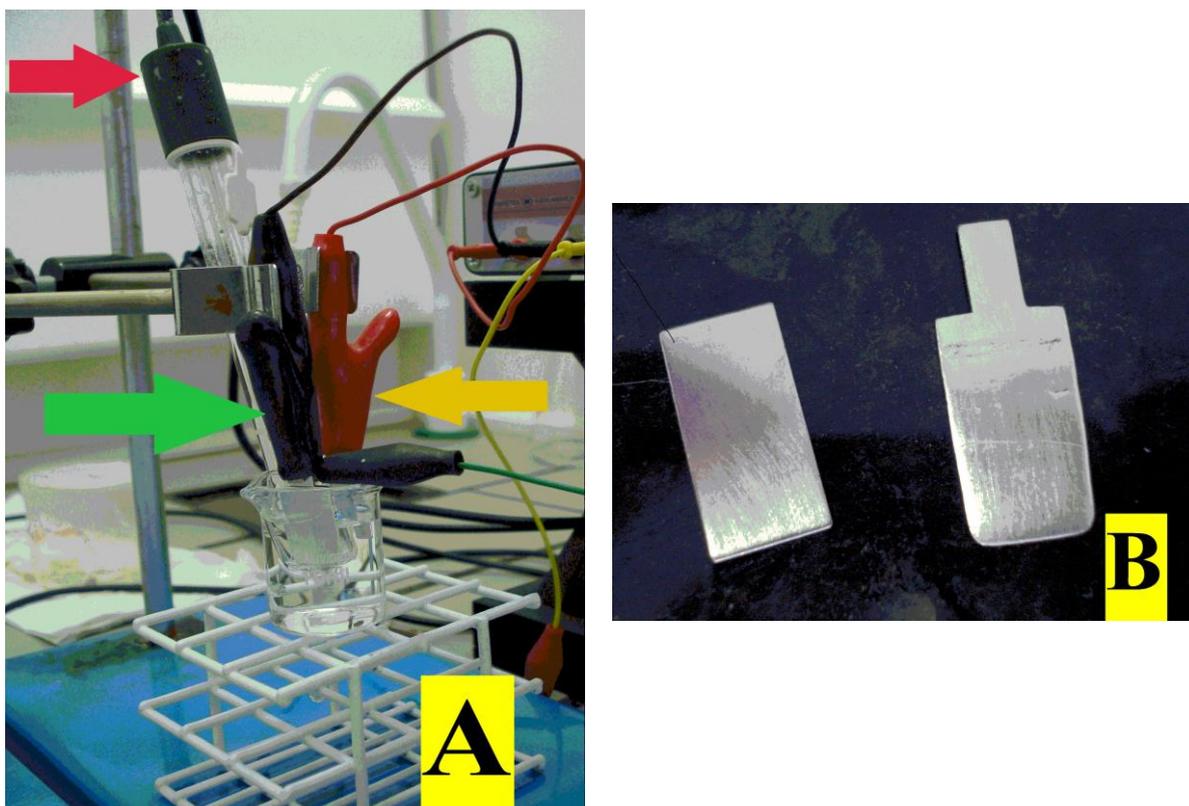


Figura B.1 - (A) Célula eletroquímica utilizada na síntese por voltametria cíclica (VC) do hidrogel pHEMA: a seta vermelha indica o eletrodo de referência, a seta verde indica o eletrodo de trabalho e a seta amarela indica o contra eletrodo; (B) Eletrodos utilizados na síntese do hidrogel pHEMA, a esquerda encontra-se o eletrodo de platina e a direita o eletrodo de prata. (Fonte:próprio autor)

## **B.2. Métodos**

### **B.2.1. Métodos de síntese**

#### **B.2.1.1. Síntese do hidrogel poli(metacrilato de 2-hidroxietila) em solução de persulfato de amônia (pHEMA<sup>APS</sup>)**

A polimerização eletroiniciada do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> foi realizada pelos métodos eletroquímicos de cronopotenciometria e voltametria cíclica e em diferentes eletrodos (cobre, prata e platina) para análise de qual dos eletrodos possuiria melhor aderência.

A polimerização eletroiniciada do pHEMA<sup>APS</sup> por cronopotenciometria foi conduzida utilizando o potenciostato/galvanostato Omnimetra modelo PG39M, operando no modo galvanostático, mantendo a corrente constante 60 mA no transcorrer de tempo 1800s. A reação foi conduzida em meio aquoso (água destilada) no interior de uma célula eletroquímica à temperatura ambiente e em atmosfera ar. As concentrações do monômero HEMA e do iniciador APS foram de 0,4 mol.L<sup>-1</sup> e 0,25 mol.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Foram utilizadas duas lâminas de platina como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, respectivamente. O pHEMA<sup>APS</sup> disperso na solução foi lavado com água destilada e seco em estufa por 24 horas para sua posterior caracterização [1].

Posteriormente, numa segunda tentativa de polimerização foi utilizada uma lâmina de prata (Ag) como eletrodo de trabalho (WE) e uma lâmina de platina como contra-eletrodo (CE). O pHEMA<sup>APS</sup> disperso em meio aquoso foi preparado em forma de membrana sobre uma placa de Petri, uma outra parte estava aderida no eletrodo de prata e o restante foi depositado mecanicamente sobre um fio de platina através da imersão do fio na dispersão aquosa de polímero. Tanto a membrana quanto os eletrodos contendo pHEMA<sup>APS</sup> foram lavados com água destilada e secos em estufa a temperatura 40°C por 24 horas para posterior caracterização.

Para a polimerização eletroiniciada do pHEMA<sup>APS</sup> no fio de cobre foram realizadas as etapas do modo descrito acima de forma que ao final do tempo de 1800s a solução foi colocada num tubo plástico de 25 cm de comprimento e 0,5 cm de largura, o fio de cobre foi introduzido neste tubo junto com a solução e deixado à temperatura ambiente por 24 horas.

Após este tempo, o fio de cobre foi retirado do tubo, lavado com água destilada e posto a secar em estufa por mais 24 horas à temperatura de 40°C.

Outra polimerização do pHEMA<sup>APS</sup> foi feita pela técnica de voltametria cíclica utilizando o potenciostato/galvanostato Omnimetra modelo PG39M, operando no modo potenciostático, na faixa de potencial de -0,8 a -1,0 V a uma velocidade de varredura 50 mV.s<sup>-1</sup>. A solução eletrolítica utilizada para polimerização eletroquímica do monômero foi composta por APS 0,25 mol.L<sup>-1</sup> e HEMA 0,4 mol.L<sup>-1</sup>. A polimerização foi realizada utilizando uma célula de três eletrodos: uma placa de prata como eletrodo de trabalho (WE), como contra-eletrodo (CE) foi utilizado uma placa de platina e um eletrodo de Ag/AgCl como referência. O eletrodo de trabalho contendo o polímero foi lavado com água destilada e seco em estufa a 40°C por 24 horas [2].

### **B.2.1.2. Síntese da poli (anilina) dopada com ácido canforsulfônico (PANI.CSA)**

A polimerização da anilina foi conduzida por via química e eletroquímica. Na polimerização química, a solução 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de anilina, 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de CSA e 0,25 mol.L<sup>-1</sup> de APS foi mantida durante 24 h à temperatura ambiente. O pó de PANI.CSA foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a 40°C por 24 horas [3-4].

A polimerização eletroquímica da PANI foi realizada através do método de voltametria cíclica (VC) utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab da Metrohm modelo PGSTAT302N (interface NOVA), operando no modo potenciostático, na faixa de potencial de 1,4 a 0,05 V a uma velocidade de 50 mV.s<sup>-1</sup>. A solução eletrolítica utilizada para polimerização eletroquímica do monômero foi composta por CSA 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e anilina 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. A polimerização foi realizada utilizando uma célula de três eletrodos: um fio de platina como eletrodo de trabalho (WE), um fio de platina como contra-eletrodo (CE) e o eletrodo de Ag/AgCl como referência. O eletrodo de trabalho contendo a poli (anilina) foi lavado com água destilada e seco em estufa a 40°C por 24 horas para posterior caracterização eletroquímica.

### **B.2.1.3. Síntese do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA**

A preparação do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA foi conduzida por via química e eletroquímica. A preparação química foi conduzida durante 24 h à temperatura ambiente e a membrana de pHEMA<sup>APS</sup> foi intumescida em uma solução aquosa 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de anilina e 1mol.L<sup>-1</sup> de CSA. Posteriormente, foi adicionada a solução aquosa de APS 0,25 mol.L<sup>-1</sup>. A membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA foi lavada repetidas vezes com água destilada e seca em estufa a 40°C por 24 horas [3].

A preparação do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA conduzida por via eletroquímica foi realizada através do método de voltametria cíclica utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab da Metrohm modelo PGSTAT302N (interface NOVA), operando no modo potenciostático, na faixa de potencial de 1,4 a 0,05 V a uma velocidade de 50 mV.s<sup>-1</sup>. O fio de platina contendo pHEMA<sup>APS</sup> é mergulhado em uma solução eletrolítica contendo 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de anilina e ácido canforsulfônico 1mol.L<sup>-1</sup>. Como contra-eletrodo (CE) foi utilizado o fio de platina e como eletrodo de trabalho (WE) foi utilizado o fio de platina contendo o hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> e como eletrodo de referência foi utilizado Ag/AgCl [4].

Após a reação, verificou-se a deposição da PANI na superfície do fio de platina e na camada exterior ao filme de pHEMA<sup>APS</sup>. O fio contendo agora pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA foi lavado com água destilada e seco na estufa a 40°C por 24 horas para posterior caracterização.

### **B.2.2. Métodos de caracterização**

A seguir são descritas as técnicas de caracterização que foram utilizadas para os produtos obtidos (pHEMA<sup>APS</sup>, PANI.CSA e pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA), tais como: viscosimetria capilar, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia na região do ultravioleta e visível, microscopia eletrônica de varredura, análise do intumescimento e estudo da cinética de polimerização do poli (metacrilato de 2-hidroxietila). Na caracterização eletroquímica foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

### B.2.2.1. Determinação do peso molecular viscosimétrico médio do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup>

Para uma cadeia composta por  $n$  unidades monoméricas  $A$  de massa molecular  $m_A$  temos:

$$\text{Massa molecular } \mathbf{M} = \mathbf{m}_A \times \mathbf{n} \quad (n = \text{DP grau de polimerização})$$

Num polímero sintético (salvo raras exceções correspondentes a condições especiais de polimerizações), existe uma mistura de “espécies” de massas moleculares diferentes, isto porque o comprimento das cadeias (grau de polimerização) não é constante.

Abaixo estão alguns tipos de massas moleculares médias:

#### $M_N$ – Massa Molecular Média Numérica

$$M_N = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i} \quad (\text{Eq. B.1})$$

corresponde a uma média ponderada numericamente. Enquanto que,

#### $M_w$ – Massa Molecular Média Ponderal

$$M_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} \quad (\text{Eq. B.2})$$

é uma média ponderada massicamente. Nos quais:

$M_i$  – massa do polímero de comprimento de cadeia  $i$ ;

$N_i$  – número de polímeros de cadeia  $i$ ;

$W_i$  – peso total das moléculas de comprimento de cadeia  $i$ .

O valor  $M_w/M_N$  chama-se índice de heterogeneidade e dá uma medida da dispersão dos pesos moleculares. Quanto mais próximo for de **1** o seu valor, mais homogêneo será o polímero [5].

A partir de medidas de viscosidade em solução, de soluções de polímero sucessivamente diluídas, é possível determinar a viscosidade intrínseca  $[\eta_i]$  que corresponde ao limite da viscosidade inerente  $[\eta_{im}]$  quando a concentração tende para zero. Partir-se primeiro da viscosidade relativa que é a razão entre o tempo de escoamento da solução ( $t$ ) sobre o tempo de escoamento do solvente ( $t_0$ ).

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (\text{Eq. B.3})$$

Logo após acha-se a viscosidade específica onde seu valor é a viscosidade relativa menos um.

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{Eq. B.4})$$

E por fim temos a viscosidade inerente ou reduzida que é a razão da viscosidade específica sobre a concentração da solução,  $C$ .

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad (\text{Eq. B.5})$$

Sendo assim, é possível determinar a viscosidade intrínseca através da determinação da viscosidade reduzida a várias concentrações e depois extrapolar a concentração a zero [6].

$$\eta_i = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{esp}}{C} \right) \quad (\text{Eq. B.6})$$

A viscosidade intrínseca está relacionada com a massa molecular da seguinte forma:

$$\eta_i = KM_v^\alpha \quad (\text{Eq. B.7})$$

a equação B.7 de Mark–Kuhn-Houwink–Sakurada [7] em que  $M_v$  é a massa molecular viscosimétrica média, muito próximo de  $M_w$ ,  $K$  e  $\alpha$  são constantes para cada par solvente/polímero.

A massa molecular viscosimétrica média do pHEMA<sup>APS</sup> foi determinada utilizando um viscosímetro de Ubbelohde. Uma solução-mãe do polímero em dimetilformamida, na concentração de 0,4432g/dL foi preparada e alíquotas foram usadas para obtenção de soluções com concentrações de 0,4029; 0,3546; 0,3057 e 0,2686 g/dL. Também foi realizada a

calibração do viscosímetro com o solvente, DMF, à temperatura de 30°C e assim, determinado o tempo de escoamento  $t_0$  do solvente. O tempo de escoamento das soluções, nas diferentes concentrações, foi observado, tendo sido realizadas cinco medições de tempo para cada concentração e obtida, assim, a média dos tempos [1].

### **B.2.2.2. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier – (FTIR)**

O hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> e a membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA confeccionada via química foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise espectroscópica foi feita no espectrômetro FT-IR modelo Spectrum 100 Series da Perkin Elmer, na faixa de operação de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e usando um acessório de refletância total atenuada (ATR). Este acessório é constituído por um cristal misto de Diamante/ZnSe. As amostras do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> e da membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA depois de lavadas e secas em estufa por 24 horas à temperatura de 40°C foram maceradas em almofariz de ágata para obtenção de pós para análise.

Objetivos para o qual a caracterização com espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada nesta tese são:

- a) Confirmar a polimerização eletroiniciada do hidrogel de pHEMA<sup>APS</sup>;
- b) Confirmar a polimerização da anilina sintetizada via eletroquímica e dopada com ácido canforsulfônico e determinar o seu estado de oxidação, já que a polianilina pode ser obtida em vários estados de oxidação, desde a forma totalmente reduzida até a completamente oxidada;
- c) Confirmar a polimerização da anilina no interior do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> e sua posterior oxidação durante a preparação do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA.

### **B.2.2.3. Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível – (UV-vis)**

A espectroscopia na região do ultravioleta (200 – 400 nm) e visível (400 – 750 nm) permite visualizar o comportamento eletrônico de determinados materiais, uma vez que os

níveis de energia empregados correspondem aos níveis de excitação eletrônica do material. Esses níveis de excitação eletrônica são dependentes do tipo de elétrons que formam as ligações químicas do composto (os elétrons  $\sigma$  absorvem fótons de elevadas energias, enquanto que os elétrons  $\pi$  absorvem fótons de baixa energia) [8]. Quando esses elétrons retornam ao seu estado fundamental, libera exatamente a mesma energia que foi absorvida.

Um espectrofotômetro é um aparelho capaz de medir a quantidade de radiação que é absorvida em cada comprimento de onda. Os picos no espectro obtido estão correlacionados à estrutura molecular de um composto, permitindo a determinação de grupos funcionais da amostra analisada [9-10].

Espectroscopia na região do ultravioleta visível serve para identificar e determinar uma variedade de materiais orgânicos e inorgânicos, por exemplo, esta técnica se torna importante para caracterizar polímeros condutores. A absorção molecular na região do ultravioleta visível depende da estrutura eletrônica da molécula. O espectro nada mais é que o gráfico de frequência ou comprimento de onda de absorção versus a intensidade de absorção (absorbância). Assim, a espectroscopia UV-Vis é utilizada para verificar o comportamento das bandas bipolarônicas dos materiais poliméricos, uma vez que são essas bandas que permite ao polímero a passagem de corrente elétrica em nível semicondutor ou metálico.

Objetivos para o qual a caracterização com espectroscopia na região do ultravioleta e visível foi utilizada são:

- a) Confirmar a interação do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> e da PANI na rede interpenetrante formada por ambos polímeros no hidrogel eletroativo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA;
- b) Confirmar a polimerização da PANI sintetizada via eletroquímica e dopada com ácido canforsulfônico.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis) foram registrados utilizando o espectrofotômetro Varian Cary 100 Scan na faixa de 300 a 1000 nm. Previamente à coleta dos espectros, foi coletado o espectro do solvente utilizado na preparação das amostras (branco). Para a caracterização do pHEMA<sup>APS</sup>, da PANI.CSA e da membrana de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA foi preparada uma solução de 0,0678 g de pHEMA<sup>APS</sup>, 0,0022 g de PANI.CSA e 0,0218 g de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA em 5 ml de dimetilformamida (DMF) cada amostra. As amostras foram deixadas para dissolução em DMF durante 24 horas, e então

filtradas. As soluções foram previamente diluídas e colocadas em balões volumétricos de 10 ml antes da obtenção dos espectros. Foram utilizadas cubetas de quartzo para a análise.

#### **B.2.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura possibilita a formação de imagens com o aumento de até 300.000 vezes e 10 nm de profundidade, através do bombardeamento de elétrons. A formação da imagem se dá pela varredura de um feixe eletrônico através da amostra em sincronismo com o feixe de varredura dentro do tubo de raios catódicos do monitor de vídeo, por intermédio de um detector de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados [11].

Para o estudo da morfologia das amostras de pHEMA<sup>APS</sup> e da membrana sintetizada via química pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA, as amostras foram colocados no suporte de alumínio do microscópio, sendo secos a vácuo e metalizados com ouro utilizando equipamento IC-50 ion coater marca Shimadzu. Após isto, as amostras foram caracterizadas por MEV no microscópio eletrônico Superscan SSX-550 acoplado a um analisador de espectroscopia de energia dispersiva, operando com um feixe de elétrons de 15 kV da Shimadzu Corporation.

#### **B.2.2.5. Análise do Intumescimento e determinação do tipo de transporte e coeficiente de difusão para o hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> em solução**

Os hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais capazes de absorver quantidades significativas de água (ou outros fluidos) em sua estrutura, alguns chegando a absorver centenas de vezes a massa do polímero seco [12-13]. Por suas propriedades de consistência flexível em água, permeabilidade e a alta capacidade de absorver e trocar fluidos com os organismos são a classe polimérica mais pesquisada e utilizada como biomateriais [14]. Durante o intumescimento, as cadeias que formam a rede assumem uma configuração alongada e esta dilatação é acompanhada da aparição de uma força retrátil, em oposição ao processo de inchamento, que atua como uma pressão que as cadeias da rede exercem sobre o solvente contido nelas. À medida que a rede incha com o solvente, ocorre o aumento desta pressão elástica e o inchamento alcança um valor máximo quando ocorre um balanço entre as forças. Neste momento diz-se que foi atingido o equilíbrio de inchamento.

O grau de intumescimento (W) pode ser calculado usando a equação [15]:

$$W = \frac{(M_i - M_s)}{M_s} \cdot 100 \quad (\text{Eq. B.8})$$

onde  $M_i$  é a massa do hidrogel no tempo e  $M_s$  é a massa do hidrogel seco.

O estudo do processo de difusão é essencial na caracterização de hidrogéis, pois estes são usados em sistemas que demandam absorção de solução ou liberação de substâncias. Para este estudo utilizamos o modelo de Korsmeyer-Peppas [16]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (\text{Eq. B.9})$$

onde  $M_t$  e  $M_\infty$  representam as quantidades de massa de água ou solução absorvidas pelo hidrogel no tempo e no equilíbrio, respectivamente,  $k$  uma constante e  $n$  o coeficiente difusional que pode possuir valores que estão resumidos no quadro B.1 [17]:

Quadro B.1 – Valores do coeficiente difusional  $n$  [18]

Valores de Coeficiente Difusional $n$			Mecanismo de Liberação
Filmes ou blocos finos	Cilindros	Esferas	
0,5	0,45	0,43	Difusão Fickiana
$0,5 < n < 1$	$0,45 < n < 0,89$	$0,43 < n < 0,85$	Transporte Anômalo
1,0	0,89		Difusão do tipo II (Relaxamento Macromolecular)

Tomando o logaritmo natural do modelo de Korsmeyer-Peppas temos:

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln k + n \ln t \quad (\text{Eq. B.10})$$

no qual a representação de  $\ln(M_t/M_\infty)$  em função de  $\ln t$  nos dá uma reta, de onde podemos encontrar os valores de  $k$  e  $n$ .

O coeficiente de difusão pode ser calculado com o auxílio da equação [19]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}} \quad (\text{Eq. B.11})$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão,  $t$  o tempo e  $l$  a espessura da amostra. Assim, o gráfico  $M_t/M_\infty$  em função de  $t^{1/2}$  nos fornece o valor de  $D$ .

Neste trabalho o estudo do intumescimento foi realizado visando a preparação do hidrogel eletroativo pHEMA/PANI.CSA. Portanto, o fluido escolhido foi anilina protonada em solução aquosa de ácido. Para a análise de intumescimento e determinação do tipo de transporte e do coeficiente de difusão para o hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> foi preparada duas amostras deste hidrogel polimerizadas num fio de cobre. Após as polimerizações no fio as amostras de hidrogel foram secas em estufa a 40°C durante 24 horas. Passado o tempo de 24 horas elas foram imersas em solução de anilina 0,6 mol.L<sup>-1</sup> e ácido sulfúrico 0,9 mol.L<sup>-1</sup> para intumescerem, à temperatura ambiente de 25°C, durante 24 horas (tempo determinado a partir de dados experimentais como suficiente para entrarem em equilíbrio) [20]. O excesso de solvente na amostra intumescida foi retirado pelo pressionamento suave do hidrogel contra papéis de filtro, e foi feita a pesagem do hidrogel.

#### **B.2.2.6. Estudo da cinética química de polimerização do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup>**

A cinética química é o estudo das velocidades e mecanismos das reações químicas. Uma lei de velocidade mostra a relação entre as velocidades e as concentrações. A constante de proporcionalidade na lei cinética de velocidade é chamada de constante de velocidade  $k$ . No entanto, as velocidades também dependem da temperatura. Com poucas exceções, a velocidade aumenta acentuadamente com o aumento da temperatura. Van't Hoff, químico holandês, observou empiricamente que a cada 10°C de elevação da temperatura, a velocidade da reação duplica, como mostra a equação B.12, sendo  $k$  a constante de velocidade da reação a temperatura  $T$ .

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \approx 2 \quad (\text{Eq. B.12})$$

Em 1889, Arrhenius propôs uma equação empírica que expressa melhores resultados:

$$k = Ae^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. B.13})$$

onde: **k** é a constante de velocidade, **E<sub>a</sub>** é a energia de ativação, **R** é a constante universal dos gases, **T** é a temperatura absoluta e **A** é o fator pré-exponencial. A equação de Arrhenius pode ser escrita de outra forma:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. B.14})$$

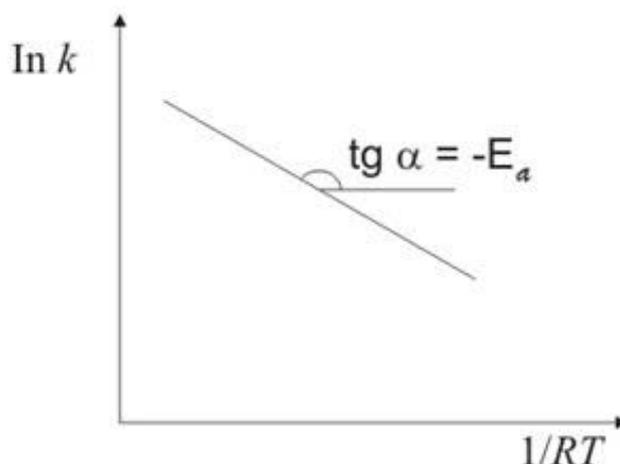


Figura B.2 - Gráfico que representa a equação de Arrhenius, de acordo com a equação B.14. (Fonte: ATKINS; JONES, p. 660, 2001) [21]

O parâmetro **A**, dado pela ordenada à origem, é o fator pré-exponencial ou fator de frequência. O parâmetro **A** não é adimensional, ele tem as mesmas dimensões da constante de velocidade. Portanto, suas dimensões variam com a ordem de reação. Embora dependa ligeiramente da temperatura, este efeito pode ser desprezado para pequenos intervalos de temperatura. O parâmetro **E<sub>a</sub>**, obtido pela inclinação da reta, é a energia da ativação da reação.

A energia de ativação é a energia cinética mínima que os reagentes devem ter para que se formem os produtos. Esta é justamente a mais importante contribuição de Arrhenius: a proposição de que os processos químicos são ativados, ou seja, precisam de uma certa energia de ativação para ocorrer. Assim, processos com baixa energia de ativação ocorrem rapidamente, enquanto processos com elevada energia de ativação ocorrem mais lentamente.

A teoria das colisões moleculares faz uso do modelo de esfera rígida para as moléculas. O modelo supõe a não existência de forças intermoleculares e considera apenas o movimento de translação. As moléculas são consideradas como esferas rígidas com diâmetro

igual ao diâmetro de uma colisão molecular, que corresponde à distância mínima de aproximação de duas moléculas. Para que duas moléculas reajam é necessário que ocorra uma colisão inelástica entre elas. Somente aquelas colisões onde a energia relativa das moléculas, devido às componentes da velocidade tomadas sobre a linha que une centros das moléculas, é superior a um determinado valor crítico resultam em reação química. A teoria simples das colisões moleculares foi desenvolvida por Lewis e Hinshelwood em 1920, tendo por objetivo o cálculo das constantes de velocidade.

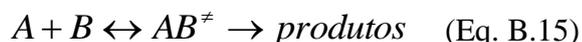
Pode-se compreender o conceito de complexo ativado a partir da observação do aspecto geral da variação da energia potencial dos reagentes **A** e **B** durante o avanço de uma reação elementar bimolecular, como ilustrado no gráfico abaixo:



Figura B.3 - Representação gráfica do complexo ativado. (Fonte: ATKINS; JONES, p. 667, 2001) [21]

No início, somente **A** e **B** entram em contato, deformam-se, trocam átomos ou rejeitam-nos. A energia potencial atinge um máximo e a aglomeração de átomos que corresponde à região vizinha ao máximo é o complexo ativado. Após o máximo, a energia potencial diminui à medida que os átomos se organizam e atingem a configuração dos produtos. No ponto máximo da curva de energia potencial as moléculas dos reagentes atingiram um ponto de aproximação e de deformação tão grande que uma pequena deformação extra faz o sistema avançar para os produtos. A configuração crítica dos átomos é o estado de transição da reação. Apesar de algumas moléculas no estado de transição retornarem à condição inicial dos reagentes, muitas superam a configuração daquele estado e então é inevitável a formação dos produtos depois do encontro.

Para esta teoria, numa primeira etapa reversível os reagentes entram em equilíbrio com um complexo ativado e este então é que se decompõe dando origem aos produtos da reação. Como exemplo, segundo esta teoria, uma reação bimolecular, ocorre de acordo com o mecanismo:



onde  $AB^\ddagger$  representa o complexo ativado formado pelas moléculas reagentes. Chamando de  $\nu^\ddagger$  a frequência de vibração segundo a qual o complexo ativado se decompõe, a velocidade de formação dos produtos será dada por:

$$\frac{dC_{\text{prod}}}{dt} = \nu^\ddagger C_{AB^\ddagger} \quad (\text{Eq. B.16})$$

sendo que  $C_{\text{prod}}$  é a concentração dos produtos e  $C_{AB^\ddagger}$  é a concentração do complexo ativado.

A etapa de formação do complexo ativado tem a seguinte constante de equilíbrio:

$$k_C^\ddagger = \frac{C_{AB^\ddagger}}{C_A C_B} \quad (\text{Eq. B.17})$$

no qual  $C_A$  e  $C_B$  são as concentrações dos reagentes **A** e **B**, respectivamente. Sendo a concentração do complexo ativado é igual a:

$$C_{AB^\ddagger} = k_C^\ddagger C_A C_B \quad (\text{Eq. B.18})$$

De acordo com o princípio da equipartição de energia, a cada grau de liberdade translacional, vibracional ou rotacional deve ser associado o valor de energia  $kT$ , onde  $k$  é constante de Boltzmann ( $k_B$ ) e  $T$  a temperatura e esta energia é igual a  $h\nu^\ddagger$ , sendo  $h$  a constante de Planck. Podemos escrever então [22]:

$$\varepsilon = h\nu^\ddagger = k_B T \quad (\text{Eq. B.19})$$

Isolando  $\nu^\ddagger$  temos a frequência de decomposição do complexo ativado:

$$v^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \quad (\text{Eq. 1.20})$$

Substituindo os valores de  $v^\ddagger$  e  $C_{AB}^\ddagger$  na equação B.16 temos,

$$\frac{dC_{prod}}{dt} = \frac{k_B T}{h} k_C^\ddagger C_A C_B \quad (\text{Eq. B.21})$$

Comparando esta equação com a equação cinética que fornece a velocidade de formação dos produtos,

$$\frac{dC_{prod}}{dt} = k C_A C_B \quad (\text{Eq. B.22})$$

verifica-se que:

$$k = \frac{k_B T}{h} k_C^\ddagger \quad (\text{Eq. B.23})$$

Essa é a equação de Eyring, que é a equação fundamental da teoria do estado de transição. Introduzindo algumas grandezas termodinâmicas (correspondentes à etapa de formação do complexo ativado) a equação de Eyring pode ser tratada termodinamicamente. De acordo com a termodinâmica, no equilíbrio, a energia de Gibbs padrão da reação ( $\Delta G^0$ ) está relacionada à constante termodinâmica de equilíbrio ( $k_{eq}$ ) pela expressão:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_{eq} \quad (\text{Eq. B.24})$$

Nessa expressão, o estado padrão é definido como sendo um estado de atividade unitária. Se ao invés de atividade unitária, definirmos um estado padrão de concentração unitária, podemos escrever:

$$\Delta G_C^0 = -RT \ln k_C \quad (\text{Eq. B.25})$$

A constante de equilíbrio que aparece na expressão é, agora, a constante estequiométrica de equilíbrio. Se esta expressão for aplicada à etapa de formação do complexo ativado ( $\neq$ ), resulta:

$$(\Delta G^\neq)_C^0 = -RT \ln k_C^\neq \quad (\text{Eq. B.26})$$

Deixando de lado o sub-índice,  $c$ , e colocando a expressão sob a forma exponencial, obtém-se:

$$k_C^\neq = e^{-\frac{(\Delta G^\neq)_C^0}{RT}} \quad (\text{Eq. B.27})$$

Substituindo  $k_C^\neq$  na equação de Eyring, temos:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{(\Delta G^\neq)_C^0}{RT}} \quad (\text{Eq. B.28})$$

Lembrando, da termodinâmica, que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ( $\Delta H$  e  $\Delta S$  correspondem à variação da entalpia e entropia da reação, respectivamente) e aplicando esta relação à etapa de formação do complexo ativado, obtém-se:

$$\Delta G^\neq = \Delta H^\neq - T\Delta S^\neq \quad (\text{Eq. B.29})$$

Utilizando este conceito podemos reescrever a equação B.28 da seguinte forma:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{(\Delta H^\neq - T\Delta S^\neq)_C^0}{RT}} \quad (\text{Eq. B.30})$$

Por outro lado, da relação termodinâmica entre entalpia e energia interna ( $\Delta U$ ), podemos escrever:

$$(\Delta H^\neq)_C^0 = (\Delta U^\neq)_C^0 + \Delta n^\neq RT \quad (\text{Eq. B.31})$$

Aqui é importante estabelecer as seguintes grandezas de reação correspondentes à etapa de formação do complexo ativado:  $(\Delta G^\#)^0$  energia de Gibbs padrão de ativação,  $(\Delta S^\#)^0$  entropia padrão de ativação,  $(\Delta H^\#)^0$  entalpia padrão de ativação,  $(\Delta U^\#)^0$  energia interna padrão de ativação. Onde essas grandezas de reação se referem a um estado padrão de concentração unitária [22-24].

O estudo da cinética da polimerização eletroiniciada do pHEMA<sup>APS</sup> utilizando a técnica cronopotenciométrica (item B.2.1.1) foi realizado em uma solução de 0,4 mol L<sup>-1</sup> de HEMA e 0,25 mol.L<sup>-1</sup> de APS e utilizando como CE e WE lâminas de platina e Ag, respectivamente. A conversão do polímero foi estudada no tempo de 10 e 15 minutos, determinando-se gravimetricamente<sup>20</sup> a massa de polímero obtido a cada tempo específico. A polimerização eletroiniciada foi estudada nas temperaturas de 9, 17, 22 e 30°C, utilizando um banho-maria com temperatura controlada.

#### **B.2.2.7. Voltametria Cíclica**

Os eletrodos Pt-PANI.CSA e Pt-pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA foram caracterizados por voltametria cíclica (VC) utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab da Metrohm modelo PGSTAT302N (interface NOVA), operando no modo potenciostato, na faixa de potencial de 1,0 a -0,20 V a velocidades entre 10 e 15 mV.s<sup>-1</sup> para o eletrodo Pt-PANI.CSA e a velocidade de 50 mV.s<sup>-1</sup> para o eletrodo contendo o hidrogel eletroativo. As amostras foram caracterizadas utilizando como eletrólito suporte uma solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. Um fio de platina foi usado como contra-eletrodo e como eletrodo de referência Ag/AgCl [25].

#### **B.2.2.8. Impedância Eletroquímica**

Os eletrodos Pt-PANI.CSA, Pt-pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA e a membrana de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl. As medidas de impedância foram conduzidas com o potenciostato/galvanostato Autolab da Metrohm modelo PGSTAT302N (interface NOVA), usando uma amplitude de potencial alternante de  $\pm 10$  mV (amplitude suficientemente baixa

---

<sup>20</sup> Método analítico quantitativo cujo processo envolve a separação e pesagem de um composto ou elemento na forma mais pura possível.

para garantir uma resposta linear do sistema eletroquímico) varrendo frequências entre 10 kHz e 100 mHz com 10 pontos de frequência medidas por década [26].

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PRASHANTHA, K.; PAI, K. V. K.; SHERIGARA, B. S. Electrochemical synthesis of poly(2-hydroxyethylmethacrylate) hydrogel: Kinetics and Mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, 983-992, 2002.
- [2] CRAM, S. L.; SPINKS, G. M.; BROWN, H. R.; WALLACE, G. G. Mechanism of electropolymerisation of methylmethacrylate and glycidyl acrylate on stainless steel. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1935-1948.
- [3] ZHANG, L.; DONG, S. The electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on polyaniline film synthesized in the presence of camphorsulfonic acid. *Journal of electroanalytical chemistry* 568 189-194 (2004).
- [4] Jr. SANTOS, J. R.; MALMONGE, J. A.; SILVA, A. J. G. C.; MOTHEO, A. J.; MASCARENHAS, Y. P.; MATTOSO, L. H. C. Characteristics of polyaniline electropolymerized in camphor sulfonic acid. *Synthetic Metals* vol. 69, 141-142 (1995).
- [5] PAIS, MERCEDES. Polímeros, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química – N° 24 (II Série)*, Junho 1986.
- [6] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. *Caracterização de Polímeros Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. 1ª Edição. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
- [7] RIMMER, S; CARTER, S.; RUTKAITE, R.; HAYCOCK, J.W. Highly branched poly- (N-isopropylacrylamide)s with arginine–glycine-aspartic acid (RGD)- or COOHchain ends that form sub-micron stimulus-responsive particles above the critical solution temperature. *The Royal Society of Chemistry*, v. 3, p. 971 -973, 2007.
- [8] MORAES, S. REGINA. *Síntese e Caracterização da mistura de polianilina em diferentes matrizes poliméricas para proteção contra a corrosão de ligas metálicas*. 163 p. Dissertação (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- [9] BRAGA, P. C. O. *Síntese e Caracterização de Nanohíbridos de Polianilina e Nanopartículas de Prata*. 107 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.
- [10] COLI, M. *Síntese e Caracterização de nanopartículas de prata em matrizes de hidrogéis eletro-termossensíveis*. 99 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.
- [11] GEIBLER, U.; HALLENSLEBEN, M, L; TOPPARE, L. Electrochemical studies on carbazole/pyrrole copolymers. *Synthetic Metals*, v.55 - 57, p. 1483 – 1488, 1993.

- [12] ROSIAK, J. M.; YOSHII, F. Hydrogels and their medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 151, p. 56 - 64, 1999.
- [13] SÁEZ, V.; HERNÁEZ, E.; ANGULO, L. S. Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v. 4, n. 1, p. 21 - 91, 2003.
- [14] NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Polymers as Biomaterials for Tissue Engineering and Controlled Drug Delivery. *Adv Biochem Engin/Biotechnol*, v. 102, p. 47 - 90, 2006.
- [15] LI, X. et al. Fast responsive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared in phenol aqueous solutions. *European Polymer Journal*, v. 42, n. 10, p.2458 - 2463, 2006.
- [16] ABRAHAM, G. A.; DE QUEIROZ, A. A. A.; ROMÁN, J. S. Hydrophilic hybrid IPNs of segmented polyurethanes and copolymers of vinylpyrrolidone for applications in medicine. *Biomaterials*, v. 22, p. 1971- 1985, 2001.
- [17] RIBEIRO, C. A. Síntese e Caracterização de hidrogéis termossensíveis baseados em Poli (N-isopropilacrilamida). 121 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.
- [18] RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devides. *Journal of Controlled Release*, v. 5, p. 37- 42, 1987.
- [19] ESCOBAR, J. L.; GARCÍA, D. M.; VALERINO, A.; ZALDIVAR, D.; HERNÁEZ, E.; KATIME, I. Influencia de la temperatura y la composicion de lós copolímeros sobre El proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli-(n-isopropilacrilamida-co-n,n,dimetilacrilamida). *Revista Iberoamericana de Polimeros*, v. 4(4), 2003.
- [20] OVERBERG, H.; BERGHMANS, SMETS, G. Crystallization of isotactic polystyrene induced by organic vapours. *Polymer*, vol. 16 703-708 (1975).
- [21] ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Editora Bookman, 2001.
- [22] ATKINS, P. DE PAULA, J. *Físico-química*. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- [23] CASTELLAN, G. W. *Físico-química*. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1973.
- [24] NETZ, P. A. & Ortega; GEORGE, G. *Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas*. Porto Alegre: Artmed, 2002.
- [25] PRUNEANU, S.; VERESS, E.; MARIAN, I.; ONICIU, L. Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. *Journal of materials science*, vol. 34 2733-2739 (1999).
- [26] FIORDIPONTI, P.; PISTOIA, G. An impedance study of polyaniline films in aqueous and organic solutions. *Electrochimica Acta*, vol. 34 215-221 (1989).

## C-RESULTADOS E DISCUSSÕES

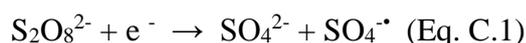
Neste capítulo serão apresentadas as considerações, apontamentos e discussões dos resultados das caracterizações e da síntese do hidrogel de pHEMA<sup>APS</sup> em solução de persulfato de amônia e do hidrogel eletroativo de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA obtidos neste trabalho.

### C.1. Sínteses

#### C.1.1. Síntese do hidrogel poli (metacrilato de 2-hidroxietila)(pHEMA<sup>APS</sup>) por voltametria cíclica

Foi escolhido para a polimerização do monômero HEMA o eletrólito suporte ou iniciador, persulfato de amônio (APS). Por ser ele uma fonte de radicais livres (poderoso oxidante da família de compostos de peroxigênios) e por sua oxirredução ser considerada cineticamente mais rápida se comparada a outros agentes oxiredutores [1]. A função do eletrólito suporte<sup>21</sup> em eletroquímica é: eletroneutralidade no meio aquoso e promoção da condução através dos íons. A síntese do hidrogel de pHEMA<sup>APS</sup> foi desenvolvida a partir da reação de polimerização por adição, via radical livre. O processo de iniciação consistiu na produção de radicais livres dentro da solução do monômero, pela cisão homolítica<sup>22</sup> das ligações covalentes do iniciador, através de um sistema redox. A reação entre os iniciadores redox, agente oxidante e agente redutor, produz radicais intermediários que iniciam a polimerização do monômero.

Primeiramente o persulfato de amônia sofre redução na superfície do eletrodo formando [2-4] um radical livre,



O monômero HEMA tem a seguinte fórmula (figura C.1),

---

<sup>21</sup> Em sistemas eletroquímicos, o eletrólito suporte (ou eletrólito de suporte) é um eletrólito que, adicionado em altas concentrações (cerca de cem vezes maior que a da espécie eletroativa), pode conferir à solução e à interface (do tipo metal-solução) em estudo uma série de propriedades. Tais propriedades, em geral são resultantes da manutenção da força iônica alta e constante da solução, o que, como será visto, simplifica a análise dos sistemas eletroquímicos.

<sup>22</sup> É a ruptura da ligação feita de modo igual, ou seja, ambos os participantes da ruptura ficam com seu elétron original da ligação, o que resulta na formação de radicais livres. A reação com moléculas apolares ou com baixa

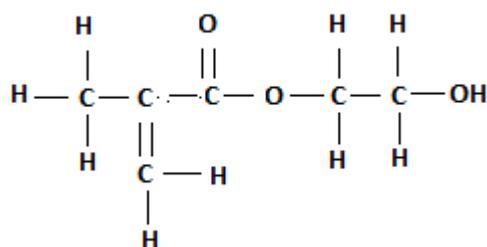


Figura. C.1- Metacrilato de 2-hidroxietila.

Por voltametria cíclica quando é colocado o monômero HEMA na solução diluída de persulfato de amônia ocorre que o radical livre advindo da redução do persulfato de amônia na superfície do eletrodo  $\mathbf{R}(\text{SO}_4^-)$  ataca a molécula do HEMA produzindo a cisão homolítica da ligação  $\pi$  da dupla ligação do monômero,

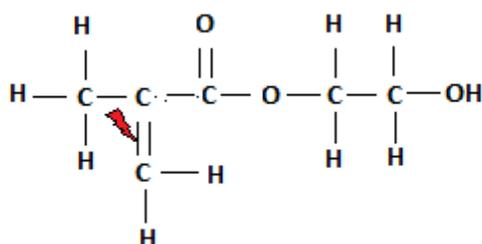


Figura. C.2 - Dupla ligação da molécula de metacrilato de 2-hidroxietila que será atacada pelo radical livre.

Assim, a molécula do monômero HEMA assumirá a seguinte forma,

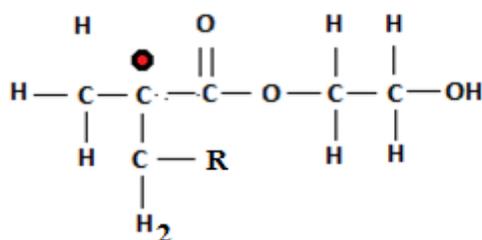
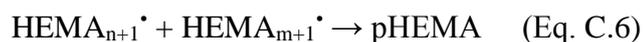
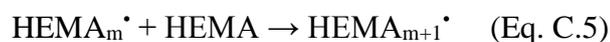
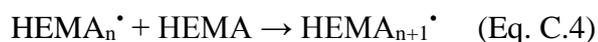
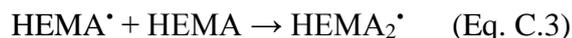


Figura. C.3- Dupla ligação desfeita na molécula de metacrilato de 2-hidroxietila.

---

diferença de eletronegatividade torna possível sua ocorrência. Ao final da reação temos o radical livre: um átomo com elétron desemparelhado que tem carga elétrica igual a zero.

Esta molécula acima com a ligação dupla desfeita irá se unir com inúmeras outras moléculas de monômero HEMA formando uma enorme cadeia polimérica, ou seja, o polímero pHEMA<sup>APS</sup>. Desta forma, a polimerização acontece via radicalar seguindo o mecanismo clássico de iniciação (Eqs. C.1-2), propagação (Eqs. C.3-5) e término (Eq. C.6):



Antes de iniciar a polimerização do monômero HEMA, por voltametria cíclica se tentou chegar numa faixa de potencial de varredura e um tipo de eletrodo que melhor demonstrasse a curva redox do persulfato de amônia, para isto, foi realizado dois procedimentos: primeiro utilizou-se como eletrodo de trabalho uma placa de platina e como contra eletrodo também outra placa de platina a uma faixa de potencial - 1,0 a - 0,1V com velocidade de varredura 10 mV.s<sup>-1</sup>; para o segundo procedimento utilizou-se o eletrodo de trabalho uma placa de prata e como contra eletrodo uma placa de platina a uma faixa de potencial - 0,8 a - 0,1V a 10 mV.s<sup>-1</sup>[5-6]. Ambas as concentrações de solução de 0,25 mol.L<sup>-1</sup> de persulfato de amônia. Os voltamogramas são mostrados na figura C.4:

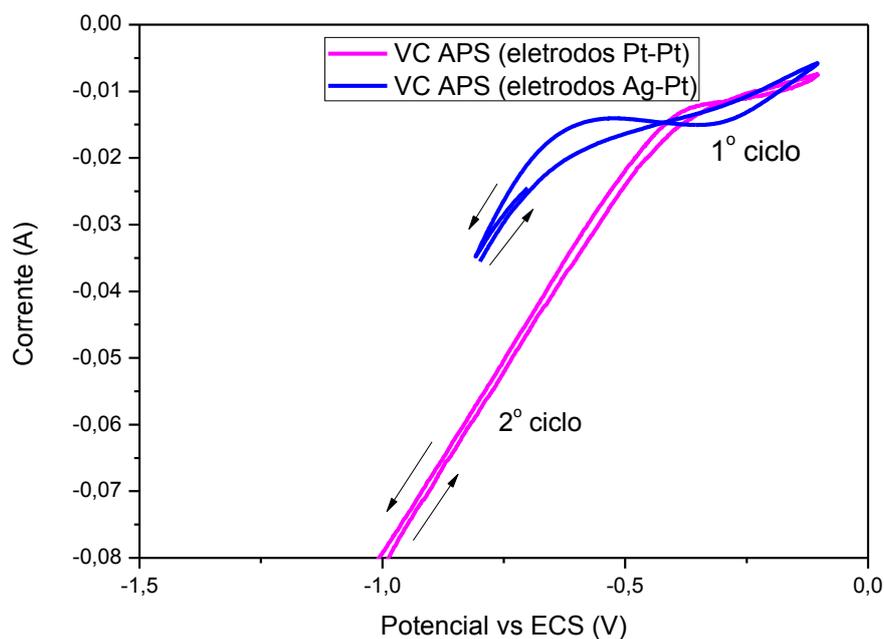


Figura. C.4 - Voltamogramas cíclicos obtidos a uma velocidade de varredura  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de persulfato de amônio (APS) a uma concentração de  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a duas diferentes faixas de potencial vs. (ECS) e dois diferentes eletrodos de trabalho.

Da figura C.4 pode-se perceber que a curva de oxirredução que demonstrou melhor desempenho para o persulfato de amônia foi a curva em azul, ou seja, o eletrodo de trabalho usado foi a prata e o contra eletrodo a platina e com faixa de potencial de - 0,8 a - 0,1 V. Pois foi nesta curva que se observou o potencial de pico catódico ( $E_{\text{pc}} = - 0,293 \text{ V}$ ) do persulfato de amônia. A posição deste pico é consistente com o potencial de pico de redução descrito previamente para este eletrólito suporte [6].

Na voltametria cíclica o eletrodo de trabalho (WE) tem função de ânodo e cátodo, dependendo do potencial aplicado. Quando a varredura acontece no sentido de potenciais positivos, WE é o ânodo (acontecendo processos de oxidação). Quando muda o sentido da varredura para regiões negativas de potencial, WE é o cátodo (acontecendo processos de redução). A explicação para a curva em azul apresentar melhor desempenho na curva redox do persulfato de amônia é que o eletrodo de prata começa a se ionizar e perde elétrons, quando o potencial aplicado entre os eletrodos de trabalho e referência está na varredura positiva. Estudos [68] mostram que a redução do persulfato é catalisada por pequenas quantidades de íons prata  $\text{Ag}^+$ . Assim, os radicais livres começam a se formar via dissociação do persulfato na superfície do eletrodo de prata (WE). Os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  formados da dissociação

contribuem para a condutividade da solução polimérica. Porém, a desvantagem é que neste caso, a prata participa da reação, ou seja, ela se oxida no potencial aplicado [4].

Na figura C.5 pode-se perceber o pico de redução do persulfato de amônia no eletrodo de prata na faixa de potencial estudado - 0,8 a - 0,1V a  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  com os 20 ciclos completos. Durante a reação redox do persulfato de amônia na superfície do eletrodo são formadas espécies químicas que contém radicais livres (como dito anteriormente estes radicais se referem aos radicais formados pelo persulfato de amônia), estes radicais iniciam a polimerização radicalar do monômero HEMA. Pode-se perceber também que o pico de potencial catódico evolui (diminui para potenciais mais catódicos) à medida que o número de ciclos aumenta.

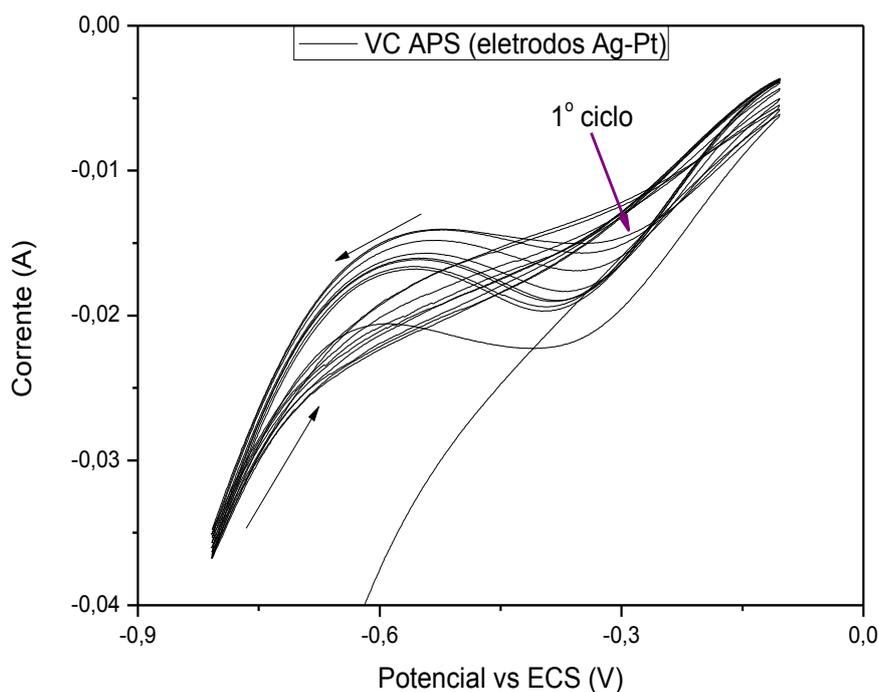


Figura. C.5 - Voltamogramas cíclicos consecutivos do persulfato de amônia a  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  na faixa de - 0,8 a - 0,1 V vs. ECS a  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , com eletrodo de trabalho (WE) a prata e contra eletrodo (CE) a platina.

A síntese do polímero pHEMA<sup>APS</sup> foi conduzida da seguinte maneira, por voltametria cíclica utilizou-se dois diferentes procedimentos: primeiro foi usado como eletrodo de trabalho (WE) a placa de platina e como contra eletrodo (CE) também outra placa de platina a uma faixa de potencial de - 0,8 a - 0,1V; para o segundo procedimento o eletrodo de trabalho utilizado foi a placa de prata e o contra eletrodo uma placa de platina a uma faixa de potencial

de - 1,3 a - 0,1V [7,8]. Ambas as sínteses foram realizadas a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  em solução de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  de persulfato de amônia e  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  do monômero HEMA. Os voltamogramas dos dois procedimentos estão representados na figura C.6:

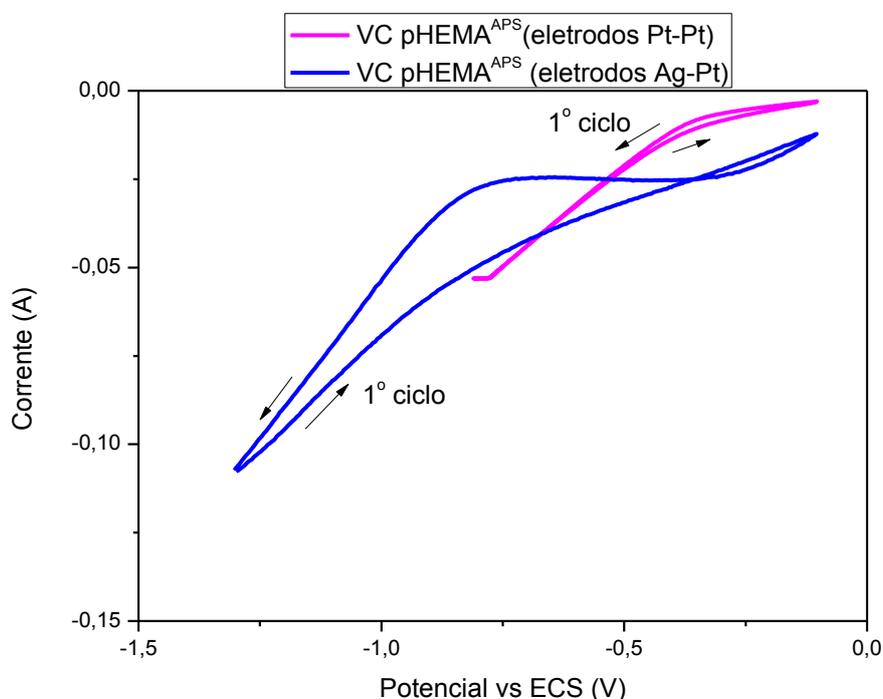


Figura. C.6 - Voltamogramas cíclicos do pHEMA em solução de HEMA a  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e de persulfato de amônio a  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  por diferentes eletrodos de trabalho, a diferentes faixas de varredura para o potencial vs. (ECS) a  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

A curva em azul, onde o eletrodo de trabalho é prata, confirmou a reação redox do persulfato (observada na figura C.5), iniciando a polimerização do monômero HEMA na faixa de potencial de varredura de - 1,3V a -0,1V. O fato de não serem observados outros picos redox indica que o próprio monômero não sofre reação redox direta no eletrodo nestas condições [5].

Pela figura C.6 percebeu-se primeiro que a curva em azul do voltamograma da síntese do pHEMA<sup>APS</sup> é semelhante à curva do voltamograma do persulfato de amônia da figura C.5. Verificou-se também que o pico de redução do persulfato em solução contendo monômero HEMA (figura C.6) tem valor muito próximo de potencial e corrente do voltamograma do persulfato de amônia sozinho (figura C.5).

Era esperado que o voltamograma da síntese do pHEMA<sup>APS</sup> realizada com os eletrodos prata-platina (figura C.7 representando todos os ciclos) deveria apresentar perfil

distinto quando comparada ao perfil do voltamograma apresentado pela solução persulfato de amônia sozinha (fig. C.5), mas isto não ocorreu.

Aliás, a resposta do voltamograma da síntese de pHEMA<sup>APS</sup> muito se assemelha ao voltamograma do persulfato de amônia. Isto deve ser atribuído à grande proporção do eletrodo de prata ainda exposto na superfície, ou seja, o recobrimento de polímero não é uniforme e nem total no eletrodo, o que permite concluir que a curva do voltamograma (fig. C.7) ainda se refere às moléculas de persulfato que estão se reduzindo no eletrodo de prata.

Na verdade este fato do não recobrimento total do eletrodo por pHEMA<sup>APS</sup> foi também confirmado por microscopia eletrônica de varredura. Uma pesquisa da literatura mostra a evidência de que a quantidade e a uniformidade do revestimento de pHEMA eletropolimerizado é grandemente afetado pelo eletrólito suporte usado [5]. Este fato pode ser verificado também através dos valores próximos de pico de potencial e corrente catódica dos voltamogramas (figura C.5-6) e resumidos na tabela C.1:

Tabela C.1 - Comparação dos valores dos picos de potencial e corrente dos voltamogramas de APS e de APS acrescido de HEMA:

<b>Voltamograma</b>	<b>Potencial catódico (redução) E<sub>pc</sub></b>	<b>Pico de corrente catódico (redução) I<sub>pc</sub></b>
<b>Persulfato de amônia puro (APS)</b>	- 0,293 V	3,125 mA
<b>Persulfato de amônia acrescido de HEMA</b>	- 0,246 V	6,250 mA

A diferença dos resultados dos picos de potencial e corrente verificadas na tabela C.1 nos permite concluir primeiramente que a solução de persulfato de amônia contém moléculas de HEMA que dificultam a livre movimentação dos íons de sal dissociados na solução e que são responsáveis pela corrente na interface metal/solução, logo o valor de corrente do pico catódico da solução de persulfato de amônia acrescido de HEMA ser ligeiramente maior. E

segundo fato a se ressaltar, é que à medida que o polímero se deposita no eletrodo, este dificulta o acesso das moléculas de persulfato de amônia de se reduzirem na superfície do eletrodo.

Da experiência em laboratório foi possível verificar que a reação redox do persulfato de amônia inicia a polimerização [1,6] e mais, pode-se confirmar isto por comparação da curva redox da solução de persulfato de amônio sobre o eletrodo de prata *versus* curva redox da solução de persulfato de amônia acrescido do monômero HEMA sobre o eletrodo de prata (observe as figuras C.5-6).

Na figura C.7 encontra-se o voltamograma da polimerização monômero HEMA que muito se assemelha ao perfil do voltamograma do persulfato de amônia puro (compare com figura C.5). Isto nos leva a concluir que no voltamograma da polimerização do pHEMA<sup>APS</sup> o pico catódico observado ainda se refere à redução do persulfato de amônia.

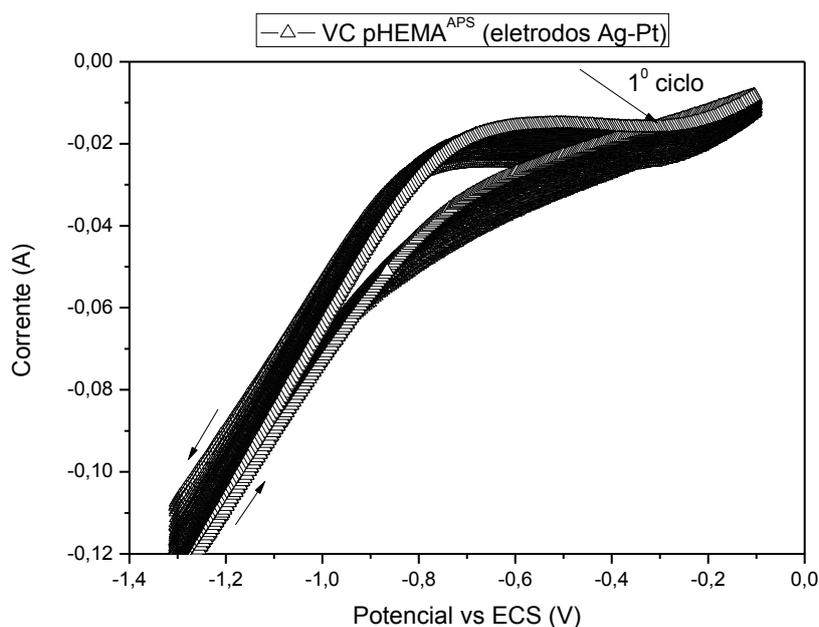


Figura. C.7 - Voltamogramas cíclicos consecutivos do pHEMA<sup>APS</sup> em solução de HEMA a 0,4 mol.L<sup>-1</sup> e de persulfato de amônia a 0,25 mol L<sup>-1</sup>, na faixa de - 1,3 a - 0,1 V vs. ECS a 10mV.s<sup>-1</sup>.

Pode-se notar também na figura C.7 que a corrente de pico catódico decresce à medida que aumenta o número de ciclos indicando que a passivação no eletrodo deve ocorrer muito lentamente. A passivação indica que o recobrimento do polímero está se formando no

eletrodo e, portanto é proposto que a iniciação da polimerização ocorre pelo mecanismo descrito nas equações C.1-6 [5].

Depois de feita a voltametria cíclica do monômero HEMA, a solução (10 ml de solução) foi colocada num tubo de plástico com um fio de cobre dentro. Após 24 horas foi possível visualizar que o polímero pHEMA<sup>APS</sup> se depositou na superfície do fio de cobre, como mostra a figura C.8:



Figura. C.8 - Foto da comparação do fio de cobre puro e do fio de cobre coberto pelo polímero pHEMA<sup>APS</sup>. O que demonstra a aderência do polímero na superfície do metal.

Apesar de o polímero pHEMA<sup>APS</sup> ter apresentado uma boa aderência ao fio de cobre foi preciso abandonar esta técnica devido ao fato que 24 horas depois o cobre oxidou no pHEMA<sup>APS</sup> contaminando-o (era esperado devido o caráter oxidante do cobre) e isto impossibilitava o seu uso devido a finalidade que se pretendia para o eletrodo com pHEMA<sup>APS</sup>. Pois o objetivo que se pretendia neste trabalho era um hidrogel aderido no eletrodo e livre de qualquer impureza.

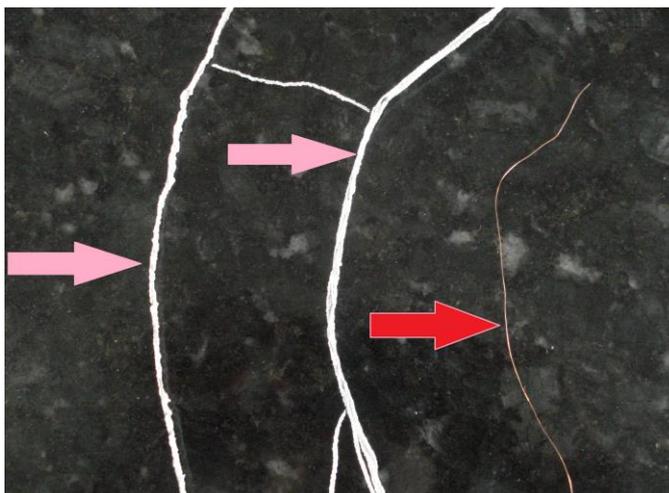
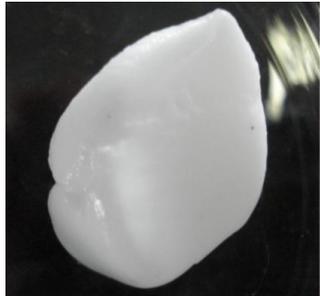


Figura. C.9 - Foto de comparação do fio de cobre puro e do fio de cobre coberto pelo hidrogel pHEMA<sup>APS</sup>. O que demonstra a aderência do polímero na superfície do metal. (Fonte: próprio autor)

A tabela C.2 lista os dados relevantes com relação à polimerização dos hidrogéis de pHEMA<sup>APS</sup> obtidos:

Tabela C.2 - Diferentes configurações de polimerização do pHEMA<sup>APS</sup>.

Síntese	Configuração do eletrodo	Duração da polimerização	Registro fotográfico do polímero. (Fonte: próprio autor)
A	Ag <sup>WE</sup> - Pt <sup>CE</sup>	Instantânea com impurezas de partículas de prata	
B	Pt <sup>WE</sup> - Pt <sup>CE</sup>	Não Instantânea	

É possível perceber pela tabela C.2 que o hidrogel ( $\text{Ag}^{\text{WE}}$  -  $\text{Pt}^{\text{CE}}$ ) possui uma sobreposição de gel opaco na cor branca juntamente com outra parte de gel transparente. Quando o conteúdo inicial de água (no polímero sintetizado) estiver acima do nível crítico, são produzidos hidrogéis heterogêneos, também conhecidos como esponjas de separação de fases. A formação de esponjas é uma consequência de interações termodinâmicas desfavoráveis que ocorrem entre a água e a rede de polímeros durante o processo de polimerização. Isto resulta em um aspecto translúcido ou opaco, indicando um hidrogel que exibe duas fases de diferentes concentrações de polímero [9].

Foi notado também impurezas neste mesmo hidrogel devido à prata ser um eletrodo mais reativo do que a platina e, portanto liberar pequenas partículas na superfície do hidrogel. Ou seja, no caso do eletrodo de prata ela participa do processo se oxidando e liberando partículas no hidrogel [4].

De acordo com os resultados da tabela C.2 foi então escolhida a síntese **B** para a polimerização do polímero  $\text{pHEMA}^{\text{APS}}$  no eletrodo de platina, por ser um eletrodo não consumível e, portanto que não deixasse qualquer resíduo no polímero.

O eletrodo de platina foi escolhido por não deixar impurezas na amostra do polímero mesmo apesar da polimerização do  $\text{pHEMA}^{\text{APS}}$  ter pouca aderência no eletrodo de platina. Aliás, a platina é um metal altamente catalítico empregado em diferentes áreas da eletroquímica. Seus sítios ativos para transferência de elétrons requerem menor energia do que qualquer outro presente nos demais materiais, o que proporciona um trânsito eletrônico bem mais favorável e por isso sua aplicação como substrato é tão explorada [10].

### **C.1.2. Síntese do hidrogel poli (metacrilato de 2-hidroxietila)( $\text{pHEMA}^{\text{APS}}$ ) por cronopotenciometria**

Realizou-se a eletrossíntese do polímero através da técnica de cronopotenciometria [11] no qual se faz a aplicação de uma corrente constante por um tempo determinado. Como na voltametria cíclica, a síntese do hidrogel de  $\text{pHEMA}^{\text{APS}}$  por cronopotenciometria foi desenvolvida novamente a partir da reação de polimerização por adição, via radical livre. Ou seja, o persulfato de amônia se reduz no eletrodo formando radicais livres que irão atacar moléculas do monômero de modo a iniciar o processo de polimerização da mesma forma que o item anterior (item C.1.1).

Nas figuras C.10-11 temos os gráficos referentes à cronopotenciometria do pHEMA<sup>APS</sup> realizado a diferentes temperaturas (9°C, 17°C, 22°C e 30°C) e a diferentes tempos de eletropolimerização (600s e 900s).

Como se pode observar, nas curvas de potencial vs. tempo (figuras C.10-11) o potencial aumenta durante o transcurso da reação. Este resultado é esperado, pois o polímero é formado na solução, região onde se encontram os radicais livres. Sendo assim, à medida que o tempo passa o polímero é sintetizado na solução forçando um potencial maior para que a corrente estabelecida na cronopotenciometria seja mantida constante durante o experimento, consequentemente a reação procede com a produção de radicais livres na superfície do eletrodo.

Em todas as curvas de potencial vs. tempo (figuras C.10-11), pode-se também observar duas regiões de aumento do potencial, sendo que a segunda região é seguida de um patamar. Este segundo salto de potencial está diretamente relacionado com a produção de massa polimérica produzida na solução.

Segundo a literatura [12] este comportamento é esperado devido à diminuição da concentração de transportadores de carga (íons), à formação do filme polimérico na superfície do eletrodo e à presença de polímero na solução causando um aumento na resistência elétrica da solução polimérica e consequentemente um aumento no potencial.

Pode ser visto que o comportamento de dois saltos no potencial seguida de um patamar ocorre para o pHEMA<sup>APS</sup> nos primeiros 300s aproximadamente, a partir deste tempo é possível verificar somente o comportamento do patamar. Existe a tendência de que às temperaturas maiores os saltos de potencial ocorrem num tempo anterior do que às temperaturas menores. Observando as figuras C.10-11 podemos perceber que em temperaturas como 22°C e 30°C, o segundo salto aconteceu antes das temperaturas de 9°C e 17°C. Isto sugere que quanto maior a temperatura mais rápida é produção do polímero e que velocidade da polimerização é influenciada pela temperatura, o que é esperado pela equação de Arrhenius.

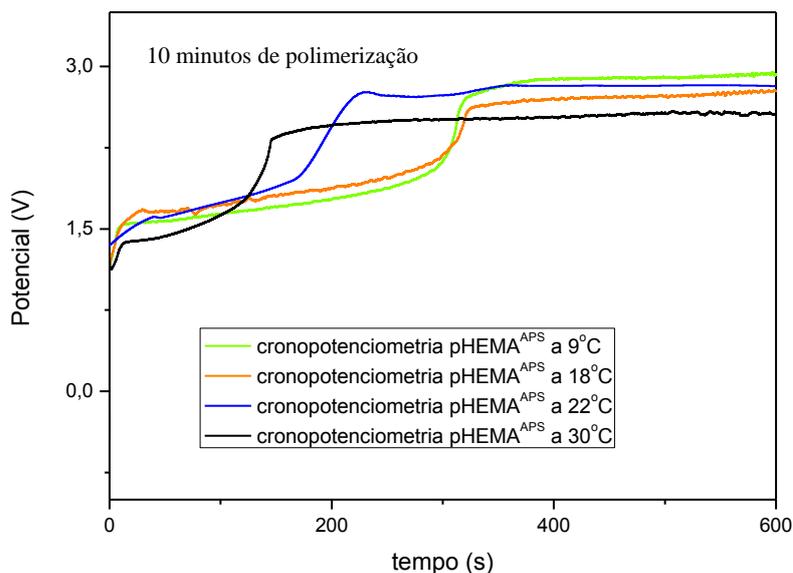


Figura. C.10 – Curvas cronopotenciométricas referente à polimerização do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> realizada em solução de HEMA a 0,4 mol.L<sup>-1</sup> e de persulfato de amônio a 0,25 mol.L<sup>-1</sup> a diferentes temperaturas e com corrente constante de 60 mA durante 600s. Uma lâmina de prata foi usada como eletrodo de trabalho e uma lâmina de platina como contra-eletrodo.

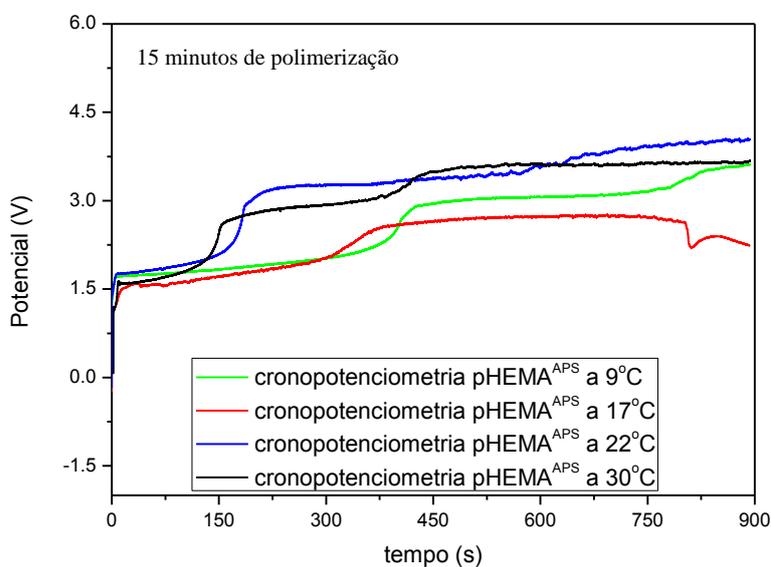


Figura. C.11 – Curvas cronopotenciométricas referente à polimerização do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> realizada em solução de HEMA a 0,4 mol.L<sup>-1</sup> e de persulfato de amônio a 0,25 mol.L<sup>-1</sup> a diferentes temperaturas e com corrente constante de 60 mA durante 900s. Uma lâmina de prata foi usada como eletrodo de trabalho e uma lâmina de platina como contra-eletrodo.

### C.1.3. Síntese da poli(anilina) dopada com ácido canforsulfônico (PANI.CSA) por voltametria cíclica

A síntese eletroquímica foi conduzida mediante a técnica de voltametria cíclica. Para a solução se adicionou anilina a  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  em ácido canforsulfônico  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  em uma célula eletroquímica de três eletrodos. O potencial de varredura foi de 0,05 a 1,4 V, a uma velocidade de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  onde se realizou 20 ciclos [13-14].

O voltamograma correspondente está mostrado na figura C.12, onde podemos visualizar apenas um par redox a **(0,19/0,32) V** o qual corresponde à transição da base leucoesmeraldina/esmeraldina. Segundo a literatura [15], a presença de apenas um par redox se deve a dependência do pH da solução que neste caso era aproximadamente 4 para a solução. Podemos perceber que apenas no primeiro ciclo ocorreu um pico de oxidação em **(0,93) V** e depois desaparece.

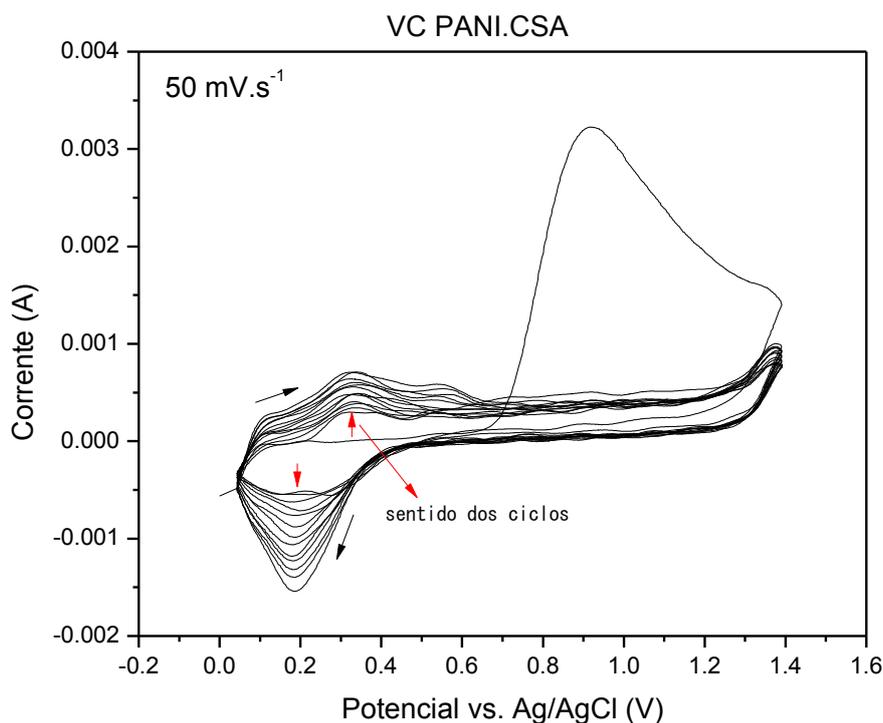


Figura. C.12 – Voltamogramas cíclicos consecutivos obtidos a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  referente à síntese da polianilina no eletrodo de platina realizada com uma solução de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de anilina em  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de CSA a uma faixa de potencial de 0,05 a 1,4 V vs. (ECS) com 20 ciclos.

A primeira etapa de oxidação resulta, portanto, no polímero na forma parcialmente oxidada correspondente ao cátion radical polisemiquinônico, que consiste de estados

condutores móveis, os polarôns. Nesta configuração, há inserção dos ânions no filme para balancear as cargas positivas criadas pela perda de elétrons. O outro par redox no potencial mais positivo revela que a polianilina está completamente oxidada, com grupos amina convertidos a imina. Estas reações redox fazem com que exista uma variação contínua do grau de oxidação, entre as formas completamente reduzida e oxidada da polianilina [16].

Vários são os fatores que influenciam as propriedades redox e morfológicas dos filmes poliméricos sintetizados eletroquimicamente. Dentre estes fatores, a solução eletrolítica desempenha um papel importante no caso da polianilina que tem seu estado de oxidação dependente das espécies químicas presentes na solução [17]. Além disso, os contra-íons permanecem na estrutura final do polímero, assim, dependendo do tamanho destes contra-íons, o filme obtido apresentará características distintas de porosidade, espessura e sítios ativos.

O pH da solução eletrolítica é outro parâmetro que influencia diretamente na condutividade elétrica e outras propriedades dos filmes [18].

A etapa de nucleação<sup>23</sup> [19-20] da eletrodeposição da polianilina é dependente tanto do pH e do contra-íon do dopante afetando significativamente o crescimento do polímero. Como o ânion canforsulfonato apresenta um raio maior comparado à outros ânions (por exemplo, sulfato) e o pH da solução composta por ácido canforsulfônico possui características menos ácidas, a nucleação do polímero se dá de forma menos acelerada. Assim, para a eletrogeração de polianilina em solução de CSA demanda um número maior de ciclos de crescimento para obtenção e coalescência de núcleos, seguidos por um crescimento menos acelerado durante o início [21].

---

<sup>23</sup> Algumas reações de polimerização ocorrem em três fases, inicia-se pela nucleação, que consiste na ativação do monômero e geração de carbânions/carbocátions reativos, seguindo-se a fase de propagação ou crescimento do polímero e, por fim, o término da reação.

## C.2. Caracterizações

### C.2.1. Caracterização da poli (anilina) dopada com ácido canforsulfônico (PANI.CSA) e do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA pelas técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica

O voltamograma cíclico da PANI.CSA eletrodepositada no fio de platina, em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl obtido a velocidade de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup> está mostrado na figura C.13. No voltamograma cíclico aparecem dois pares redox a (0,039/0,21) V (A\*/A) e (0,72/0,80) V (B\*/B), os quais correspondem à transição da base leucoesmeraldina ao sal esmeraldina, e sal esmeraldina ao sal pernigranilina, respectivamente [15].

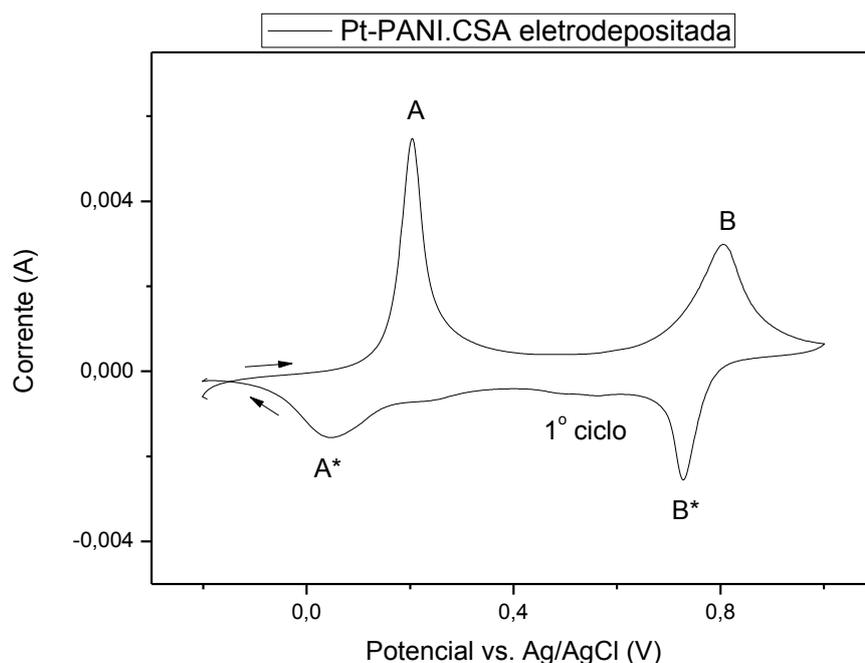


Figura. C.13 – Voltamograma cíclico da caracterização da PANI.CSA eletrodepositada em fio de platina em solução de 1mol.L<sup>-1</sup> de HCl, com velocidade de varredura 10 mV.s<sup>-1</sup> na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V.

A figura C.14 mostra o voltamograma para a membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl obtido a velocidade de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup> onde novamente aparecem dois pares redox a (0,06/0,24) V (A\*/A) e (0,72/0,80) V (B\*/B), os quais correspondem à transição da base leucoesmeraldina ao sal esmeraldina, e sal esmeraldina ao sal pernigranilina, respectivamente da PANI.CSA e o que confirma que o

hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> contendo o polímero condutor mantém as propriedades eletroativas da PANI.CSA.

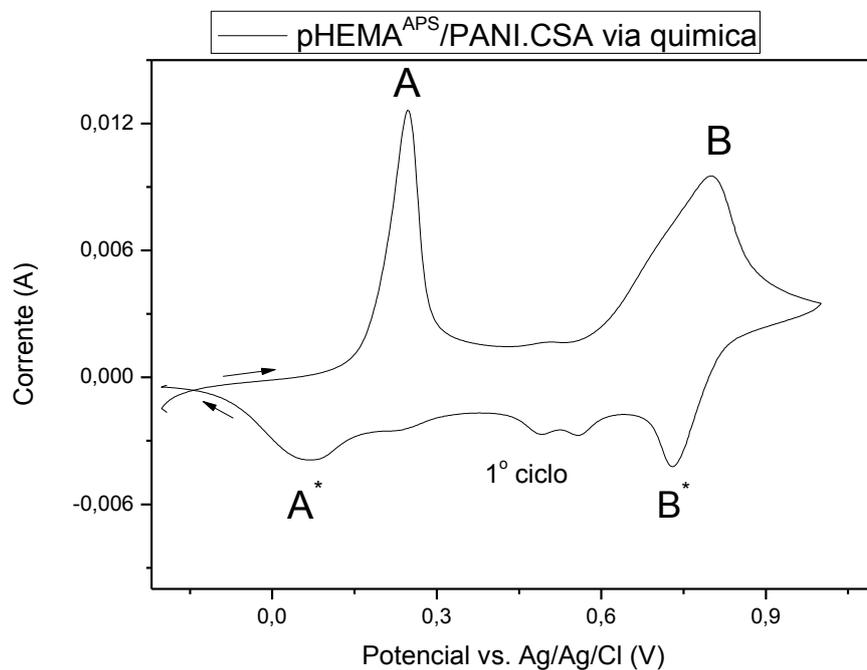


Figura. C.14 – Voltamograma cíclico da caracterização do pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA realizado via química em solução de 1mol.L<sup>-1</sup> de HCl, com velocidade de varredura 10 mV.s<sup>-1</sup> na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V.

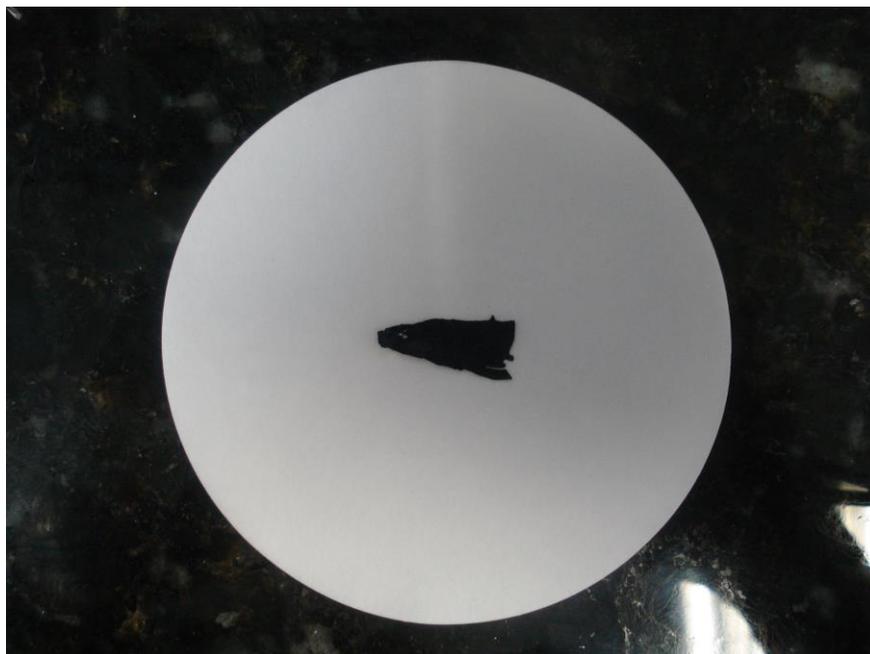


Figura C.15 - Fotografia de uma pequena amostra do hidrogel eletroativo realizado via química de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA. (Fonte: próprio autor)

A figura C.16 mostra o voltamograma para o eletrodo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl obtido a velocidade de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup> onde agora podemos observar apenas um pico catódico (0,28) V (A\*) e a curva para dois picos anódicos em (0,17/0,40) V (A/B), os quais num primeiro momento podemos concluir que o par (A/A\*) corresponde à transição da base leucoesmeraldina ao sal esmeraldina da PANI.CSA, já a transição de sal esmeraldina a sal pernigranilina não ocorreu possivelmente pelo fato de que a PANI pode ter sido eletrodepositada na superfície do pHEMA<sup>APS</sup>.

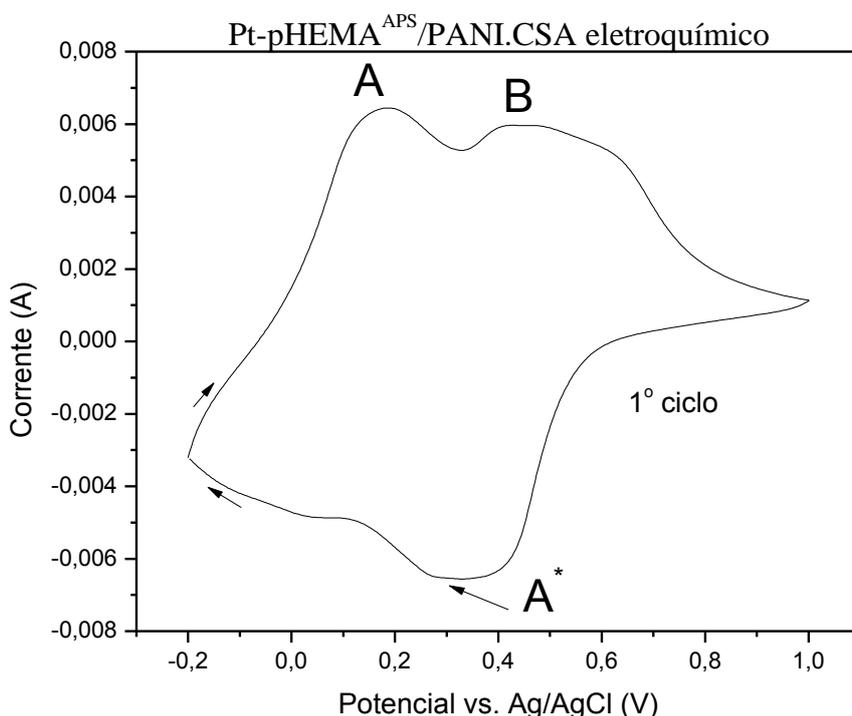


Figura. C.16 – Voltamograma cíclico da caracterização do pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica em solução de 1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, com velocidade de varredura 10 mV.s<sup>-1</sup> na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V.

As figuras C.17-19 mostram o plano complexo Nyquist obtido das medidas de espectroscopia de impedância realizadas em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl para seguintes eletrodos modificados: Pt-PANI.CSA, Pt-pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica e a membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química, respectivamente.

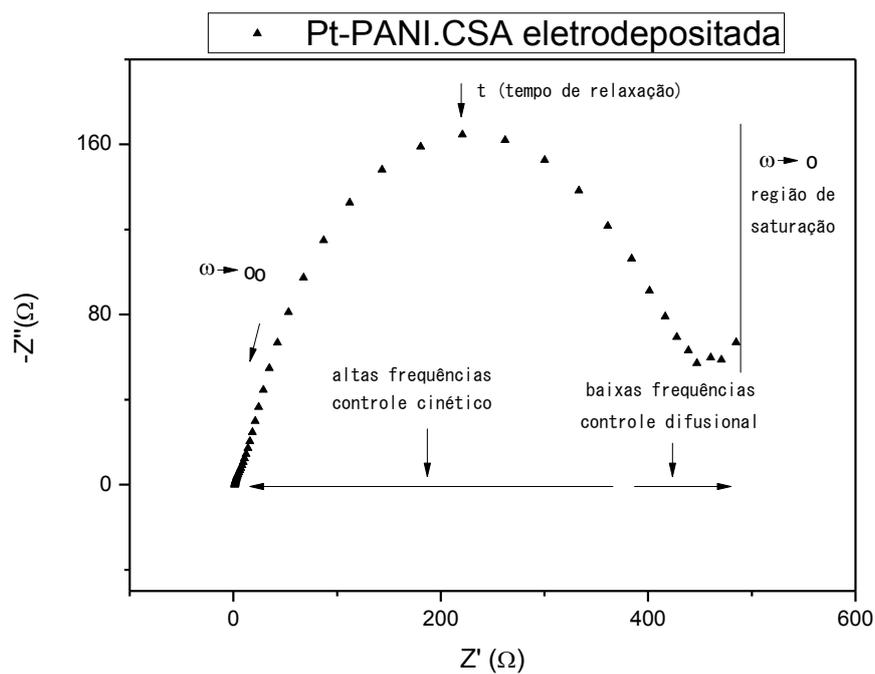


Figura C.17 - Espectro de impedância do eletrodo de Pt-PANI.CSA realizada com potencial  $E_{DC} = 0V$  e a uma faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.

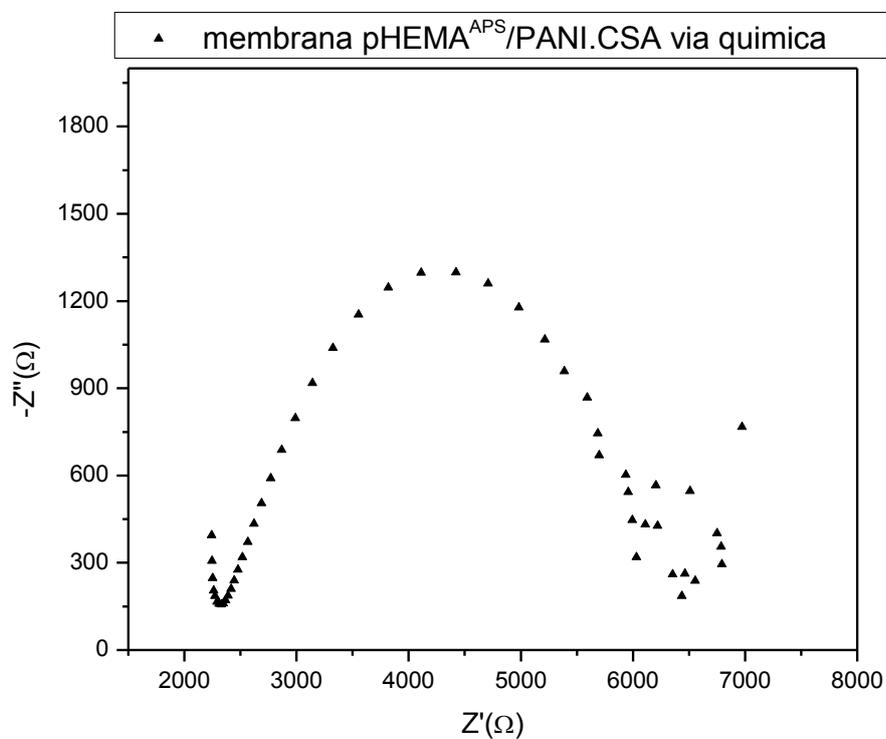


Figura C.18 - Espectro de impedância da membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química com potencial  $E_{DC} = 0V$ , faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.

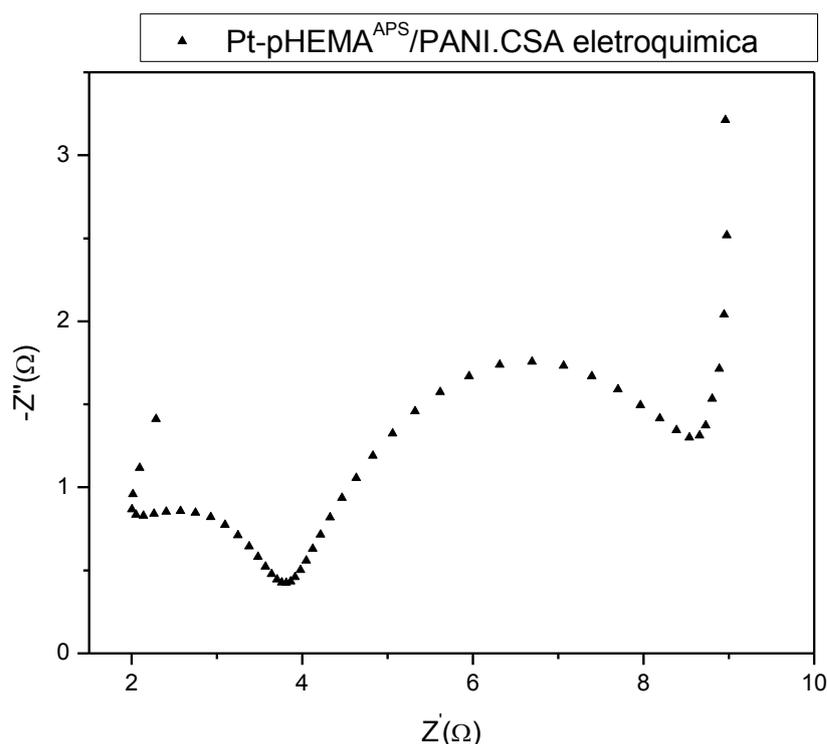


Figura C.19 - Espectro de impedância do eletrodo Pt-pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica com potencial  $E_{DC} = 0V$ , faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.

As figuras C.17-19 mostram o resultado da impedância eletroquímica no gráfico de Nyquist onde o componente imaginário de impedância ( $-Z''$ ) versus o componente real ( $Z'$ ) estão dispostos como função da frequência. O pico no eixo em  $Z''$  se refere a relaxação no processo de condução de transporte de carga e é representada por  $\tau = 1/RC$  (também chamada de frequência relativa) e pode ser caracterizada por uma transição de primeira ordem no processo de condução de carga [22], ou seja, reflete uma descontinuidade de um processo predominantemente de transferência de carga para mudança por um processo difusional.

As regiões lineares observadas nas figuras C.17-19 estão relacionadas com um processo difusional e ocorrem a baixas frequências. Entretanto, a inclinação destas regiões lineares na faixa de frequências muito baixas é frequentemente observada para resultados experimentais e atribuído a não-homogeneidade dos filmes que recobrem os eletrodos [23]. Devido à natureza não uniforme destes filmes envolvidos, a relaxação no processo de transferência de carga não pode ser representado por um termo de tempo constante. A capacitância agora envolvida é espacialmente distribuída e é representada por um elemento capacitivo dependente da frequência em cada ponto do gráfico [24-26]. Esta distribuição é evidenciada por uma distorção do semicírculo do gráfico de Nyquist e neste caso, a

capacitância distribuída é então representada por um elemento de fase constante **CPE**, que em outras palavras, seria um termo de ajuste do valor capacitivo devido a uma não uniformização (rugosidade ou porosidade) do filme eletrodepositado [22].

Baseado no modelo eletrônico geral equivalente de uma célula eletroquímica e o comportamento dos eletrodos contendo PANI.CSA, membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química e do Pt-pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica, o circuito elétrico equivalente que consiste de resistência do eletrólito **R<sub>s</sub> (R<sub>1</sub>)**, elemento de fase constante (**CPE**) que descreve as propriedades da dupla camada e a resistência de transferência de carga **R<sub>ct</sub> (R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>)** foi proposto para interpretação das medidas de impedância de cada sistema. A resistência **R<sub>s</sub> (R<sub>1</sub>)** representa a propriedade da massa da solução, então não é afetada pela reação que ocorre na superfície do eletrodo. Os outros elementos **CPE**, e **R<sub>ct</sub> (R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>)** dependem das características dielétricas e isolantes na interface eletrodo/eletrólito [33].

As resistências referentes à transferência de carga **R<sub>ct</sub> (R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>)**, ao eletrólito **R<sub>s</sub> (R<sub>1</sub>)**, o elemento de fase constante **CPE** e a elemento de Warburg **W** são apresentados para cada sistema na tabela C.3:

Tabela C.3 – Modelos de circuitos equivalentes usado para modelar as propriedades eletroquímicas do eletrodo contendo PANI.CSA, da membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA e do eletrodo contendo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA.

<b>Amostra</b>	
PANI.CSA eletrodepositada	
<b>Amostra</b>	
Membrana pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via química	
<b>Amostra</b>	
Pt- pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via eletroquímica	

É possível também observar nas figuras C.17-19 que as curvas consistem de semicírculos que corresponde ao processo de transferência de elétrons, típico de um processo cineticamente controlado. O diâmetro do semicírculo representa a transferência eletrônica na superfície do eletrodo. Esta resistência controla a cinética de transferência de elétrons na interface do eletrodo. É importante salientar que estes são importantes parâmetros de diagnóstico para simular o que ocorre com relação à movimentação eletroquímica tanto na interface do eletrodo como no corpo da solução.

Embora o eletrólito usado na caracterização de impedância eletroquímica foi o mesmo para ambos os eletrodos, uma diferença na resistência da solução  $R_s$  foi observada para cada sistema. Isto foi provavelmente causado pela mudança na proximidade do eletrodo de trabalho ao eletrodo de referência.

Diferentemente do eletrodo contendo PANI.CSA e da membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química que apresentam somente um semicírculo o qual sugere

um processo de controle de ativação para a transferência de elétrons, o eletrodo contendo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica apresenta dois semicírculos e neste caso a região de baixas frequência pode-se observar um processo difusional.

Quando a difusão for dita linear e finita, a representação de Nyquist adquire a forma indicada na figura C.19. Neste caso, o diâmetro do primeiro semicírculo se refere à resistência de transferência de carga na interface do eletrodo, o trecho linear só é observado nas vizinhanças de  $R_{ct}$  e para baixas frequências (nominalmente  $\leq 0,1$  Hz), este trecho linear assume a forma aproximada de um segundo semicírculo, o qual, para frequência nula ( $\omega = 0$ ), assume um valor de resistência  $R_d$  ( $Z_w$ ), designado como resistência de difusão ou impedância de Warburg. Já o trecho completamente linear se refere à uma difusão semi-infinita para uma inclinação igual a 1. Como os resultados foram obtidos para frequências muito mais altas, o uso do elemento de Warburg introduz um parâmetro adicional sem complicar demais os cálculos. A eletroatividade dos eletrodos pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química e eletroquímica provou ser suficiente para que se tornem bons candidatos para aplicações como biossensores.

O valor da resistência em série  $R_s$  (relacionada com a resistência da massa de solução) pode ser determinado por extrapolação da parte saturada do gráfico de distribuição espectral de  $Z'$  (impedância real) observada nas figuras C.20-22 referentes aos eletrodos PANI.CSA e pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química e eletroquímica. Esta é uma técnica para se obter a  $R_s$  que faz parte dos parâmetros de ajuste do semicírculo [35,36].

A resistência  $R_s$  pode ser calculada tanto no regime de corrente contínua  $R_{s(DC)}$  quanto no regime de corrente alternada  $R_{s(AC)}$ , neste estudo de impedância eletroquímica está sendo considerado somente os valores de  $R_{s(AC)}$  no regime de corrente alternada. É importante mencionar que ocorre uma pequena diferença nos valores destas resistências dependendo do regime adotado (geralmente  $R_{s(DC)} > R_{s(AC)}$ ) devido as condições de transporte de corrente através dos contatos do sistema serem diferentes em cada regime [35].

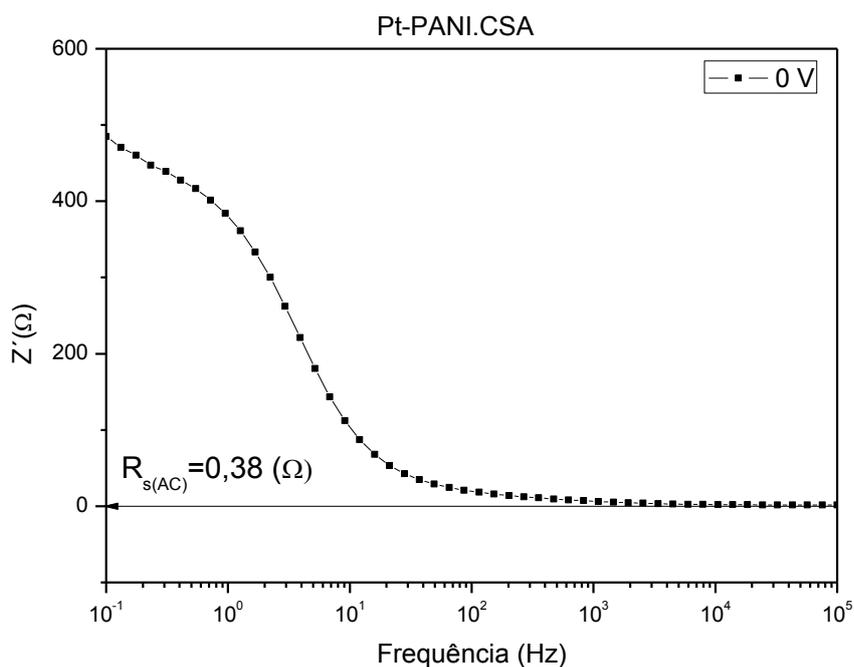


Figura C.20 – Gráfico de distribuição espectral da parte real da impedância do eletrodo PANI.CSA com varredura de frequência 10 kHz – 100 mHz.

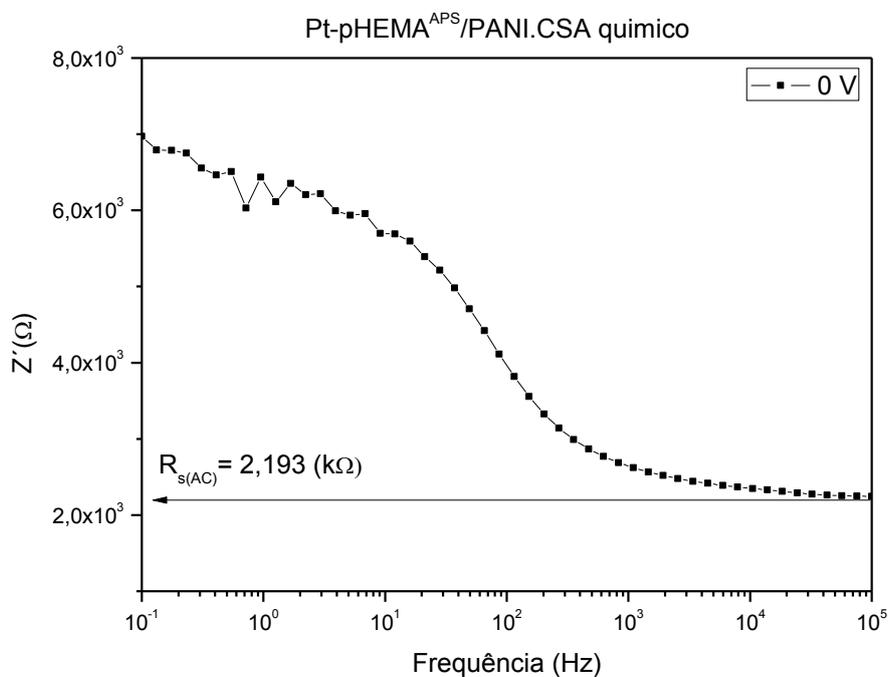


Figura C.21 - Gráfico de distribuição espectral da parte real da impedância do eletrodo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química com varredura de frequência 10 kHz – 100 mHz.

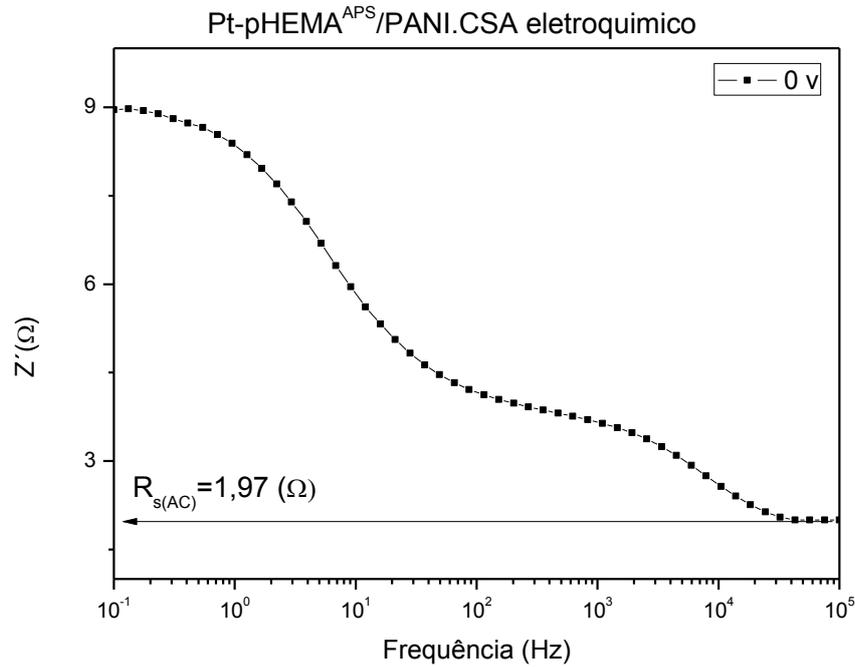


Figura C.22 - Gráfico de distribuição espectral da parte real da impedância do eletrodo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica com varredura de frequência 10 kHz – 100 mHz.

A capacitância medida  $C_m$  dos eletrodos de PANI.CSA e dos eletrodos de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química e eletroquímica pode ser expressa em termos de  $Z''$  e  $Z'$ [35]:

$$C_m = -\frac{1}{\omega} \left[ \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right] \quad (\text{Eq. C.7})$$

Porém esta capacitância medida ( $C_m$ ) pode ser facilmente corrigida por eliminação do efeito da resistência  $R_s$ :

$$C_{cor} = -\frac{1}{\omega} \left[ \frac{Z''}{(Z' - R_{s(AC)})^2 + (Z'')^2} \right] \quad (\text{Eq. C.8})$$

O fato de haver correção no valor da capacitância medida decorre de um efeito observável da resistência  $R_s$  nas medidas de capacitância a altas frequências. Quando um sinal

**AC** é aplicado, com respeito aos níveis de estados da interface - níveis de estados referentes às pequenas moléculas e íons presentes nesta interface – estes mudam (carregam e descarregam), e esta mudança de estado da carga na interface aumenta a capacitância medida do filme polimérico. Ou seja, os estados da interface não são rápidos suficientes para seguir o sinal de alta frequência e sendo assim não contribuem para a medida da capacitância em altas frequências. Esta capacitância corrigida reflete apenas a capacitância do filme polimérico, pois o efeito da resistência **R<sub>s</sub>** já foi levado em conta [35].

É preciso ficar claro que a interface mencionada acima não se restringe a interface eletrólito/polímero. É bem conhecido da literatura [37-39] que a condução iônica se dá através do transporte de massa (íons) na interface eletrólito/polímero e a condução eletrônica se dá pelo movimento dos transportadores de carga, elétrons ou buracos em ambas as interfaces eletrodo/polímero e polímero/eletrólito ou ainda no filme polimérico. O caso citado acima menciona a mudança de estado de carga na interface e isto se trata da mudança de transportadores de carga. Aliás, o transporte de carga em polímeros condutores está diretamente relacionado à condutividade destes materiais por isto a importância de se conhecer detalhadamente tais fenômenos.

Nas figuras C23-25 mostram o gráfico de distribuição espectral da capacitância corrigida. É sabido na literatura que a capacitância corrigida na vizinhança de altas frequências independe da tensão de sinal **DC** aplicado e a capacitância corrigida pode ser considerada como a capacitância geométrica do filme polimérico **C<sub>g</sub>** (região de saturação a altas frequências) [35].

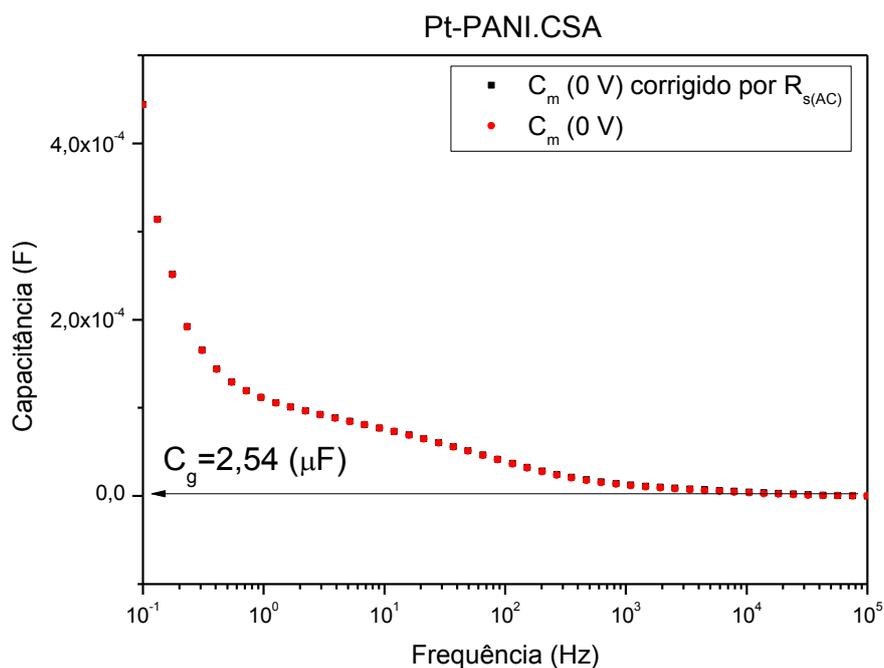


Figura C.23 – Gráfico de distribuição espectral da capacitância medida  $C_m$  e a capacitância corrigida pela eliminação do efeito de  $R_{s(AC)}$  do eletrodo PANI.CSA na faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.

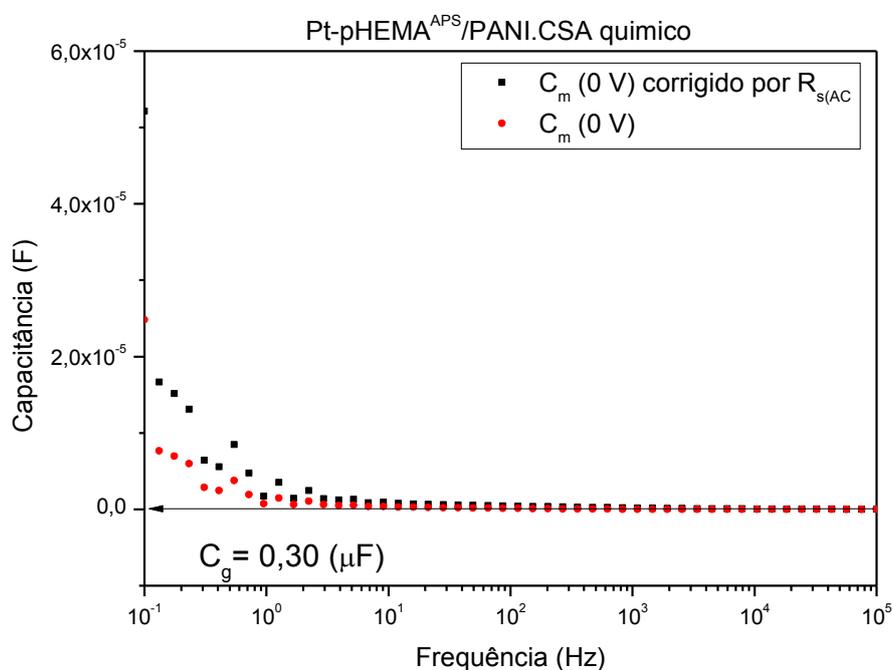


Figura C.24 - Gráfico de distribuição espectral da capacitância medida  $C_m$  e a capacitância corrigida pela eliminação do efeito de  $R_{s(AC)}$  do eletrodo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química na faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.

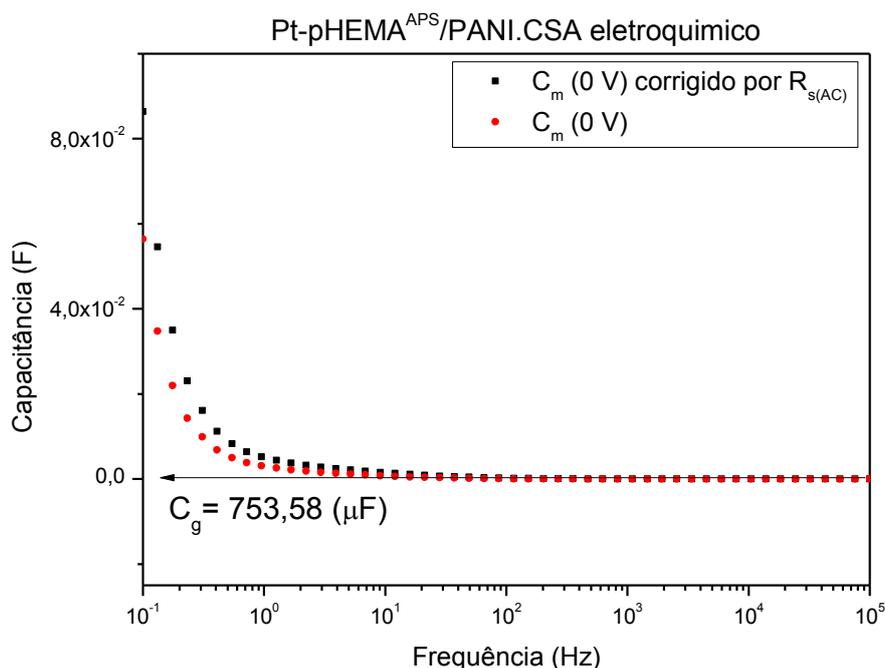


Figura C.25 - Gráfico de distribuição espectral da capacitância medida  $C_m$  e a capacitância corrigida pela eliminação do efeito de  $R_{s(AC)}$  do eletrodo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica na faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.

A constante dielétrica do filme polimérico pode ser calculada por:

$$\varepsilon = \frac{C_g d}{\varepsilon_0 A} \quad (\text{Eq. C.9})$$

onde  $\varepsilon_0$  ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ ) é a permissividade do vácuo,  $d$  é a espessura do filme e  $A$  a área da geometria do filme.

Como se pode observar nos gráficos de Nyquist das figuras C.17-19, a região de baixas frequências apresenta dois comportamentos distintos: uma região de difusão semi-infinita já mencionado anteriormente cuja inclinação da reta é geralmente igual a 1 e outra, onde o transporte de massa é limitado em favor de acúmulo de cargas, adquirindo um comportamento capacitivo. Pode-se então calcular a resistência limite  $R_L$  e a capacitância limite  $C_L$ , respectivamente e que estão associadas ao coeficiente de difusão  $D$  das espécies dentro de cada filme polimérico, onde  $d$  é a espessura do filme:

$$R_L C_L = \frac{d^2}{3D} \quad (\text{Eq. C.10})$$

A interseção da reta de saturação com o eixo real fornece o valor correspondente a soma  $R_s + R_{ct} + R_L$  permitindo a determinação de  $R_L$ .

As figuras C.26-28 se referem aos gráficos que relacionam a parte imaginária dos valores de impedância  $Z''$  em função do inverso da frequência angular  $\omega$  para o qual a região de saturação de carga, a capacitância limite  $C_L$  é independente da frequência e é definida pela equação:

$$Z'' = \frac{1}{2\pi f C_L} \quad (\text{Eq. C. 11})$$

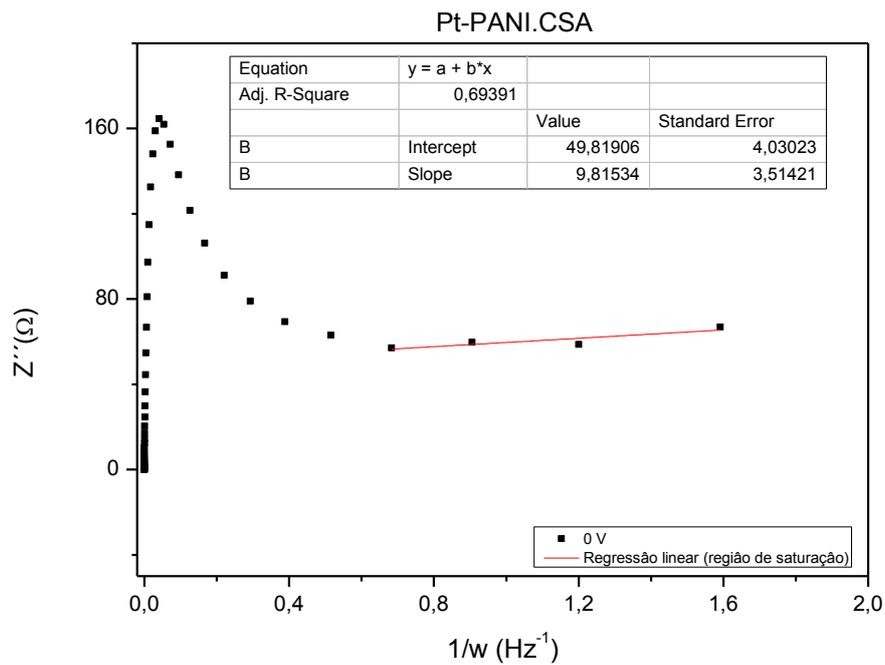


Figura C.26 – Gráfico da parte imaginária em função do inverso da frequência angular para o eletrodo de PANI.CSA.

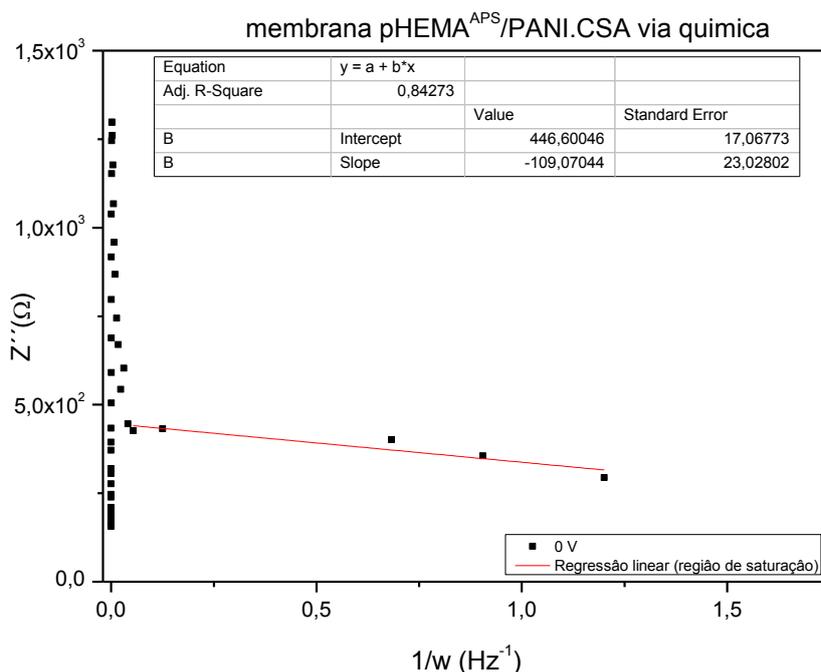


Figura C.27 - Gráfico da parte imaginária em função do inverso da frequência angular para a membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química.

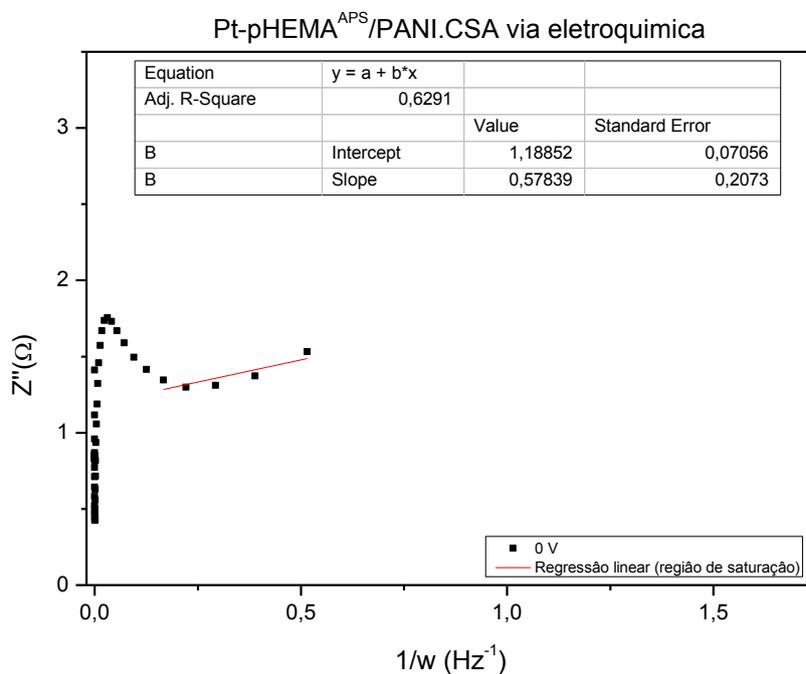


Figura C.28 - Gráfico da parte imaginária em função do inverso da frequência angular para o eletrodo de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica.

Conhecida a espessura  $d$  do filme polimérico, a condutividade  $\sigma$  pode ser calculada através da equação C.12 onde  $A$  ( $A = 2\pi r.h$ ) é a área geométrica do eletrodo modificado:

$$R_{ct} = \frac{d}{A\sigma} \quad (\text{Eq. C.12})$$

e  $R_{ct}$  é a resistência de transferência de carga associada à interface polímero/eletrólito que para o regime de altas frequências pode ser considerada como a resistência do filme polimérico [40].

Nas figuras C.29-30 estão apresentadas as especificações tanto do fio de platina como da camada polimérica contendo PANI.CSA e pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA.

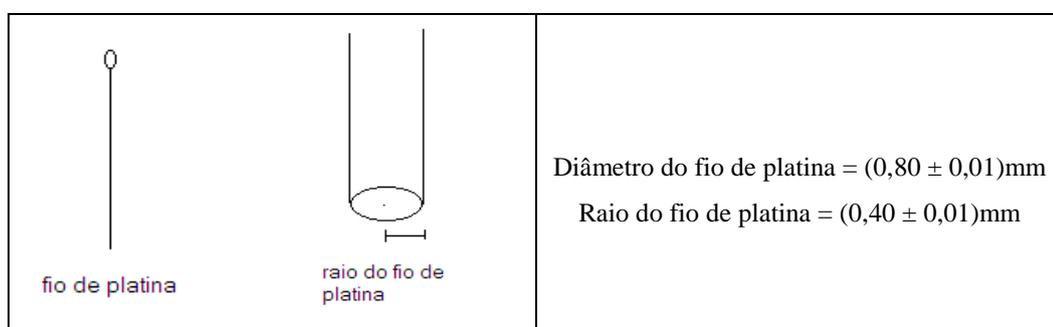


Figura C.29 – Esquemática do fio de platina em perspectiva e suas especificações. (fonte: próprio autor).

	Amostras	Espessura $d$ da camada polimérica (mm)	Altura do recobrimento $h$ (mm)	Raio $r$ do fio + polímero (mm)
	Eletrodo PANI.CSA	$0,14 \pm 0,01$	$24,85 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,01$
	membrana pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via química	$0,23 \pm 0,01$	$23,75 \pm 0,05$	$0,63 \pm 0,01$
	Eletrodo pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via eletroquímica	$0,20 \pm 0,01$	$24,45 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,01$

Figura C.30 – Esquemática dos eletrodos modificados em perspectiva e suas especificações. (fonte: próprio autor).

É importante salientar que a aproximação dos valores de capacitância geométrica medidas experimentalmente (figuras C.23-25) levou-se em conta a não uniformidade e não homogeneidade dos filmes poliméricos que recobrem o eletrodo de platina. Por este motivo,

neste trabalho foram calculadas as medidas de difusão, condutividade, resistividade e permissividade efetiva destes filmes poliméricos [41-43].

Tabela C.4 - Valores do ajuste dos gráficos das figuras C.20-28 para a  $R_{s(AC)}$ ,  $R_L$ ,  $C_g$  e  $C_L$  e dos valores das medidas  $D_{ef}$ ,  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_{ef}$ ,  $\sigma_{ef}$  e  $\rho_{ef}$  calculados a partir das fórmulas C.9,10 e 12.

Amostras	Eletrodo PANI.CSA	Eletrodo pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via química	Eletrodo pHEMA <sup>APS</sup> /PANI.CSA via eletroquímica
Resistência $R_{s(AC)}$ ( $\Omega$ )	0,38	2.193,00	1,97
Resistência $R_L$ ( $\Omega$ )	485,51	6.977,18	8,96
Capacitância $C_g$ (F)	$2,54 \cdot 10^{-6}$	$0,30 \cdot 10^{-6}$	$753,58 \cdot 10^{-6}$
Capacitância $C_L$ (F)	0,10	0,01	1,73
Coefficiente de difusão efetivo $D_{ef}$ ( $mm^2/s$ )	$1,35 \cdot 10^{-4} \pm 0,28 \cdot 10^{-4}$	$2,53 \cdot 10^{-4} \pm 0,46 \cdot 10^{-4}$	$8,60 \cdot 10^{-4} \pm 0,40 \cdot 10^{-4}$
Permissividade elétrica relativa $\epsilon_r$	$4,72 \cdot 10^5 \pm 0,01 \cdot 10^5$	$8,29 \cdot 10^4 \pm 0,06 \cdot 10^4$	$1,84 \cdot 10^8 \pm 0,01 \cdot 10^8$
Permissividade elétrica efetiva $\epsilon_{ef}$ (F/m)	$4,18 \cdot 10^{-6} \pm 0,18 \cdot 10^{-6}$	$7,34 \cdot 10^{-7} \pm 0,08 \cdot 10^{-7}$	$1,64 \cdot 10^{-3} \pm 0,10 \cdot 10^{-3}$
Condutividade elétrica efetiva $\sigma_{ef}$ ( $\Omega \cdot m$ ) <sup>-1</sup> ou (S/m)	$3,48 \cdot 10^{-3} \pm 0,09 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \cdot 10^{-4} \pm 0,10 \cdot 10^{-4}$	$0,52 \pm 0,07$
Resistividade elétrica efetiva $\rho_{ef}$ ( $\Omega \cdot m$ ) <sup>1</sup>	$2,87 \cdot 10^2 \pm 0,07 \cdot 10^2$	$2,60 \cdot 10^3 \pm 0,14 \cdot 10^3$	$1,92 \pm 0,12$

Pela observação dos resultados da tabela C.4 foram encontrados os valores do coeficiente de difusão efetivo  $D_{ef} = (1,35. 10^{-4} \pm 0,28. 10^{-4}) (mm^2/s)$  [14], valor da capacitância geométrica  $C_g = 2,54. 10^{-6}(F)$  [13], capacitância limite  $C_L = 0,10 (F)$  [28] e condutividade elétrica efetiva  $\sigma_{ef} = (3,48. 10^{-3} \pm 0,09. 10^{-3}) (\Omega.m)^{-1}$  [16] para o eletrodo contendo PANI dopada com CSA. Os valores foram muito próximos aos reportados na literatura, porém é importante levar em conta como foi a preparação do filme de PANI.CSA no eletrodo de platina. Os valores acima e especialmente o valor de condutividade elétrica depende de alguns fatores como: tipo, concentração e peso molecular do dopante, técnica de polimerização, temperatura e outros. De forma que estes fatores afetam o crescimento e a morfologia do filme e isto sem contar no uso de técnicas para uma formação controlada deste filme. Por isto, a condutividade elétrica do filme polimérico de PANI.CSA pode assumir não um valor específico mas uma faixa de valores ( $\approx 0,001$  a  $400 S/cm$ ) [16].

É possível ver que o eletrodo modificado pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica apresenta um alto valor de capacitância geométrica o que lhe garante a altas frequências um comportamento capacitivo considerável em relação aos outros dois eletrodos. Este mesmo eletrodo obteve o maior coeficiente de difusão possibilitando um maior movimento de íons e moléculas por sua matriz, o que lhe confere a função de um bioeletrodo promissor para liberação de fármacos. O fato do coeficiente de difusão do pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química ter sido bem menor do que a do eletrodo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica reafirma a conclusão feita neste estudo, de que a PANI se encontra na matriz polimérica para o primeiro eletrodo levando a um aumento na densidade polimérica da sua matriz e, portanto dificultando o movimento de íons e moléculas.

Tanto a permissividade elétrica efetiva quanto a condutividade elétrica efetiva estão relacionadas com o trânsito de cargas presentes na interface eletrodo/polímero e na interface eletrólito/polímero. Era de se esperar que o eletrodo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica possuísse o melhor resultado para ambas medidas pois a explicação se encontra no fato da PANI.CSA ser eletrodepositada tanto na superfície da matriz polimérica quanto na superfície do eletrodo, ou seja ocorre a movimentação de cargas nestas duas interfaces. A mesma explicação vale para os valores de baixa permissividade e condutividade efetiva do eletrodo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química visto que neste caso a PANI.CSA se encontra na matriz polimérica e não nas interfaces.

O pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica apresentou um valor alto para a capacitância limite  $C_L$ , ou seja, em regime de baixas frequências este eletrodo é capaz de armazenar um maior número de carga. Na região de baixa frequência, a difusão não homogênea nos locais menos acessíveis ou a corrente de fuga (fluxo de corrente através do dielétrico) pode governar a impedância [23]. Percebe-se também que a resistência em série  $R_s$  relacionada com a resistência da massa de solução teve o valor mais alto para o eletrodo contendo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química, este resultado sugere a alta densidade polimérica deste filme e reafirmando a polimerização da PANI.CSA na matriz do pHEMA<sup>APS</sup>.

Pela análise dos parâmetros acima conclui-se previamente que o eletrodo modificado contendo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via eletroquímica efetivamente responde com propriedades eletroquímicas excelentes para uma aplicação promissora em biossensores. Aliás, seus resultados elétricos foram mais promissores em relação à membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química.

### C.2.2. Determinação do peso molecular viscosimétrico médio do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup>

A determinação do peso molecular viscosimétrico médio  $M_v$  do pHEMA<sup>APS</sup> foi feito pelo método de viscosidade da solução. Para cada concentração de pHEMA<sup>APS</sup> diluído em DMF foram realizadas cinco medidas de tempo inclusive o tempo de escoamento do solvente. A média destes tempos foram calculadas e apresentadas na tabela C.5:

Tabela C.5 - Concentração e médias dos tempos para as soluções de pHEMA diluído em DMF.

Amostras	Concentração $c \pm \Delta c$ (g/dl)	Tempo $t \pm \Delta t$ (s)
Somente DMF	-	80,10 $\pm$ 0,01
1	0,4432 $\pm$ 0,0042	119,42 $\pm$ 0,03
2	0,4029 $\pm$ 0,0035	115,52 $\pm$ 0,03
3	0,3546 $\pm$ 0,0033	110,78 $\pm$ 0,01
4	0,3057 $\pm$ 0,0031	106,25 $\pm$ 0,05
5	0,2686 $\pm$ 0,0031	103,24 $\pm$ 0,02

Calculando as viscosidades relativa, específica e reduzida, obtemos:

Tabela C.6 – Viscosidades relativa, específica e reduzida para as amostras de pHEMA em DMF.

Amostras	$\eta_{rel}=t/t_0$	$\eta_{esp}=\eta_{rel}-1$	$\eta_{red}=\eta_{esp}/C$ (dl.g <sup>-1</sup> )
1	1,49 ± 0,01	0,49 ± 0,01	1,1076 ± 0,0330
2	1,44 ± 0,03	0,44 ± 0,03	1,0975 ± 0,0839
3	1,38 ± 0,03	0,38 ± 0,03	1,0801 ± 0,0946
4	1,33 ± 0,01	0,33 ± 0,01	1,0680 ± 0,0436
5	1,29 ± 0,02	0,29 ± 0,02	1,0753 ± 0,0869

Traçando-se o gráfico  $\eta_{red}$  versus  $C$  (figura C.31), obtemos a viscosidade intrínseca  $\eta_{int}$ , na interseção da curva com o eixo  $y$  da viscosidade, sendo igual a **1,00979**:

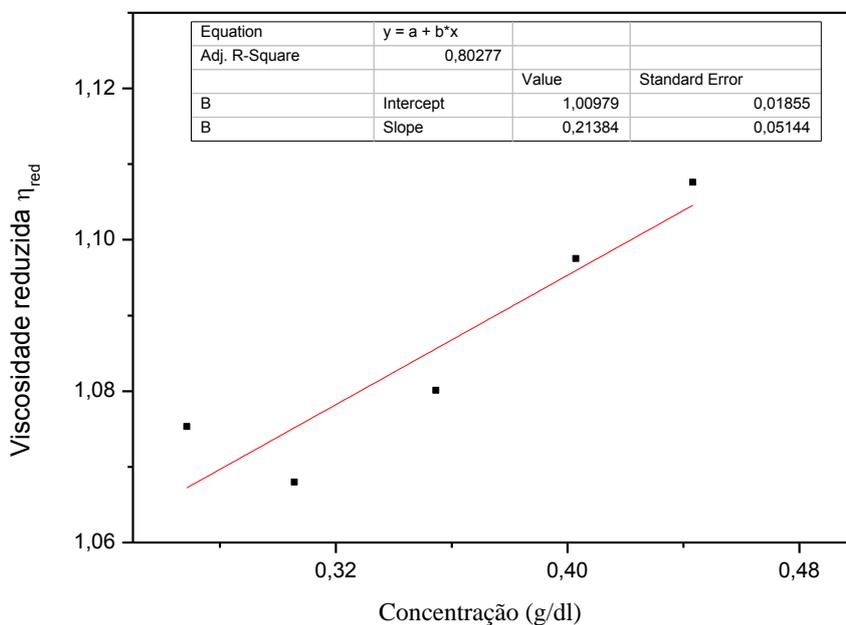


Figura C.31 - Viscosidade reduzida em função da concentração para o pHEMA<sup>APS</sup> em DMF.

Os valores das constantes  $K$  e  $\alpha$  da equação Mark-Houwink para o pHEMA<sup>APS</sup> em solução de DMF, a 30°C, segundo a mesma equação, encontra-se na tabela C.7.

Tabela C.7 - Valores do peso molecular viscosimétrico médio para o pHEMA<sup>APS</sup> em DMF, segundo valores das constantes encontradas na literatura.

<b>K (dl . g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>M<sub>v</sub> (g/mol)</b>	<b>Fonte</b>
10,6 x 10 <sup>-5</sup>	0,7	4,83 x 10 <sup>5</sup> ± 1,97. 10 <sup>2</sup>	(FORT, POLYZOIDIS, 1976)

O peso molecular viscosimétrico médio **M<sub>v</sub>** obtido experimentalmente foi de **(4,83 x 10<sup>5</sup> ± 1,97. 10<sup>2</sup>)g/mol** e muito se aproxima do valor do peso molecular ponderal médio **M<sub>w</sub>** **(4,68 x 10<sup>5</sup> g/mol)** para o pHEMA à temperatura de 30°C, visto na literatura [44].

### **C.2.3. Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As análises espectroscópicas foram feitas no espectrômetro FTIR Spectrum 100 (Perkin Elmer), na faixa de operação de 650 a 4000 cm<sup>-1</sup>, usando um acessório de refletância total atenuada (ATR). As amostras foram maceradas em almofariz de ágata para obtenção de pós para análise.

A figura C.32 mostra o espectro infravermelho do pHEMA<sup>APS</sup> comparativamente ao espectro do monômero HEMA. Podemos observar que a banda de vibração de estiramento da ligação vinílica em 1650 cm<sup>-1</sup> (C=C) está completamente ausente no polímero, confirmando que o monômero foi polimerizado pela técnica utilizada (polimerização radicalar eletroiniciada). E mais, o polímero revelou as frequências de absorção a 3389 cm<sup>-1</sup> (O-H estiramento), 2930 cm<sup>-1</sup> (C-H estiramento), 1712 cm<sup>-1</sup> (C=O estiramento), 1167 cm<sup>-1</sup> (C-O estiramento do grupo álcool), 1077 cm<sup>-1</sup> (C-O estiramento do grupo éster) [45,46].

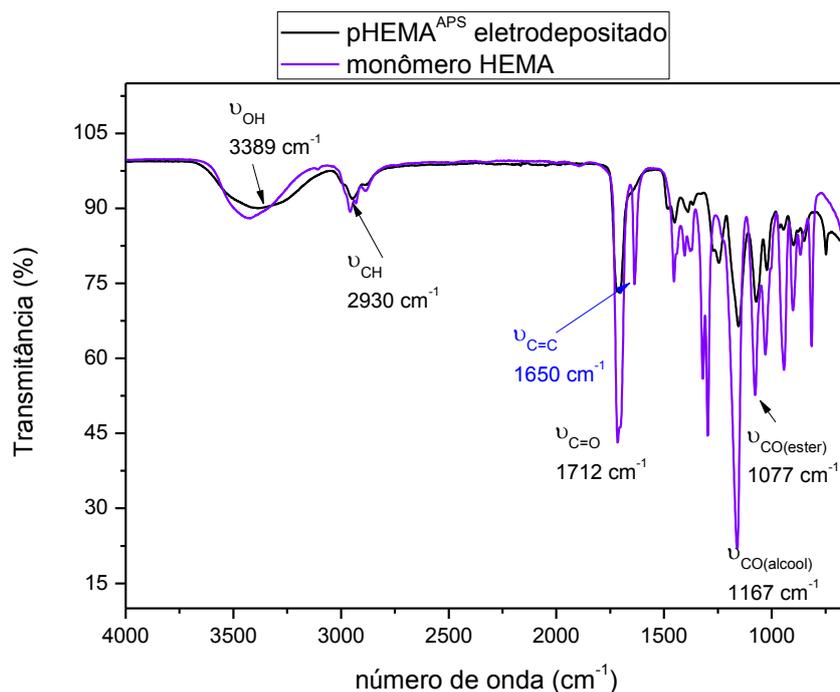


Figura C.32 - Espectro FTIR-ATR comparativo do polímero obtido por polimerização radicalar eletroiniciada pHEMA<sup>APS</sup> e o monômero HEMA na faixa de operação de 650 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

O espectro infravermelho da membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química (figura C.33-34) mostra as bandas de absorção características do pHEMA<sup>APS</sup>, detalhada na figura C.34. Todas as bandas de absorção encontradas no polímero puro pHEMA<sup>APS</sup> (3389, 2930, 1712, 1167 e 1077 cm<sup>-1</sup>) sofrem um pequeno deslocamento, isto é, foram para 3378, 2954, 1717, 1156 e 1067 cm<sup>-1</sup>, respectivamente no pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA. A mudança das bandas de absorção é um sinal de formação de ligações de hidrogênio da PANI e pHEMA<sup>APS</sup> puro [46].

Na faixa de 2000 a 650 cm<sup>-1</sup> (figura C.34), o espectro infravermelho da membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química mostra duas bandas características da polianilina, as bandas de absorção em 1606 cm<sup>-1</sup> e 1567 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas correspondem às vibrações de estiramento  $\nu_{C=C}$  do anel, quinóide e benzóide, respectivamente e indica a integração bem sucedida da PANI dentro da rede do hidrogel pHEMA [27,46].

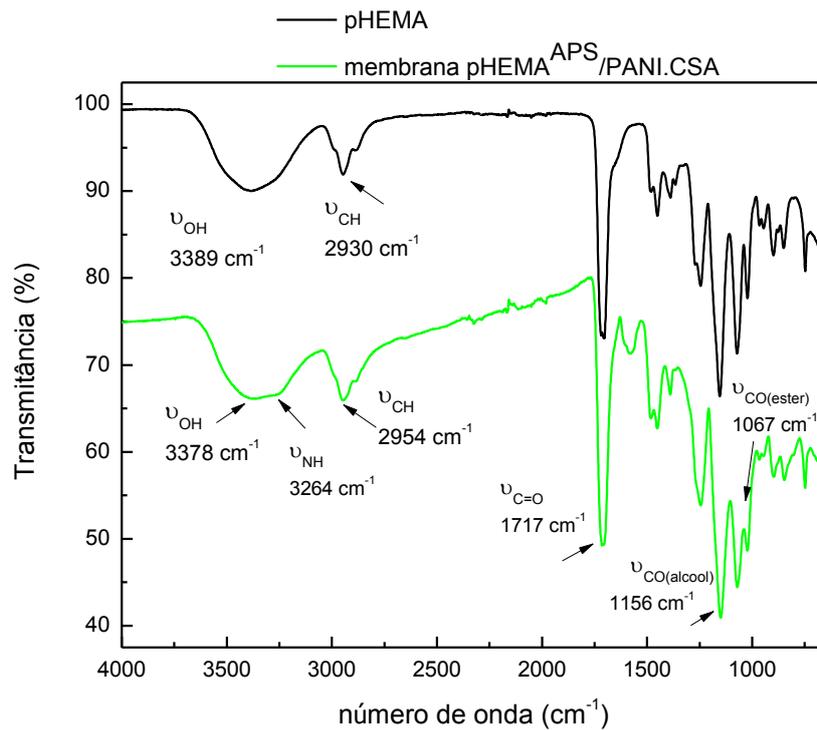


Figura C.33 - Espectro infravermelho do polímero pHEMA<sup>APS</sup> e da membrana de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA no intervalo de 4000-750 cm<sup>-1</sup>.

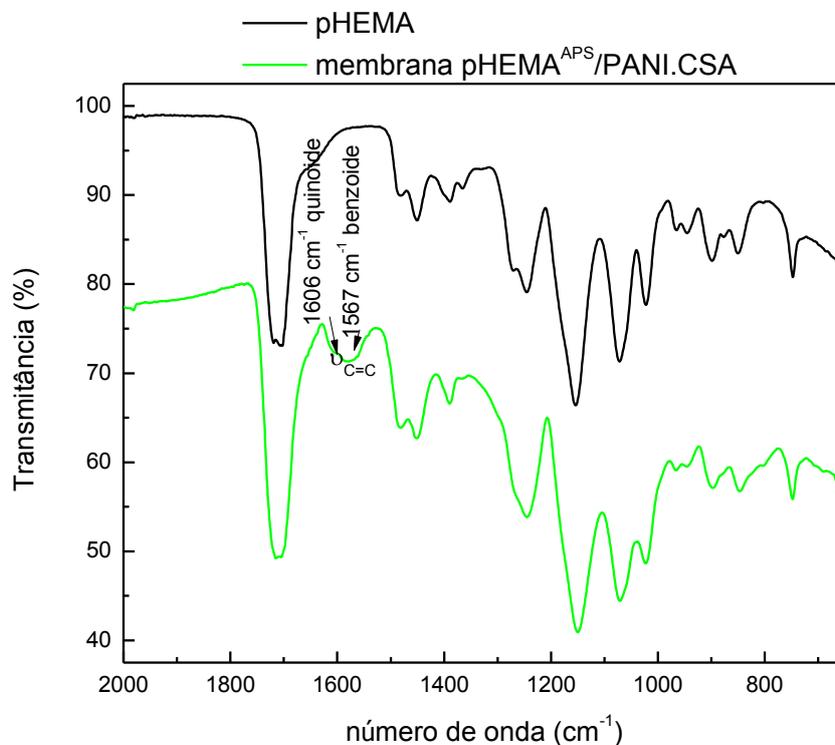


Figura C.34 - Espectro infravermelho do pHEMA<sup>APS</sup> e da membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA entre 2000-550 cm<sup>-1</sup>.

#### C.2.4. Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível (UV-vis)

Soluções de pHEMA<sup>APS</sup>, PANI.CSA e da membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química diluídas em DMF foram analisadas por espectroscopia na região ultravioleta visível (UV-Vis) no espectrofotômetro Varian Cary 100.

A figura C.35 mostra o espectro de absorção UV-Vis das amostras em solução de DMF. A PANI.CSA mostra uma banda a 317 nm relativa à transição eletrônica na estrutura benzóide  $\pi-\pi^*$  [48,49] e uma banda a 611 nm atribuída à transição eletrônica  $n-\pi^*$  (chamada de banda polarônica) [50] no anel quinoide. Segundo literatura [47], a presença de três bandas no espectro UV-vis da PANI está associado à forma totalmente oxidada, base-pernigranilina. O autor relata picos em 283, 327 e 530 nm que estão relativamente próximos dos relatados no trabalho levando em conta que os espectros do autor foram obtidos em DMP e não em DMF [51].

A membrana pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química exibe 3 bandas de absorção, duas em torno de 295 nm e 360 nm, relativas à transição eletrônica  $\pi-\pi^*$  e uma banda em torno de 556 nm, atribuída à transição eletrônica  $n-\pi^*$  (banda polarônica). A banda polarônica mostra um deslocamento hipsocrômico, de 611 nm a 556 nm, respeito à PANI.CSA. Este deslocamento sugere que existe uma interação entre o pHEMA<sup>APS</sup> e a PANI.CSA na rede interpenetrante formada entre ambos polímeros, . A interação estabiliza o estado fundamental, aumentando a energia de transição e diminuindo o comprimento de onda da transição, observando-se, portanto o deslocamento hipsocrômico da banda polarônica [23].

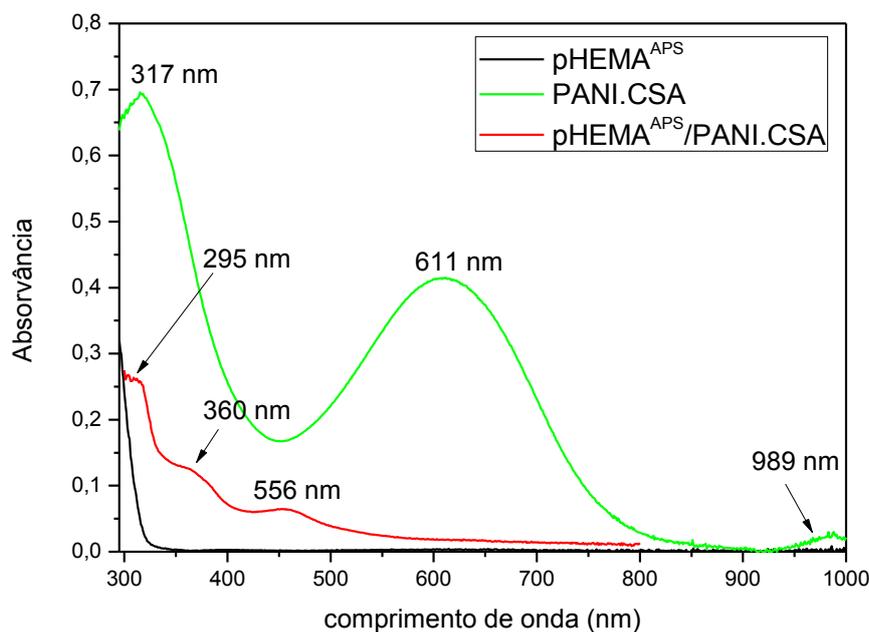
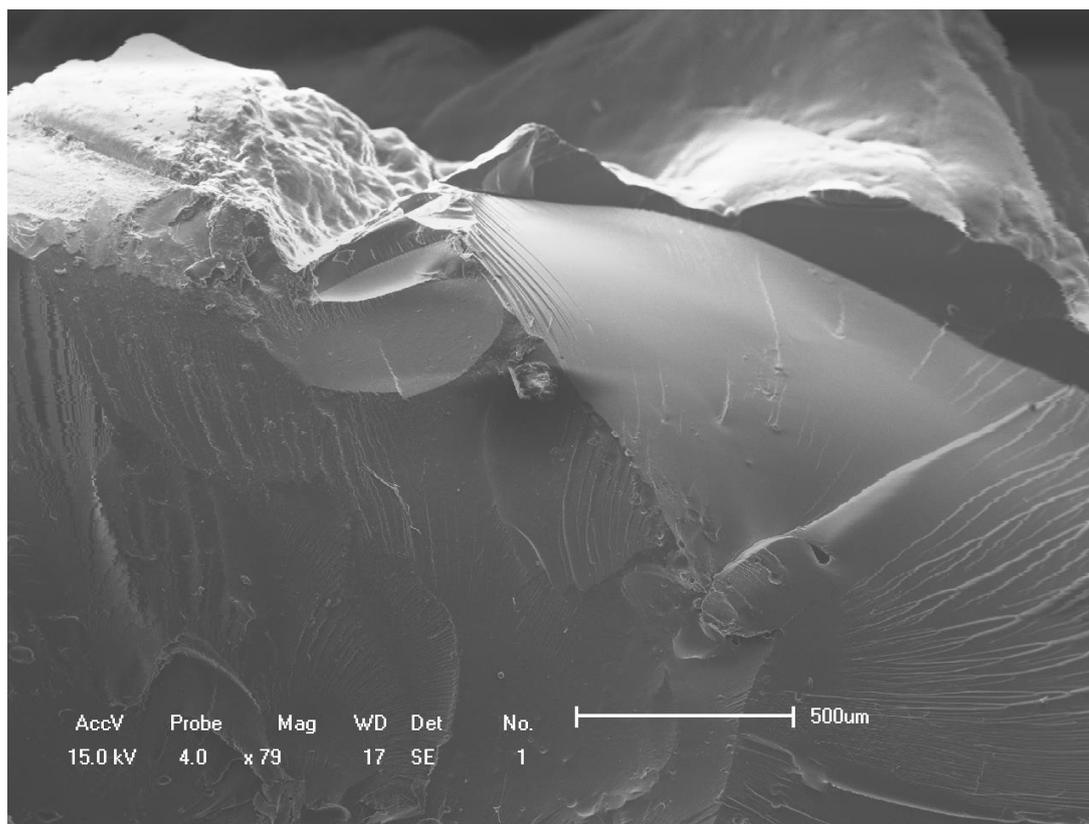


Figura C.35 - Espectro UV-Vis do pHEMA<sup>APS</sup>, pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA e da PANI.CSA.

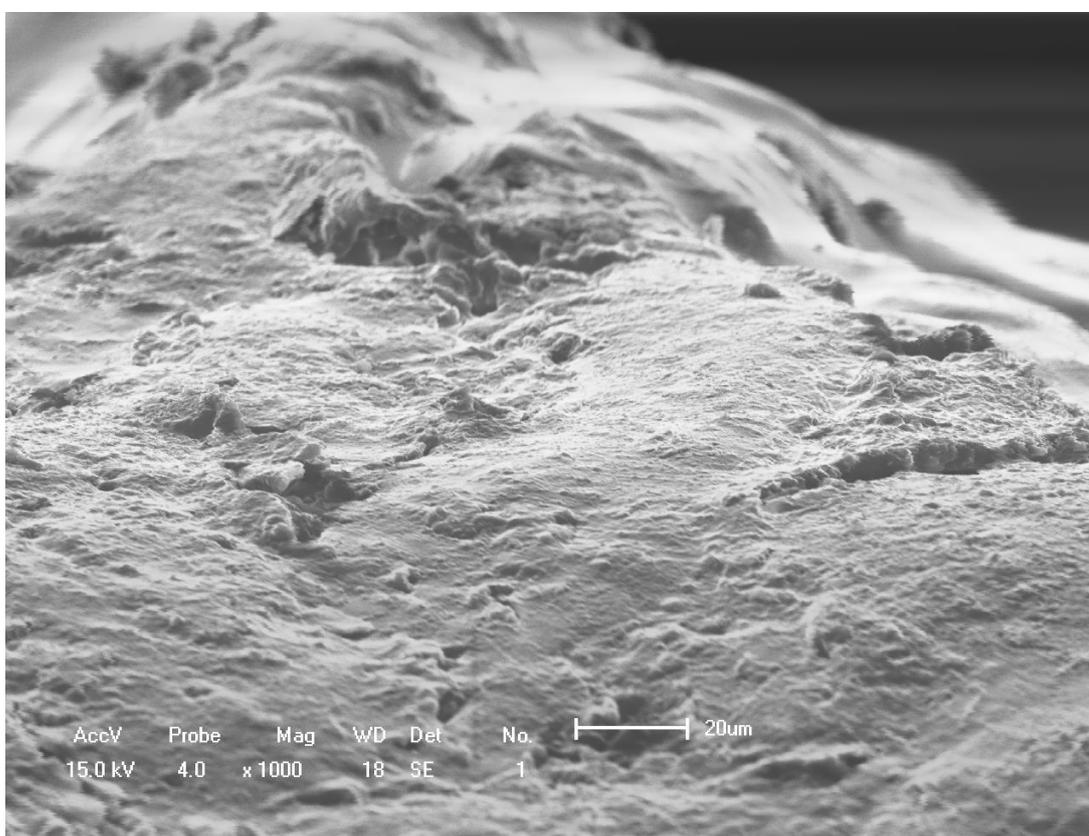
### C.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A estrutura do pHEMA<sup>APS</sup> e da membrana de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura no microscópio eletrônico Superscan SSX – 550 SEM – EDX da Shimadzu Corporation.

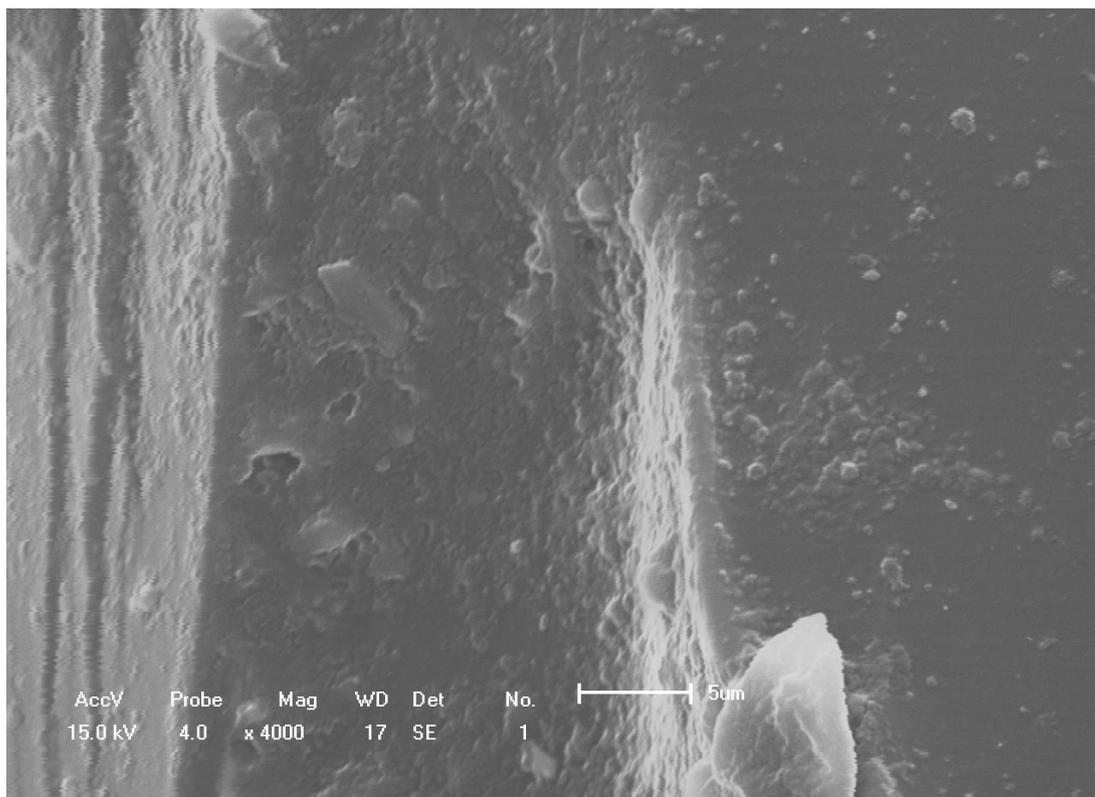
As figuras C.36 - (A, B e C) referem-se ao hidrogel puro de pHEMA<sup>APS</sup> não intumescido, o qual exibe na sua morfologia para as diversas magnitude vários tipos de estruturas, uma mais uniforme, lisa e compacta (fig.C.36(A)), outra exibindo certas ranhuras, sulcos ou mesmo entalhes na superfície (fig.C.36(B)) e uma região totalmente irregular, porosa e com a presença de pequenas fissuras (fig.C36(C)) [27,9].



(A)



(B)

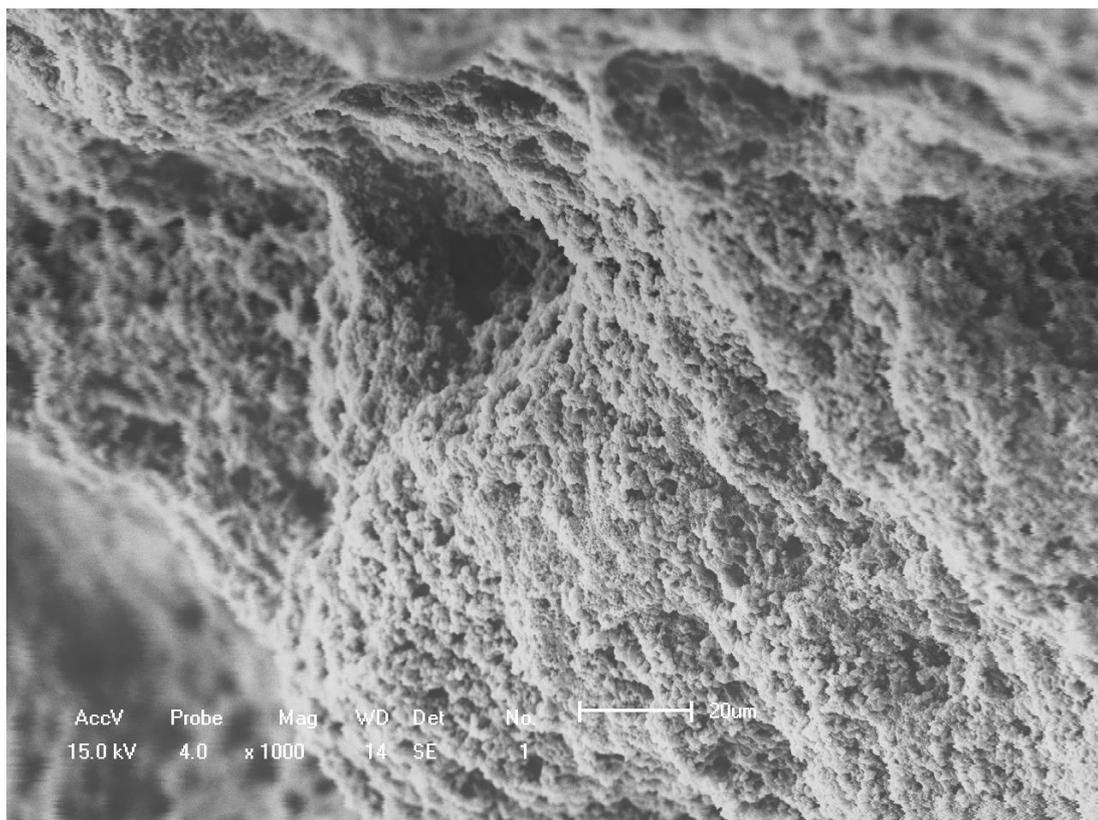


(C)

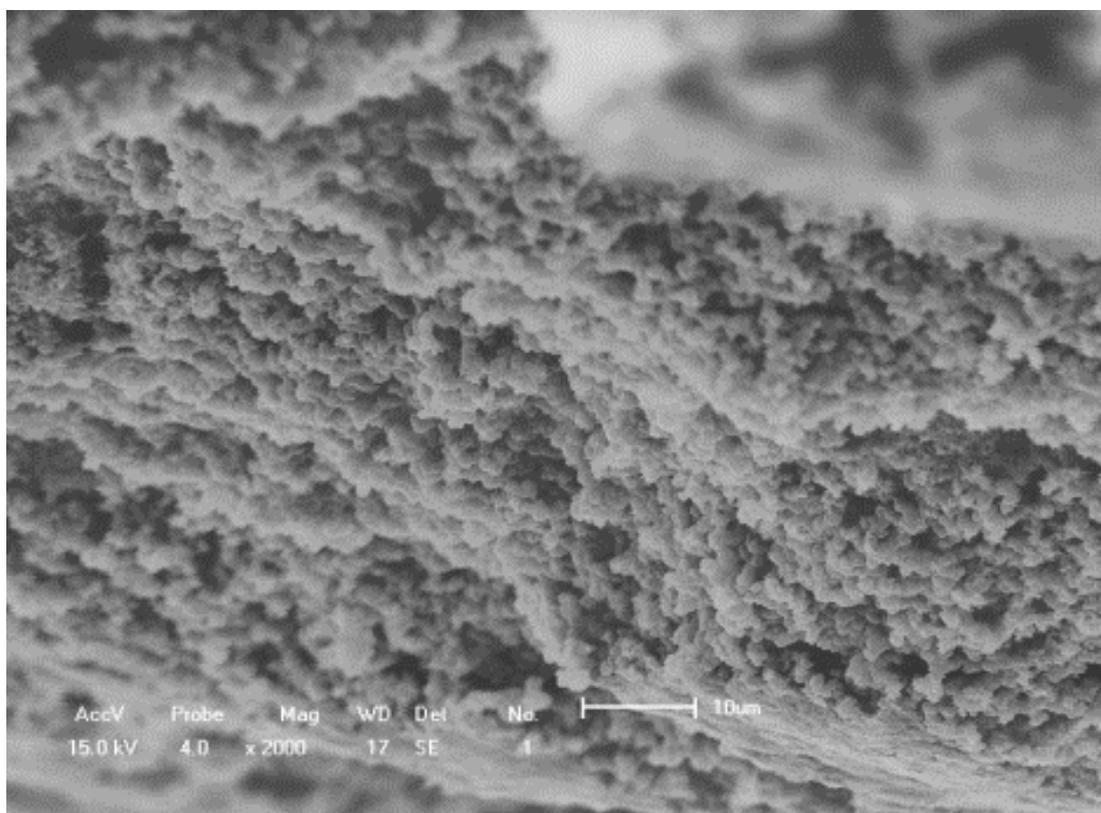
Figura C.36 - Micrografias do hidrogel puro pHEMA<sup>APS</sup> a diferentes magnitudes (A: 79x), (B: 1000x) e (C: 4000x).

Para a morfologia da membrana de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química (vide figura C.37- (A, B, C)) não intumescida se observa uma superfície altamente porosa e interconectada típica de estruturas poliméricas reticuladas e mais, observa-se uma morfologia globular. A morfologia globular ou também chamada de granular é a estrutura mais comum da PANI e é obtida a partir da polimerização em condições fortemente ácidas (a pH < 2,5) e a altas concentrações de anilina. A formação de grânulos assume uma agregação aleatória de núcleos, de forma que a formação do primeiro grânulo se dá de forma homogênea e depois a cadeia polimérica se dá por forma heterogênea [46,52-56].

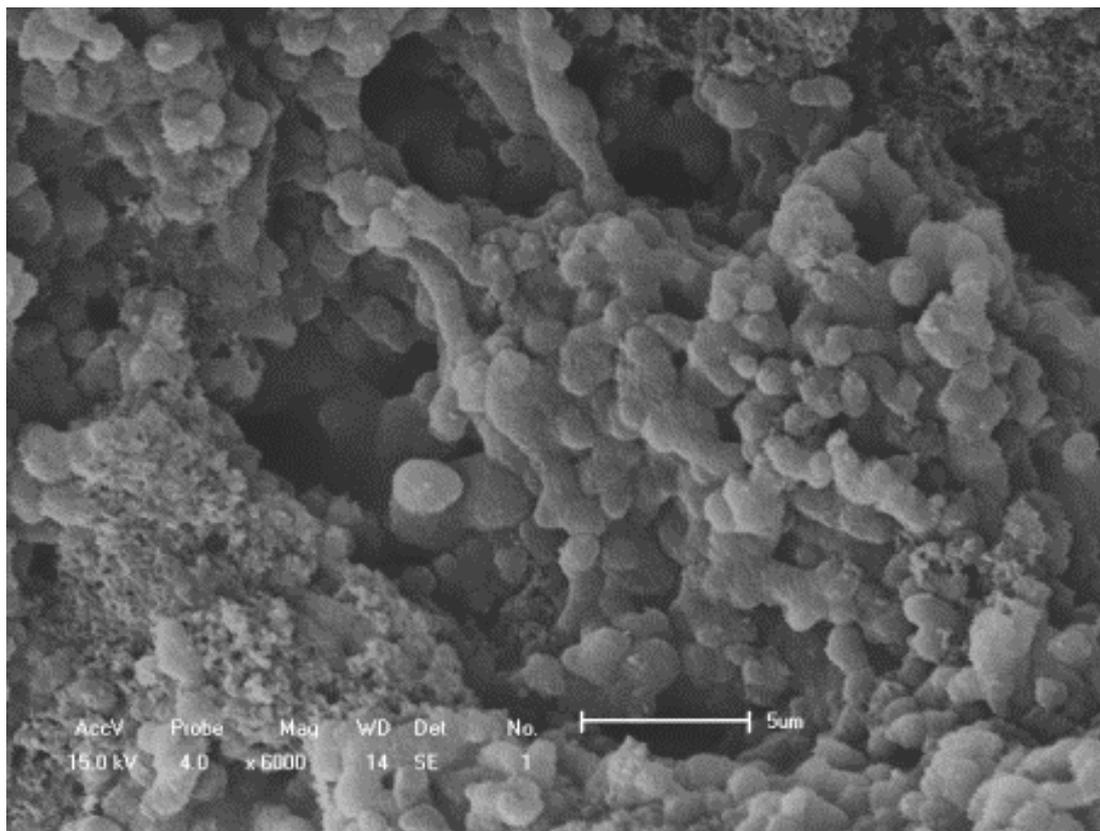
Pelas micrografias (vide figura C.37 – (A, B, C)) é possível também perceber uma rede bem interconectada e uma boa interação física da PANI na matriz do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup>. Essa estrutura de elevada rugosidade e porosidade poderá permitir o alojamento de fármacos. Provavelmente é nesta superfície altamente porosa que ocorre a transferência de elétrons entre a espécie eletroativa presente na solução e o eletrodo modificado [52,56].



(A)



(B)



(C)

Figura C.37 - Micrografias da membrana de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química a diferentes magnitudes (A: 1000x), (B: 2000x) e (C: 6000x).

### C.2.6. Análise de intumescimento

Para a análise de intumescimento e determinação do tipo de transporte e do coeficiente de difusão para o hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> foi preparada duas amostras **1** e **2** deste hidrogel polimerizadas num fio de cobre em solução de persulfato de amônio, ou seja, fez-se uma duplicata da amostra. Uma vez produzidos, os hidrogéis tiveram seu grau de intumescimento avaliado por meio da equação C.13,

$$W = \frac{(m_i - m_s)}{m_s} \cdot 100 \quad (\text{Eq. C.13})$$

O grau de intumescimento indica a capacidade de absorção de um hidrogel em solução. Neste caso, a solução utilizada foi uma solução contendo 0,6 mol.L<sup>-1</sup> de anilina e 0,9 mol.L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico. Nas figuras C.38-39 observou-se que o hidrogel apresentou baixo grau de intumescimento chegando próximo a **125%** (para amostra **1**) e **115%** (para amostra **2**) em comparação com outros hidrogéis [57] que chegam a ter um grau de intumescimento de

aproximadamente **800%**, por exemplo. Isso quer dizer que as duas amostras estudadas (duplicatas) absorveram uma quantidade de solução equivalente a quase uma vez o valor de sua massa inicial aproximadamente.

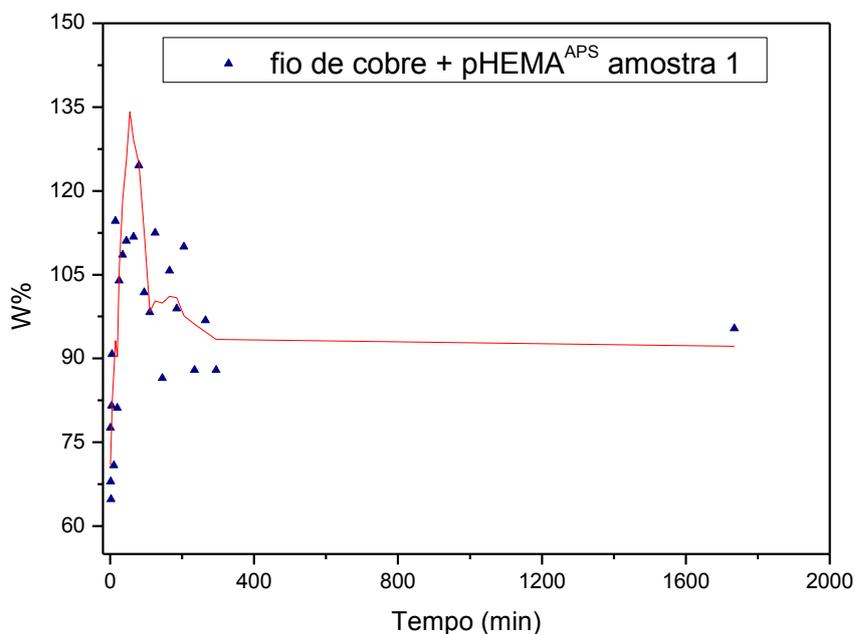


Figura C.38 – Grau de intumescimento do pHEMA<sup>APS</sup> em solução de 0,6 mol.L<sup>-1</sup> e ácido sulfúrico de 0,9 mol.L<sup>-1</sup> versus tempo (min) à 25°C, amostra 1.

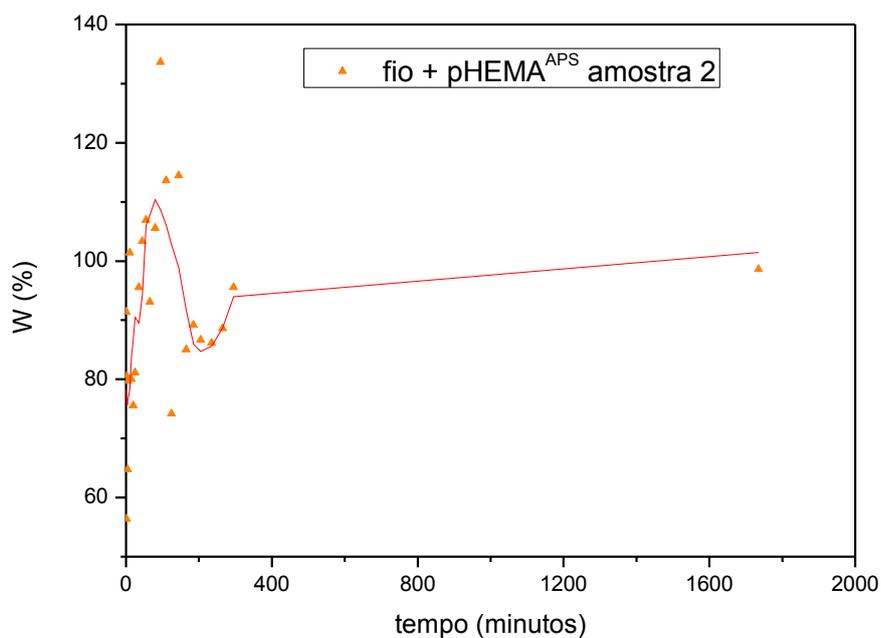


Figura C.39 – Grau de intumescimento do pHEMA<sup>APS</sup> em solução de 0,6 mol.L<sup>-1</sup> e ácido sulfúrico de 0,9 mol.L<sup>-1</sup> versus tempo (min) à 25°C amostra 2.

Das duas amostras estudadas, a amostra **1** (figura C.38) apresentou um intumescimento um pouco mais eficiente do que a amostra **2** (figura C.39). Outro fato importante a constatar é que nos primeiros 80 minutos aproximadamente, ambas as amostras **1** e **2** atingem um pico de absorção da solução, logo depois sofrem uma queda neste eficiência de absorção e por fim estabilizam ou se saturam não absorvendo maiores quantidades de solução.

Na verdade este comportamento do pHEMA<sup>APS</sup> já é bem conhecido na literatura [58-60] pois ao se estudar a cinética de intumescimento de alguns hidrogéis como pHEMA e pHEMA-co-N-vinil-2-pirrolidona, alguns pesquisadores observaram um comportamento anômalo para estes hidrogéis. O fenômeno consiste, como se mostra nas figuras C.38-39, num sobreinchamento inicial seguido de uma diminuição do mesmo até alcançar o inchamento (intumescimento) de equilíbrio do hidrogel. Este efeito de sobreinchamento é conhecido como *Overshooting Effect* [61-66]. Posteriormente, o fenômeno foi detectado em outros hidrogéis, como por exemplo, o poli(cloro de [2 (acriloiloxi)etil] trimetilamonio-co-ácido acrílico), poli(N-isopropilacrilamida-co-ácido metacrílico), e muitos outros.

Os valores expressos de  $M_t$  referem-se às determinações (em duplicata) de massa adquirida, partindo de duas amostras **1** e **2**, com respectivas massas iniciais de  $m_1=(0,0281 \pm 0,0001)\text{g}$  e  $m_2=(0,0360 \pm 0,0001)\text{g}$  polimerizadas no fio de cobre. Na tabela C.8 estão resumidamente os ganhos de massa de acordo com o tempo para cada amostra.

Tabela C.8 - Avaliação do intumescimento das amostras 1 e 2 (fio de cobre + pHEMA<sup>APS</sup>).

Tempo $t \pm \Delta t$ (s)	$M_t \pm \Delta M$ (g) (amostra 1)	$M_t \pm \Delta M$ (g) (amostra 2)	% ganho de massa (amostra 1)	% ganho de massa (amostra 2)
300,00 $\pm$ 0,01	0,0536 $\pm$ 0,0001	0,0647 $\pm$ 0,0001	91	79
2.100,00 $\pm$ 0,01	0,0586 $\pm$ 0,0001	0,0704 $\pm$ 0,0001	108	95
4.800,00 $\pm$ 0,01	0,0631 $\pm$ 0,0001	0,0740 $\pm$ 0,0001	124	105
8.700,00 $\pm$ 0,01	0,0524 $\pm$ 0,0001	0,0772 $\pm$ 0,0001	86	114
14.100,00 $\pm$ 0,01	0,0528 $\pm$ 0,0001	0,0670 $\pm$ 0,0001	88	86
100.500,00 $\pm$ 0,01	0,0549 $\pm$ 0,0001	0,0715 $\pm$ 0,0001	95	98

### C.2.7. Determinação do Tipo de Transporte e Coeficiente de Difusão para o hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> em solução

O tipo de transporte foi determinado para duas amostras **1** e **2** de hidrogel de pHEMA<sup>APS</sup> polimerizada em um fio de cobre mergulhado em solução de 0,6 mol.L<sup>-1</sup> de anilina e 0,9 mol.L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, por meio da Equação C.14, obtendo-se o coeficiente angular das retas presentes nas figuras C.42-43. Os valores do coeficiente difusional **n** e do valor do coeficiente de difusão **D** foram determinados para uma amostra cilíndrica da rede semi-interpenetrante de pHEMA<sup>APS</sup> a temperatura de 25°C. Os valores encontrados para **n** estão dispostos na tabela C.9

$$\ln\left(\frac{m_t}{m_\infty}\right) = \ln k + n \ln t \quad (\text{Eq. C.14})$$

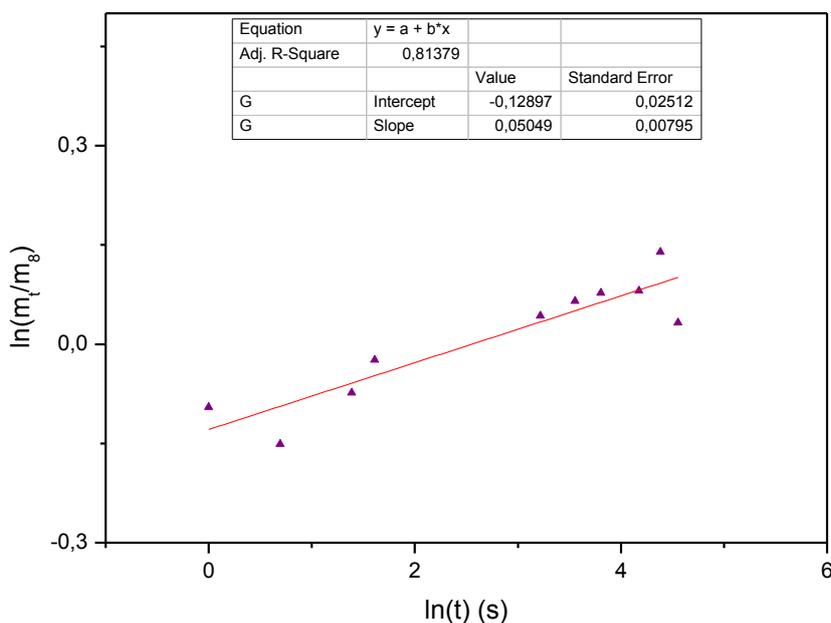


Figura C.40 - Gráfico utilizado na determinação do coeficiente **n** para o hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> amostra **1**.

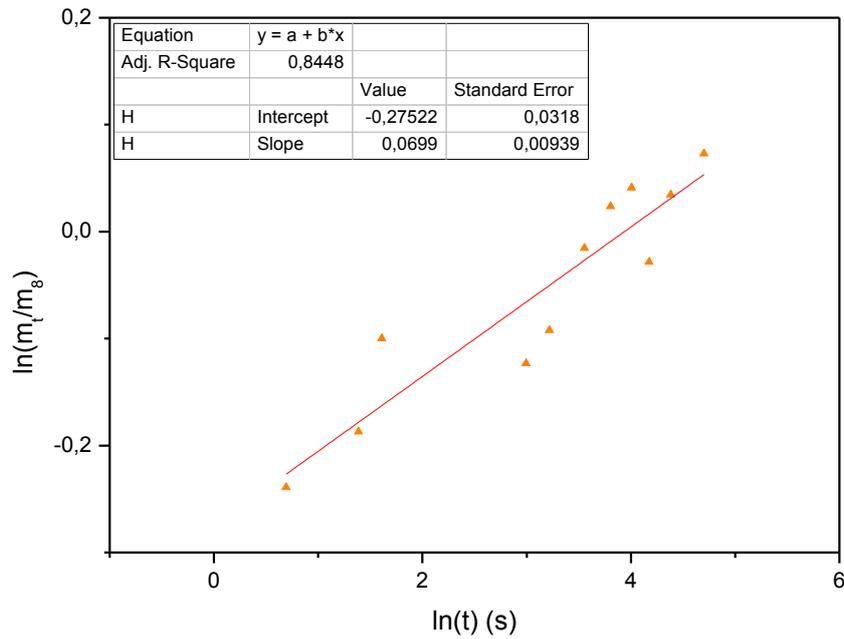


Figura C.41 - Gráfico utilizado na determinação do coeficiente  $\underline{n}$  para o hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> amostra 2.

Já o coeficiente de difusão  $\mathbf{D}$  foi determinado utilizando a equação C.15 e as figuras C.42-43, os valores encontrados também se encontram na tabela C.9.

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi L^2}} \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Eq. C.15})$$

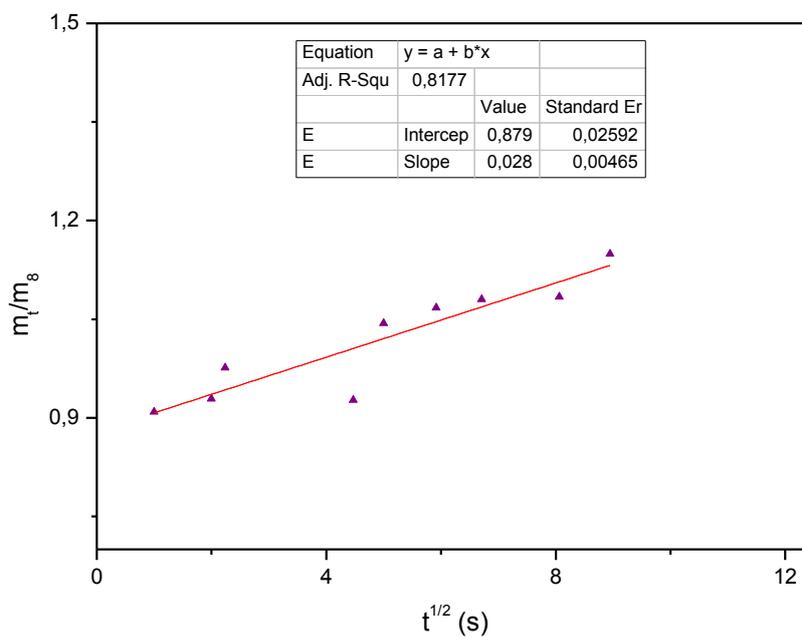


Figura C.42 - Gráfico utilizado no cálculo do coeficiente de difusão para o pHEMA<sup>APS</sup> amostra 1.

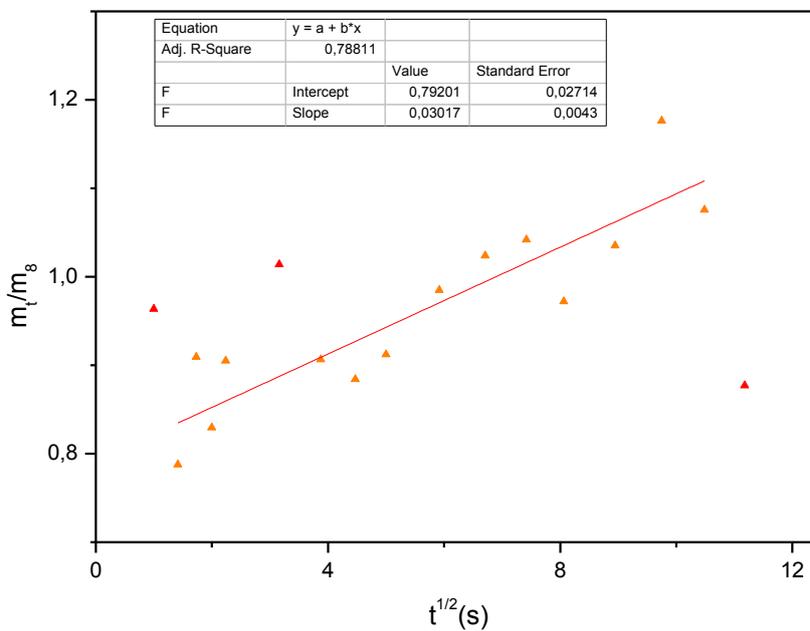


Figura C.43 - Gráfico utilizado no cálculo do coeficiente de difusão para o pHEMA<sup>APS</sup> amostra 2.

Nas figuras C.42-43 podemos observar que pela inclinação das retas o coeficiente  $n = 0,6$  para amostra **1** e o coeficiente  $n = 0,8$  para amostra **2**, o processo é dito anômalo ou não Fickiano, ou seja, a taxa de difusão é comparável à taxa de relaxação das cadeias poliméricas. Isto demonstra que no processo de intumescimento das amostras a relaxação das cadeias na rede polimérica entrecruzada é tão significativa quanto o processo difusional. Lembrando-se da literatura que:

1. Caso I ou Fickiano: quando a  $T_{dif}$  (taxa de difusão) é mais lenta que a  $T_{relax}$  (taxa de relaxação), ocorre para  $n = 0,5$ .
2. Caso II: quando a  $T_{dif}$  é mais rápida que a  $T_{relax}$ , dessa forma o transporte é fortemente dependente da cinética de intumescimento, ocorre para  $n = 1,0$ .
3. Anômalo ou não-Fickiano: quando a  $T_{dif}$  é comparável a  $T_{relax}$ , variando entre 0,5 e 1,0.
4. Menos Fickiano: quando a  $T_{dif}$  é “muito mais” lenta que a  $T_{relax}$ , se comparado com o processo Fickiano, nesse caso sendo encontram-se valores de  $n$  abaixo de 0,5.

Tabela C.9 – Valores de  $n$  e  $D$  para uma amostra cilíndrica de hidrogel de pHEMA.

amostras	$n$	$D$ ( $m^2/s$ ) x $10^{-7}$
<b>1</b>	0,6	$5,15 \pm 0,03$
<b>2</b>	0,8	$4,32 \pm 0,01$

### C.2.8. Estudo da cinética química de polimerização do hidrogel pHEMA<sup>APS</sup>

A cinética química trata das velocidades das reações químicas e como elas são influenciadas pela maneira como os reagentes são transformados em produtos. Algumas reações ocorrem em cerca de poucos segundos enquanto outras demoram dias ou anos.

Nas reações orgânicas são formados produtos de estabilidade intermediária, e o produto mais estável pode jamais ser encontrado no reator, devido à baixa velocidade de formação. Há muitos fatores que podem influenciar as velocidades das reações químicas, dentre eles podem ser a temperatura e a concentração dos reagentes.

O estudo da cinética da polimerização eletroiniciada do pHEMA<sup>APS</sup> foi realizado através da técnica de cronopotenciometria a uma corrente constante de 60 mA e em uma solução de  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  de monômero HEMA e  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  de eletrólito suporte persulfato de amônio. A conversão do polímero foi estudada no tempo de 10, 15, 20 e 30 minutos,

determinando-se gravimetricamente<sup>24</sup> a massa de polímero obtido a cada tempo específico. A polimerização eletroiniciada foi estudada nas temperaturas de 9, 18, 23 e 30°C, utilizando um banho-maria com temperatura controlada.

A polimerização do pHEMA<sup>APS</sup> é rápida, o polímero com aspecto de uma massa branca é formado no eletrodo de prata e difundido para a solução. Os radicais livres são gerados no eletrodo de prata na eletrólise do persulfato de amônio.

Nas tabelas C.10(a)-(d) abaixo estão os graus de polimerização do pHEMA<sup>APS</sup> obtidos para cada temperatura e tempo correspondentes:

Tabela C.10(a) - Polimerização do pHEMA<sup>APS</sup> à temperatura de 9° C.

Tempo (min)	M ± ΔM (g)	M <sub>t</sub> ± ΔM <sub>t</sub> (g)	Conversão %
10	0,4900 ± 0,0001	0,0465 ± 0,0001	91,3
15	0,5030 ± 0,0001	0,0335 ± 0,0001	93,7
20	0,5226 ± 0,0001	0,0139 ± 0,0001	97,4
30	0,5335 ± 0,0001	0,0030 ± 0,0001	99,4

Tabela C.10(b) - Polimerização do pHEMA<sup>APS</sup> à temperatura 18° C.

Tempo (min)	M ± ΔM (g)	M <sub>t</sub> ± ΔM <sub>t</sub> (g)	Conversão %
10	0,4108 ± 0,0001	0,1257 ± 0,0001	77,5
15	0,4619 ± 0,0001	0,0746 ± 0,0001	86,1
20	0,5027 ± 0,0001	0,0338 ± 0,0001	93,7
30	0,5346 ± 0,0001	0,0019 ± 0,0001	99,6

Tabela C.10(c) - Polimerização do pHEMA<sup>APS</sup> à temperatura 23° C

Tempo (min)	M ± ΔM (g)	M <sub>t</sub> ± ΔM <sub>t</sub> (g)	Conversão %
10	0,4637 ± 0,0001	0,0728 ± 0,0001	86,4
15	0,5142 ± 0,0001	0,0223 ± 0,0001	95,8
20	0,5240 ± 0,0001	0,0125 ± 0,0001	97,6
30	0,5282 ± 0,0001	0,0083 ± 0,0001	98,4

Tabela C.10(d) - Polimerização do pHEMA<sup>APS</sup> à temperatura 30° C

Tempo (min)	M ± ΔM (g)	M <sub>t</sub> ± ΔM <sub>t</sub> (g)	Conversão %
10	0,5020 ± 0,0001	0,0345 ± 0,0001	93,5
15	0,5262 ± 0,0001	0,0103 ± 0,0001	98,1
20	0,5271 ± 0,0001	0,0094 ± 0,0001	98,2
30	0,5288 ± 0,0001	0,0077 ± 0,0001	98,5

Nas tabelas C.10(a)-(d) pode-se verificar que **M** são os valores de massa medidos em balança após cada tempo específico dados em gramas de pHEMA<sup>APS</sup> formados na polimerização, e **M<sub>t</sub>** são os valores de massa de HEMA não reagidos no tempo t, calculados a partir da massa de monômero HEMA inicial menos a massa de pHEMA<sup>APS</sup> formado na polimerização a cada tempo.

<sup>24</sup> Método analítico quantitativo cujo processo envolve a separação e pesagem de um composto ou elemento na forma mais pura possível.

A massa de monômero HEMA utilizado para cada polimerização foi calculado através da densidade deste monômero:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{Eq. C.16})$$

onde a densidade do HEMA é dado  $\rho = (1,0730 \pm 0,0001) \text{ g/cm}^3$  e seu volume  $v = (0,50 \pm 0,05) \text{ mL}$ . A massa total do HEMA no início da polimerização é  $m = (0,5365 \pm 0,0001) \text{ g}$ . Para determinar a conversão da polimerização (%) utilizou-se da seguinte expressão:

$$\frac{M_{pHEMA}}{M_{HEMA}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. C.17})$$

As figuras C.46-49(a) mostram a conversão no tempo de HEMA à uma corrente constante de **60 mA**. Pode-se observar que a conversão aumenta no tempo e, isto para todas as temperaturas estudadas. Os dados das figuras C.46-49(b) são tratados como uma equação cinética de primeira ordem respeito ao monômero (Eq.C.18) [67].

$$\ln \left[ \frac{M_o}{M_t} \right] = k_p [I]t \quad (\text{Eq. C.18})$$

Onde  $M_o$  é a massa inicial em gramas do monômero e  $M_t$  é a massa em gramas do monômero não reagido em cada tempo respectivo,  $I$  é a intensidade da corrente e  $k_p$  [em  $\text{s}^{-1}$ ] a constante de velocidade geral da polimerização.

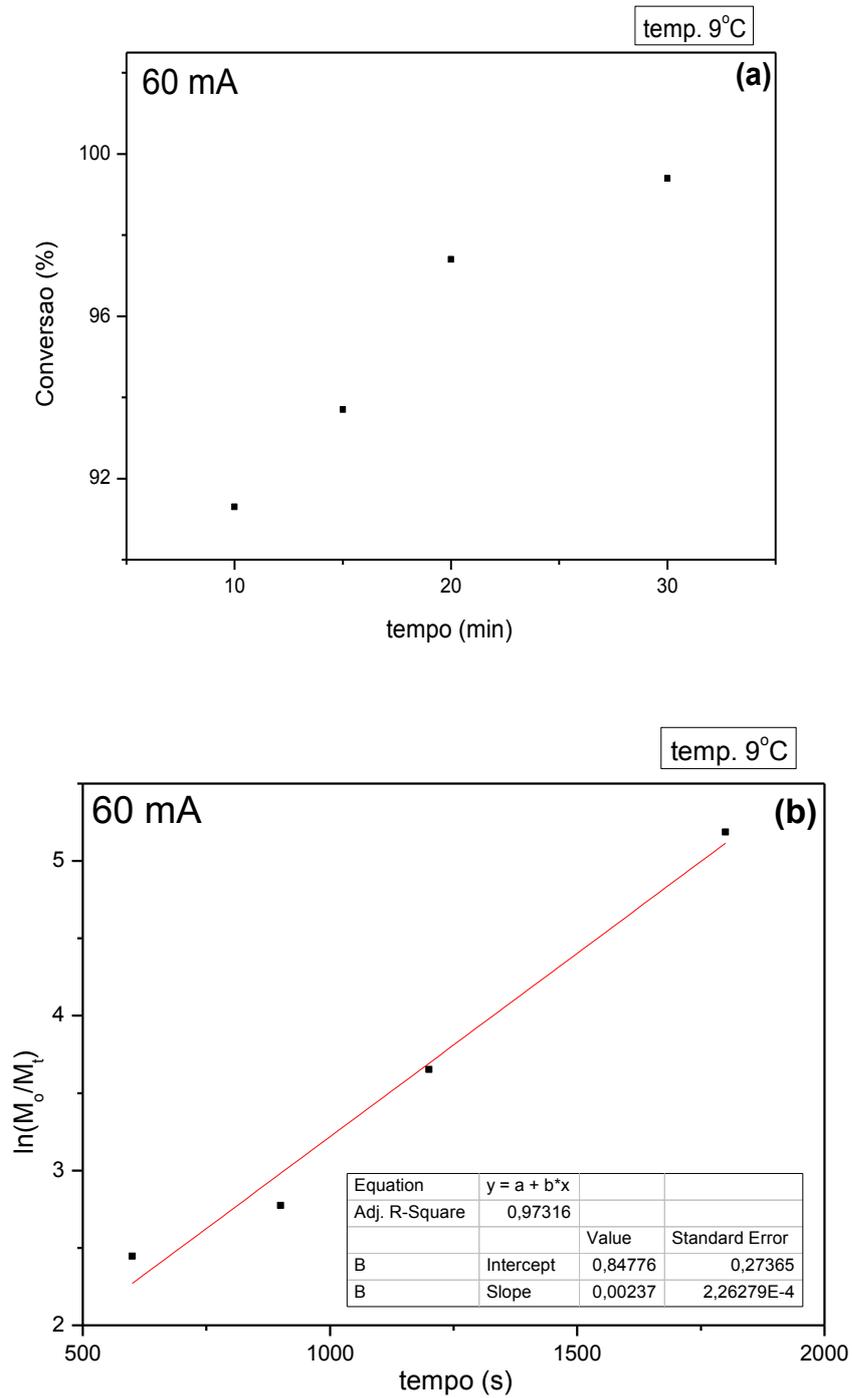


Figura C.44 - (a) Conversão no tempo a 60 mA. (b) Ajuste dos dados a uma cinética de primeira ordem para a temperatura ambiente de  $(9,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .

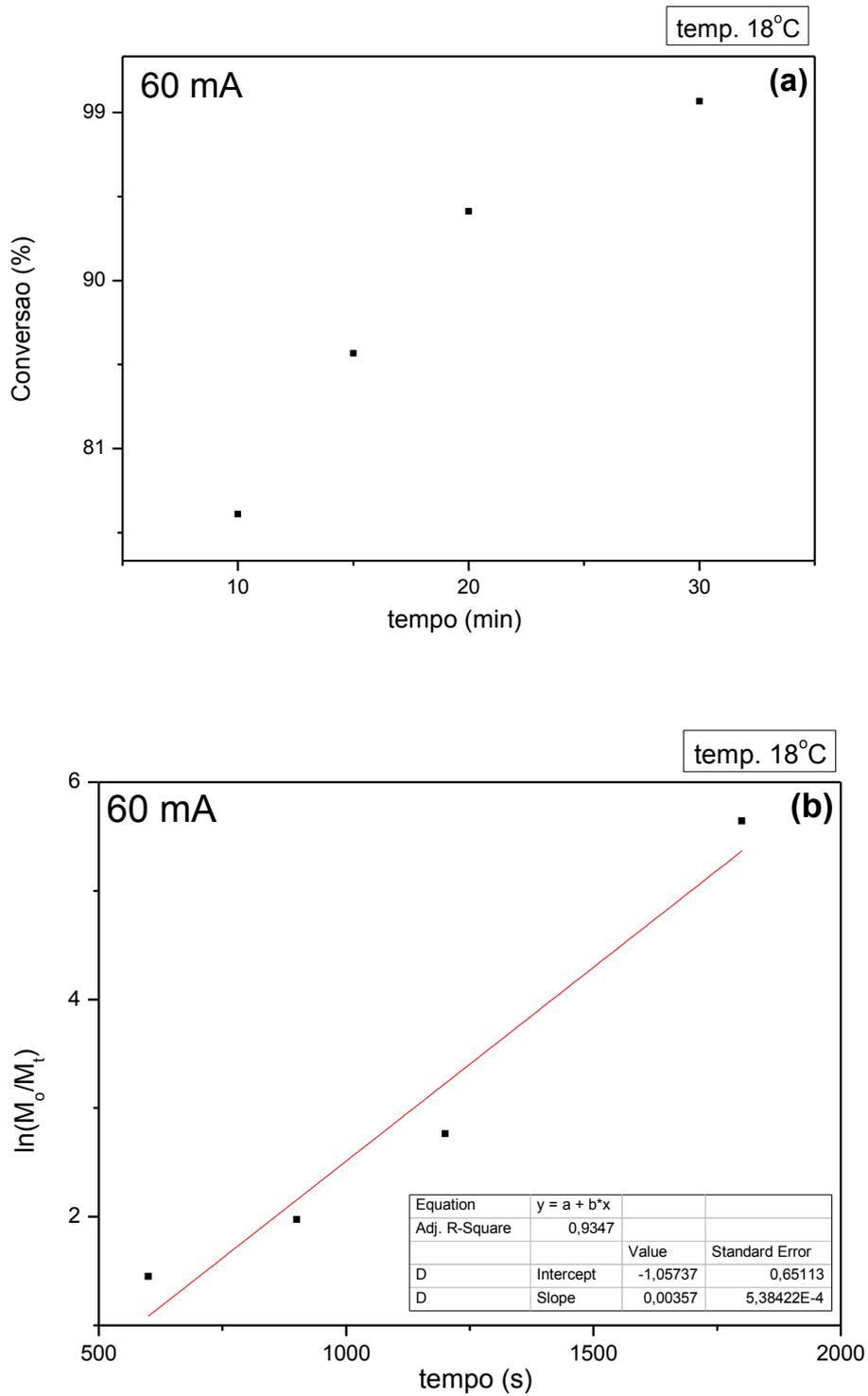


Figura C.45 - (a) Conversão no tempo a 60 mA. (b) Ajuste dos dados a uma cinética de primeira ordem para a temperatura de  $(18,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .

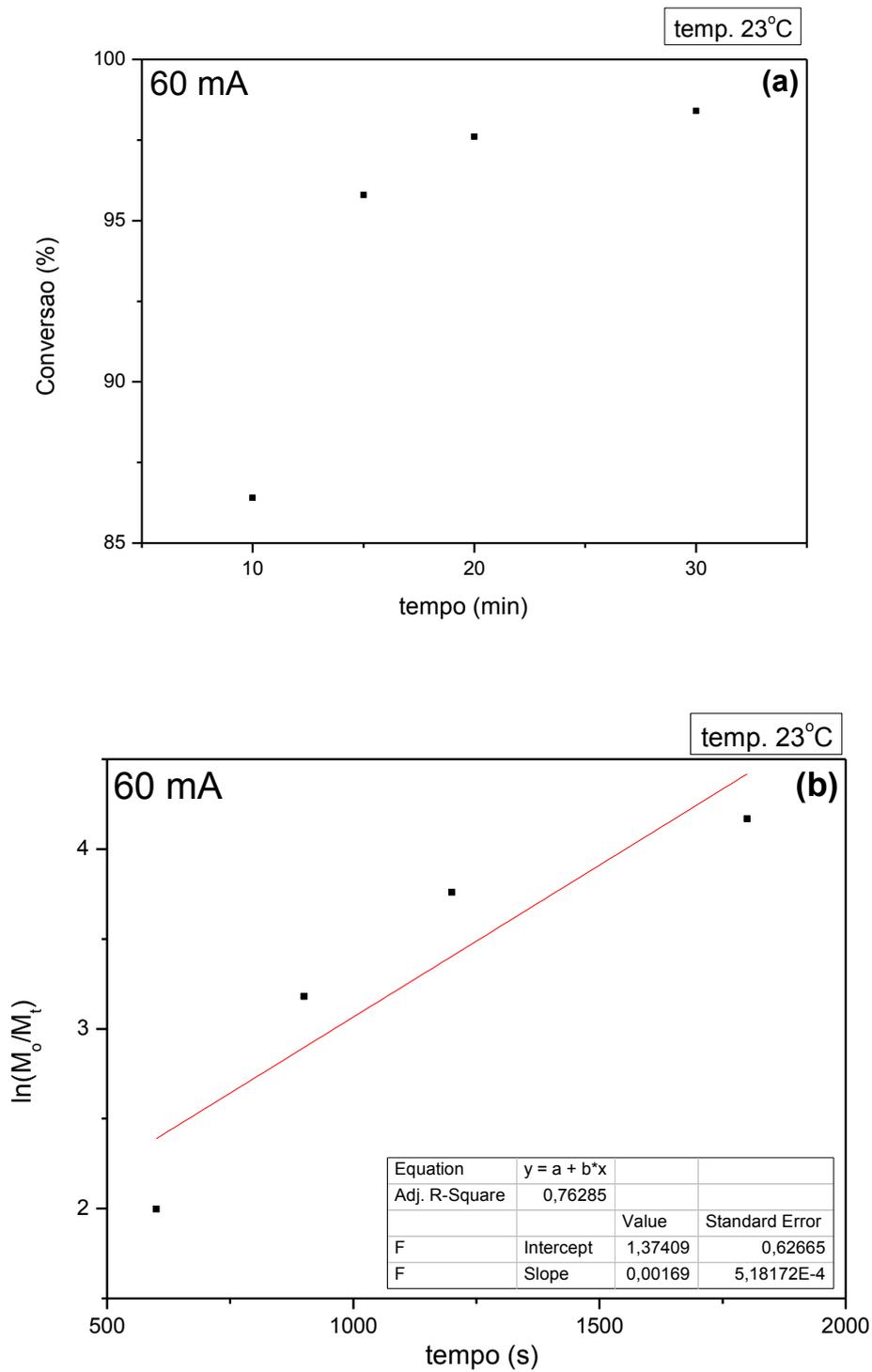


Figura C.46 - (a) Conversão no tempo a 60 mA. (b) Ajuste dos dados a uma cinética de primeira ordem para a temperatura de  $(23,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .

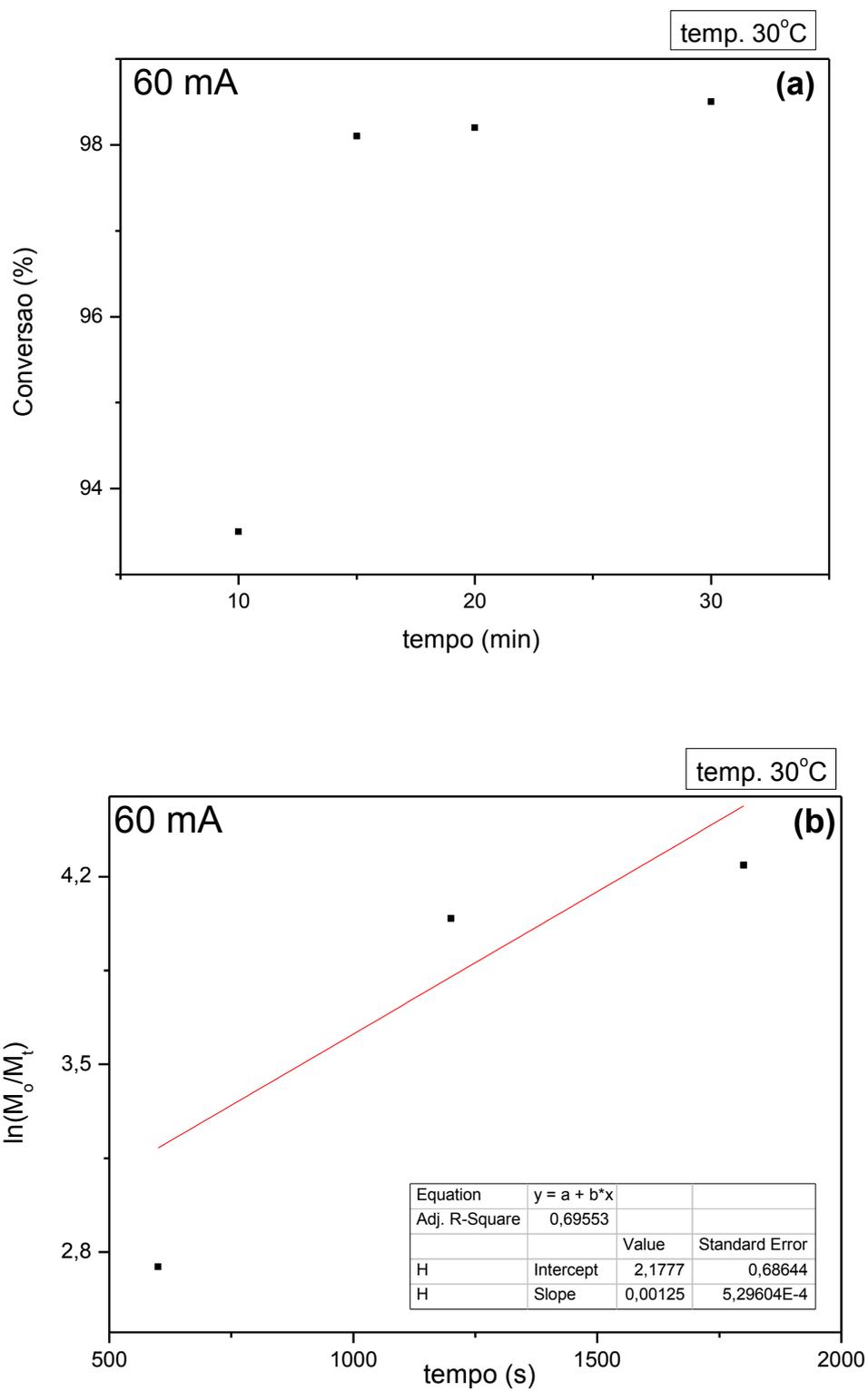


Figura C.47 - (a) Conversão no tempo a 60 mA. (b) Ajuste dos dados a uma cinética de primeira ordem para a temperatura de  $(30,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .

As constantes de velocidades da polimerização foram obtidas através dos coeficientes angulares das retas das figuras C.44-47(b), os valores  $k_p$  para cada polimerização com suas respectivas temperaturas estão listados na tabela C.11:

Tabela C.11 - Constantes de velocidade de polimerização do pHEMA<sup>APS</sup> obtidas experimentalmente:

Constantes de velocidades de polimerização em cada temperatura	Valores das constantes de velocidade de polimerização (s <sup>-1</sup> )
$k_p$ (9,0 ± 0,5) °C	0,0395 ± 0,0002
$k_p$ (18,0 ± 0,5) °C	0,0415 ± 0,0039
$k_p$ (23,0 ± 0,5) °C	0,0552 ± 0,0088
$k_p$ (30,0 ± 0,5) °C	0,0576 ± 0,0121

Para determinar a energia de ativação da polimerização foi utilizada a equação de Arrhenius dada por:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Eq. C.19})$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. C.20})$$

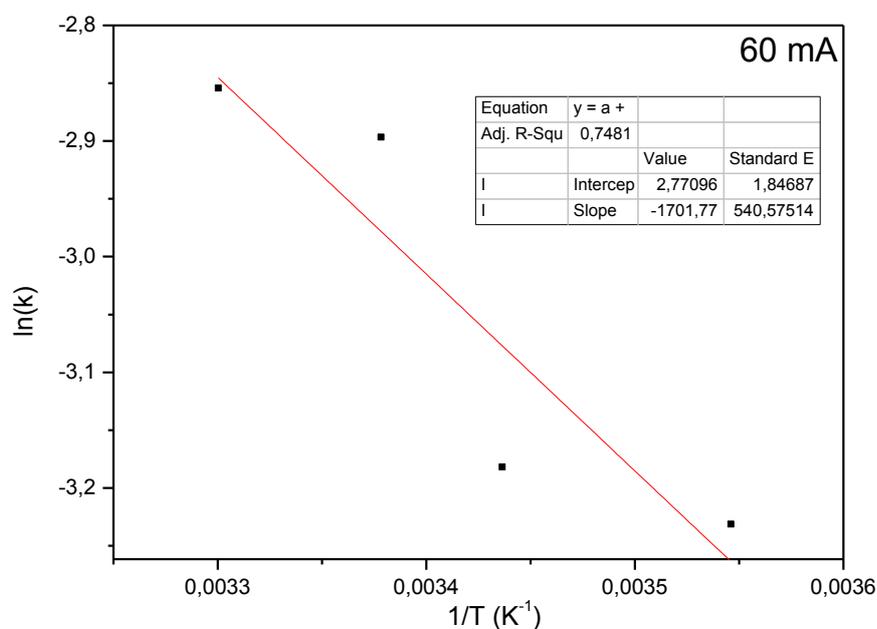


Figura C.48 - Gráfico da equação de Arrhenius para ser encontrada a energia de ativação  $E_a$  que é a inclinação da reta.

Para cada constante de velocidade de polimerização  $k_p$  determinada à temperatura correspondente. Através da equação C.20 traça-se uma reta onde o coeficiente angular da reta é dado pela energia de ativação:  $E_a = 14,141 \text{ kJ}$  (usa-se a constante universal dos gases ideais  $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$ ).

Achando a constante de estado estacionário para a temperatura  $T = 296 \text{ K}$  usa-se a seguinte expressão Eyving Polanyi:

$$k = \frac{k_B T}{h} k^\# \quad (\text{Eq. C.21})$$

$$K^\# = 8,954 \cdot 10^{-15}$$

Da constante do estado estacionário achamos a energia livre de Gibbs para a temperatura a mesma temperatura  $T = 296 \text{ K}$ :

$$\Delta G_0^\# = -RT \ln k^\# \quad (\text{Eq. C.22})$$

$$\Delta G_0^\# = 79,565 \pm 0,002 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Para achar a entalpia utilizamos as seguintes temperaturas e correspondentes constantes de velocidades de polimerização ( $T_1 = 296 \text{ K}$ ,  $k_{1p} = 0,0552$ ;  $T_2 = 303 \text{ K}$  e  $k_{2p} = 0,0576$ ).

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{T_2}{T_1} e^{\frac{\Delta H_0^\#}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]} \quad (\text{Eq. C.23})$$

A entalpia achada foi de:

$$\Delta H_0^\# = 2,044 \pm 0,002 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Assim, temos que a entropia é calculada usando a energia livre de Gibbs e sendo a entalpia acima calculada, então na temperatura de  $T = 296 \text{ K}$  obtemos:

$$\Delta G_0^\# = \Delta H_0^\# - T \Delta S_0^\# \quad (\text{Eq. C.24})$$

$$\Delta S_0^\# = -261,895 \pm 5,000 \frac{J}{mol.K}$$

Os valores termodinâmicos do estado de transição obtidos para o hidrogel puro pHEMA<sup>APS</sup> correspondem a uma entalpia ( $\Delta H_0^\#$ ) relativamente baixa e entropia ( $\Delta S_0^\#$ ) negativa, estes resultados são característicos de processo de polimerização radicalar. Os valores dos parâmetros termodinâmicos para o pHEMA<sup>APS</sup> estão bem próximos aos encontrados na literatura [45], o que confirma que na polimerização eletroiniciada do pHEMA<sup>APS</sup> utilizando o persulfato de amônia como eletrólito, a polimerização transcorre através de um mecanismo de reação via radicalar livre.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BLOCK, P. A.; BROWN, R. A.; ROBINSON, D. Novas tecnologias de ativação para oxidação química in situ com persulfato de sódio. IV Conferência Internacional de remediação de compostos clorados e recalcitrantes, 2004.
- [2] LEE, C. S.; BELL, J. P.; J. Appl. Polym. Sci. 57 (8) (1995) 931.
- [3] CRAM, S. L.; PhD Thesis, 2000, Department of Materials Engineering, University of Wollongong, Australia.
- [4] GULCEMAL. Y.; YASAR, Y.; Investigation of the sol-gel transition of electrochemically prepared acrylamide bisacrylamide gels. Polymer, vol. 46, 12532-12538 (2005).
- [5] CRAM, S. L.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G.; BROWN, H. R. Mechanism of electropolymerisation of methylmethacrylate and glycidyl acrylate on stainless steel. Electrochimica Acta 47 1935-1948, 2002.
- [6] YILDIZ, G.; ÇATALGIL-GIZ, H.; KADIRGAN, F. Eletrochemically prepared acrylamide/N, N'-methylene bisacrylamide gels. Journal of Applied Electrochemistry, vol. 30, 71-75 (2000).
- [7] THIPMONTA, N. Thermally sensitive conducting hydrogels. University of Wollongong thesis collection 3961 (2013).
- [8] SONG, S.; HU, N. On-off switchable bioelectrocatalysis synergistically controlled by temperature and sodium sulfate concentration based on poly(N-isopropylacrylamide) films. Journal Physics Chemistry B 114 5940-5945 (2010).
- [9] LOU, X.; VIJAYASEKARAN, S.; SUGIHARTI, R.; ROBERTSON, T. Morphological and topographic effects on calcification tendency of pHEMA hydrogels. Biomaterials 26 (2005) 5808-5817.

- [10] ARIAS-PARDILLA, J. et al. Synthesis electropolymerization and oxidation kinetics of an anthraquinone-functionalized poly (3,4 ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta*, v. 55, n.5, p 1535-1542, 2010.
- [11] HAZZAZI, O. A.; ATTARD, G. A.; WELLS, P. B. Molecular recognition in adsorption and electro-oxidation at chiral platinum surfaces. *Journal of molecular catalysis A:Chemical*, v. 216, p. 247-255, 2004.
- [12] WOJTOWICZ, A. M.; SHEKARAN, A.; OEST, M. E.; DUPONT, K. M.; TEMPLEMAN, K. L.; HUTMACHER, D. W.; GULDBERG, R. E.; GARCIA, A. J. Coating of biomaterial scaffolds with the collagen-mimetic peptide GFOGER for bone defect repair. *Biomaterials*, 31, 2574-2582, 2010.
- [13] ZHANG, L.; DONG, S. The electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on polyaniline film synthesized in the presence of camphorsulfonic acid. *Journal of electroanalytical chemistry* 568 189-194 (2004).
- [14] Jr. SANTOS, J. R.; MALMONGE, J. A.; SILVA, A. J. G. C.; MOTHEO, A. J.; MASCARENHAS, Y. P.; MATTOSO, L. H. C. Characteristics of polyaniline electropolymerized in camphor sulfonic acid. *Synthetic Metals* vol. 69, 141-142 (1995).
- [15] MOTHEO, A. J.; Jr. SANTOS, J. R.; VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C. Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. *Polymer*, vol. 39, n. 26, pg. 6977-6982, 1998.
- [16] BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGLA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 783-810, 2009.
- [17] HUANG, L. M.; CHEN, C. H.; WENT, T. C.; GOPALAN, A. Effect of secondary dopants on electrochemical and spectroelectrochemical properties of polyaniline. *Electrochimica Acta*, v.51, p. 2756-2764, 2006.
- [18] DESILVESTRO, J.; SCHEIFELE, W.; HASS, O. *Journal Electrochem. Soc.*, v. 139, p. 2727, 1992.
- [19] SOUTO, E. B.; SEVERINO, P.; SANTANA M. H. A. Preparação de nanopartículas poliméricas a partir da polimerização de monômeros – parte I. *Polímeros*, vol.22, São Carlos, 2012.
- [20] ANDRIEUX, K.; COUVREUR, P. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol*, 1, p. 463, 2009.
- [21] MAKISHI, L. M. M. Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados (Pt-Pani) e (Pt-PAni-Pd) quando expostos ao hidrogênio. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [22] QAISER. A. A.; HYLAND, M. M.; PATTERSON, D. A. Membrane potential and impedance studies of polyaniline composite membranes: Effects of membrane morphology. *Journal of membrane science*, 385-386 (2011) 67-75.

- [23] PATIL, D. S.; SHAIKH, J. S.; DALAVI, D. S.; KALAGI, S. S.; PATIL, P. S. Chemical synthesis of highly stable PVA/PANI films for supercapacitor application. *Materials Chemistry and Physics*, 128 449-455 (2011).
- [24] COMPAN, V.; RIANDE, E.; FERNANDEZ-CARRETERO, F. J.; BEREZINA, N. P.; SYTCHEVA, A. A. R. Influence of polyaniline intercalations on the conductivity and permselectivity of perfluorinated cation-exchange membranes. *Journal of membrane science* 318 (2008) 255.
- [25] MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. *Annals of biomedical engineering* 20 (1992).
- [26] DLUGOLECKIA, P.; OHONOWSKI, P.; METZ, S. J.; SAAKES, M.; NIJMEIJER, K.; WESSLING, M. On the resistances of membrane diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport. *Journal of membrane science* 349 (2010) 369.
- [27] OWINO, J. H. O.; AROTIBA, O. A.; BAKER, P. G. L.; GUISEPPI-ELIE A.; IWUOHA, E. I. Synthesis and characterization of poly(2-hidroxyethyl methacrylate)-polyaniline based hydrogel composites. *Reactive e Funcional Polymers* 68 (2008) 1239-1244.
- [28] FIORDIPONTI, P.; PISTOIA, G. An impedance study of polyaniline films aqueous and organic solutions. *Electrochimica Acta*, vol. 34, n. 2, pg. 215-221, 1989.
- [29] DAROWICKI, K.; KAWULA, J. Impedance characterization of the process of polyaniline first redox transformation after aniline electropolymerization. *Electrochimica Acta* 49 4829-4839 (2004).
- [30] GENZ, O.; LOHRENGEL, M. M.; SCHULTZE, J. W. Potentiostatic pulse and impedance investigations of the redox process in polyaniline films. *Electrochimica Acta*, vol. 39, n. 2, pp. 179-185 (1994).
- [31] GRABIELLI, C.; KEDDAM, M.; NADI, N.; PERROT, H. Ions and solvent transport across conducting polymers investigated by ac electrogravimetry. Application to polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chem.* 485 101-113 (2000).
- [32] MONDAL, S. K.L PRASAD, K. R.; MUNICHANDRAIAH, N. Analysis of electrochemical impedance of polyaniline films prepared by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic methods. *Synthetic Metals* vol. 148 275-286 (2005).
- [33] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2001.
- [34] BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE G.; PITARCH, A. *Chemistry Physic Chem.* 4 287 (2003).
- [35] BRUS, V. V.; KYAW, A. K. K.; MARYANCHUK, P. D.; ZHANG, J. Quantifying interface states and bulk defects in high-efficiency solution-processes small-molecule

solar cells by impedance and capacitance characteristics. Progress in photovoltaics: research and applications. vol. 23 (2015) 1526-1535.

[36] STRAUB, A.; GEBS, R.; HABENICHT, H.; TRUNK, S.; BARDOS, RA.; SPROUL AB.; ABERLE, AG. Impedance analysis: a powerful method for the determination of the doping concentration and built in potential of nonideal semiconductor p-n diodes. Journal of Applied Physics, 97; 083703 (2005).

[37] VOROTYNTSEV, M. A.; DAIKIN, L. I.; LEVI, M. D.; Journal Electroanal. Chem. 1994, 364, 37.

[38] PICKUP, G.; REN, X.; Journal Chem. Soc. Faraday Trans. 1993, 89, 321.

[39] DESLOUIS, C.; MUSIANI, M. M.; TRIBOLLET, B.; Synth. Met, 1997, 84, 827.

[40] GIROTTO, E. M.; De PAOLI, M. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. Química Nova, 22(3) (1999).

[41] BROSSEAU, C. Generalized effective médium theory and dielectric relaxation in particle-filled polymeric resins. Journal of Applied Physics. Vol. 91(5) 3197- 3204, 2002 .

[42] CHOY, T. C. Effective Medium Theory: Principles and Applications. International Series of Monographs on Physics 165. Oxford University Press, 2016.

[43] RAO, Y. QU, J. MARINIS, T. WONG, C. P. A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective medium theory. IEEE transactions on components and packaging technologies, vol. 23, n. 4 (2000) 680-683.

[44] FORT, R. J.; POLYZOIDIS, T. M. Intrinsic viscosity-molecular weight relationships for poly(2-hydroxyethyl methacrylate). European Polymer Journal, vol. 12, pp. 685-689, 1976.

[45] PRASHANTHA, K.; PAI, K. V. K.; SHERIGARA, B. S. Electrochemical synthesis of poly(2-hydroxyethylmethacrylate) hydrogel: Kinetics and Mechanism. Journal of Applied Polymer Science, vol. 84, 983-992, 2002.

[46] LI, Q.; TANG, Q.; CHEN, H.; XU, H.; QIN, Y.; HE, B.; LIU, Z.; JIN, S.; CHU, L. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells from hydrophobic poly(hydroxyethyl methacrylate/glycerin)/polyaniline gel electrolyte. Materials Chemistry and Physics 144 (2014) 287-292.

[47] KANG, E. T.Ç NEOH, K. G.Ç TAN, K. L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. Progress in Polymer Science, vol. 23(2) (1998) 277-324.

[48] ZACH, P. Band structure and limiting behavior of linear polyanilines. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. Vol. 10(12) (1972) 2379-2390.

- [49] RAO, C. N. R. Ultra violet and visible spectroscopy, 2<sup>nd</sup> ed. (Butterworth, Guildford, 1967).
- [50] MONKMAN, A. P. Conjugated Polymeric Materials, Nato ASI Series E: Applied Sciences, vol. 182m edited by J. L. Bredas and R. R. Chance (Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1990) p. 273.
- [51] PRUNEAU, S.; VERESS, E.; ONICIU, L; MARIAN, I. Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy.
- [52] NUNZIANTE, P.; PISTOIA, G. Factors affecting the growth of thick polyaniline films by the cyclic voltammetry technique. *Electrochimica Acta*, vol. 34, n. 2 223-228 (1989).
- [53] STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 1420-1481.
- [54] STEJSKAL, J.; SAPURINA, I. Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 77.5 (2005): 815-826.
- [55] STEJSKAL, J.; SAPURINA, I. Ternary composites of multi-wall carbon nanotubes, polyaniline, and noble-metal nanoparticles for potential applications in electrocatalysis. *Chemical Papers* 63.5 (2009) 579-585.
- [56] De BARROS. R. A.; De AZEVEDO, W. M.; De AGUIAR, F. M. Photo-induced polymerization of polyaniline. *Materials Characterization* 50 (2003) 131-134.
- [57] ZHUO, R. X.; LI, W. Preparation and Characterization of Macroporous Poly(Nisopropylacrylamide) Hydrogels for the controlled release of proteins. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v.41, n.1, p. 152-159, 2003.
- [58] PEPPAS, N. A.; FRANSON, N.M. *Journal Appl. Polym. Sci.*, 28, 1299, 1983.
- [59] KAMBOUR, R. P.; KARASZ F. E.; DAANE J. H. *Journal Polym. Sci.*, 4, 327, 1966.
- [60] OVERBERGH, N.; BERGHMANS, H.; SMETS, G. Crystallization of isotactic polystyrene induced by organic vapours. *Polymer*, vol. 16, 1975.
- [61] KATIME, I. A.; KATIME, O.; KATIME, D. Materiales inteligentes: Hidrogeles macromoleculares. Algunas aplicaciones biomédicas. *Anales de la Real Sociedad Espanola de Quimica*, 2005.
- [62] PEPPAS, N. A.; URDAHL, K. G. Anomalous penetrant transport in glassy polymers – VIII. Solvent-induced cracking in polystyrene. *European Polymer Journal*, 24, 13-20, 1988.
- [63] SMITH, M. J.; PEPPAS, N. A. Effect of the degree of crosslinking on penetrant transport in polystyrene. *Polymer*, 26, 569-574, 1985.

- [64] URDAHL, K. G.; PEPPAS, N. A. Anomalous penetrant transport in glassy polymers V. Cyclohexane transport in polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 33, 2669-2687, 1987.
- [65] VALENCIA, J.; PIEROLA, I. F. Swelling kinetics of poly(N-vinylimidazole-co-sodium styrenesulfonate) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 191-200, 2002.
- [66] YIN, Y.; JI, X.; DONG, H.; YING, Y.; ZHENG, H. Study of the swelling dynamics with overshooting effect of hydrogels based on sodium alginate-g-acrylic acid. *Carbohydrate Polymers*, 71, 682-689, 2008.
- [67] WOJTOWICZ, A. M.; SHEKARAN, A.; OEST, M. E.; DUPONT, K. M.; TEMPLEMAN, K. L.; HUTMACHER, D. W.; GULDBERG, R. E.; GARCIA, A. J. Coating of biomaterial scaffolds with the collagen-mimetic peptide GFOGER for bone defect repair. *Biomaterials*, 31, 2574-2582, 2010.
- [68] GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; BUNZLI, J. C. G.; PECHARSKY, V. K. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Vol. 36, pg. 284, 1984.

## CAPÍTULO II

### **Síntese eletroiniciada do poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA<sup>KCl</sup>) em solução de cloreto de potássio e preparação do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA**

#### **D-MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas de síntese eletroquímica e as técnicas de caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica dos materiais: pHEMA<sup>KCl</sup> e do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA produzidos neste estudo. Além das técnicas envolvidas serão descritos os reagentes, equipamentos e eletrodos utilizados para a realização dos experimentos.

#### **D.1. Materiais**

##### **D.1.1. Reagentes**

Os reagentes utilizados foram: anilina P. A. destilada e comercializada pela Isofar Indústria e Comércio, ácido canforsulfônico (grau de pureza 99% comercializado pela Sigma Aldrich Chemistry), monômero metacrilato de 2-hidroxietila (grau de pureza 98% comercializado pela Sigma Aldrich Chemistry), iniciador cloreto de potássio (Sigma Aldrich Chemistry), ácido clorídrico (grau de pureza 37% comercializado pela Alphatec Química Fina), dimetilformamida-DMF (comercializado pela Aldrich Chemistry).

##### **D.1.2. Equipamentos**

Balança eletrônica de precisão SHIMADZU com precisão de 0,1 mg; Estufa Venticell modelo LSIS-B2V/VC55; Espectrômetro de Ultravioleta-Visível Varian Cary 50 Scan; Espectrômetro de Infravermelho PerkinElmer modelo Spectrum 100, com acessório de refletância total atenuada; Microscópio eletrônico de bancada MEV Philips-XL 30 equipado com detector de elétrons retroespehados; Potenciostato/Galvanostato Omnimetra modelo PG39M; Autolab PGSTAT302N (interface NOVA). Micrômetro Externo centesimal 0 – 25 (0,01mm) Mainard Modelo M-ME100. Paquímetro Universal 300mm (0,05mm) Mitutoyo

530-115. Os eletrodos utilizados foram: fios de platina de  $(50,00 \pm 0,05)$ mm de comprimento e  $(0,50 \pm 0,01)$ mm de espessura e eletrodos de referência de calomelano e Ag/AgCl.

## **D.2. Métodos**

### **D.2.1. Métodos de síntese**

#### **D.2.1.1. Síntese do hidrogel poli (metacrilato de 2-hidroxi-etila) em solução de cloreto de potássio (pHEMA<sup>KCl</sup>)**

A polimerização do pHEMA<sup>KCl</sup> sobre o eletrodo de platina foi conduzida utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab da Metrohm modelo PGSTAT302N (interface NOVA), operando no modo galvanostático, mantendo a corrente constante a 150 mA no transcorrer de tempo 3600s [1]. A reação foi conduzida em meio aquoso no interior de uma célula eletroquímica à temperatura ambiente e em atmosfera ar, em uma solução de 0,4 mol.L<sup>-1</sup> de HEMA e 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de KCl. Fez-se o mesmo procedimento acima para as concentrações de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HEMA e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de KCl. Um fio de platina foi utilizado como eletrodo de trabalho (WE) e outro fio de platina como contra-eletrodo (CE). O pHEMA<sup>KCl</sup> aderido no eletrodo de platina foi lavado com água destilada e colocado a secar em temperatura ambiente durante 24 horas para sua posterior caracterização.

#### **D.2.1.2. Síntese do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA**

A preparação do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA foi conduzida por via eletroquímica e realizada através do método de voltametria cíclica utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab da Metrohm modelo PGSTAT302N (interface NOVA), operando no modo potenciostático, na faixa de potencial de 1,4 a 0,05 V a uma velocidade de 50 mV.s<sup>-1</sup>. O fio de platina contendo pHEMA<sup>KCl</sup> é mergulhado em uma solução eletrolítica contendo 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de anilina e ácido canforsulfônico 1,0 mol.L<sup>-1</sup> [2-3]. Como contra-eletrodo (CE) foi utilizado o fio de platina e como eletrodo de trabalho (WE) foi utilizado o fio de platina contendo o hidrogel pHEMA<sup>KCl</sup> e como eletrodo de referência foi utilizado Ag/AgCl.

Após a reação, verificou-se a deposição uniforme da PANI na camada exterior ao filme de pHEMA<sup>KCl</sup>. Assim o fio contendo pHEMA<sup>KCl</sup>PANI.CSA foi lavado com água destilada e seco na estufa à 40°C por 24 horas para posterior caracterização.

### **D.3. Métodos de caracterização**

A seguir são descritas as técnicas de caracterização utilizadas para descrever os produtos (pHEMA<sup>KCl</sup> e pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA) obtidos neste capítulo, tais como: espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. E na caracterização eletroquímica foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

#### **D.3.1. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier – (FTIR)**

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica importante para a caracterização de materiais, fornecendo informações detalhadas a respeito da estrutura do material analisado [4-7].

Na espectroscopia do infravermelho, investigam-se as frequências relacionadas às vibrações dos átomos e moléculas, sendo geralmente usada a radiação na região do infravermelho devido à interação energética desse tipo de radiação com os modos vibracionais das moléculas. Os átomos presentes em todas as moléculas se encontram em constante movimento e essa movimentação constante pode ser relacionada a diferentes modos de movimentos como a rotação, translação e vibração das moléculas. Cada movimentação dos átomos relacionada a vibração molecular é independente e com frequência característica, onde as mudanças de coordenadas estão relacionadas aos chamados modos de vibração ou modos normais de vibração [8-9].

A dependência de um momento dipolar se torna então a principal regra de seleção para espectroscopia no infravermelho: não havendo variação do momento dipolar não ocorrerá a formação de um campo oscilante para interagir com a radiação, e nenhuma forma de absorção ou emissão relacionada aos modos vibracionais será observada pela molécula. Uma consequência disso é observada em moléculas diatômicas. Apenas as heteronucleares apresentam absorção de energia por espectroscopia no infravermelho, devido à não formação de momento dipolar em moléculas diatômicas homonucleares.

Nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de transições observadas. Isso ocorre devido à existência de vibrações de mesma energia (degenerescência), que apresentam a mesma frequência devido a fatores de simetria (conformação entre os átomos da molécula), enquanto em outros casos não ocorre a formação de momento dipolar variante, conseqüentemente limitando a quantidade de modos vibracionais que são ativos no infravermelho. Como por exemplo, a molécula de dióxido de carbono, que apresenta quatro modos vibracionais, sendo que um desses modos não apresenta momento dipolar variante durante a vibração e outros dois são degenerados, limitando a identificação de apenas dois modos vibracionais relacionados a excitação na região do infravermelho [10].

Essa técnica apresenta informações essenciais para caracterização de materiais, que envolvem tipos de ligações químicas, determinados por picos e bandas características, e dão indícios de como os determinados átomos se encontram ligados nas moléculas do material, quais as funções químicas presentes, prováveis impurezas e retenção de solventes [11-17].

Objetivos para o qual a caracterização com espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada nesta tese:

- a) Confirmar a polimerização do hidrogel de pHEMA<sup>KCl</sup>;
- b) Confirmar a polimerização da anilina no interior do hidrogel pHEMA<sup>KCl</sup> durante a preparação do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA.

Os eletrodos Pt-pHEMA<sup>KCl</sup> e Pt-pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise espectroscópica foi feita no espectrômetro FT-IR modelo Spectrum 100 Series da Perkin Elmer, na faixa de operação de 650 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e usando um acessório de refletância total atenuada (ATR). Este acessório é constituído por um cristal misto de Diamante/ZnSe. As amostras dos eletrodos de Pt-pHEMA e Pt-pHEMA/PANI.CSA foram lavadas e secas em estufa por 24 horas à temperatura de 40°C e depois analisados no próprio fio de platina.

### **D.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)**

Para o estudo da morfologia do eletrodo Pt-pHEMA<sup>KCl</sup> este foi colocado no suporte de alumínio do microscópio sendo seco a vácuo e metalizado com ouro utilizando equipamento IC-50 ion coater marca Shimadzu. Após isto, a amostra foi caracterizada por técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no microscópio eletrônico Superscan SSX-550 acoplado a um analisador de espectroscopia de energia dispersiva, operando com um feixe de elétrons de 15 kV da Shimadzu Corporation.

### **D.3.3. Voltametria Cíclica**

Os eletrodos Pt-pHEMA<sup>KCl</sup> e Pt-pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA foram caracterizados por voltametria cíclica (VC) utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab da Metrohm modelo PGSTAT302N (interface NOVA), operando no modo potenciostato, na faixa de potencial de 1,0 a -0,20 V a velocidades de 50 mV.s<sup>-1</sup>. As amostras foram caracterizadas utilizando como eletrólito suporte uma solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. Um fio de platina foi usado como contra-eletrodo e como eletrodo de referência Ag/AgCl [18].

### **D.3.4. Impedância Eletroquímica**

Os eletrodos Pt-pHEMA<sup>KCl</sup> e Pt-pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl. As medidas de impedância foram conduzidas com o potenciostato/galvanostato Autolab da Metrohm modelo PGSTAT302N (interface NOVA), usando uma amplitude de potencial alternante de ± 10 mV (amplitude suficientemente baixa para garantir uma resposta linear do sistema eletroquímico) varrendo frequências entre 10 kHz e 100 mHz com 10 pontos de frequência medidos por década [19].

### **D.3.5. Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica onde a variação de massa da amostra analisada é estudada em função da temperatura, utilizando um programa controlado de aquecimento. O TGA é de grande importância para caracterizar termicamente um material, fornecendo informação sobre a estabilidade térmica do material. A caracterização por TGA foi realizada no analisador termogravimétrico TGA-50 da Shimadzu. As amostras foram submetidas a uma velocidade de aquecimento controlada e a variação de massa foi monitorada em função da temperatura. A análise termogravimétrica foi realizada a

uma taxa de aquecimento de 20°C/min, de 25°C à 800°C, utilizando-se atmosfera de nitrogênio e em cadinho de alumina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CRAM, S. L.; PhD Thesis, 2000, Department of Materials Engineering, University of Wollongong, Australia.
- [2] ZHANG, L.; DONG, S. The electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on polyaniline film synthesized in the presence of camphorsulfonic acid. *Journal of electroanalytical chemistry* 568 189-194 (2004).
- [3] Jr. SANTOS, J. R.; MALMONGE, J. A.; SILVA, A. J. G. C.; MOTHEO, A. J.; MASCARENHAS, Y. P.; MATTOSO, L. H. C. Characteristics of polyaniline electropolymerized in camphor sulfonic acid. *Synthetic Metals* vol. 69, 141-142 (1995).
- [4] CAMPBELL, D.; WHITE, J. R. *Polymer characterization-physical techniques*. London: Chapman & Hall, 2000, p. 481.
- [5] CHEN, Y.; KANG, E. T.; NEOH, K. G. Electroless polymerization of aniline on platinum and palladium surfaces. *Applied Surface Science*, v. 185, p. 267 – 276, 2002.
- [6] SAZOU, D.; GEORGOLIOS, C. Formation of conducting on iron surface by electropolymerization of aniline in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 429, p. 81 – 93, 1997.
- [7] LIAO, C.; GU, M. Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline. *Thin Solid Films*, v. 408, p. 37 – 42, 2002.
- [8] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 6ª ed., Bookman: São Paulo, SP, 2009.
- [9] BALL, D. W.; *Físico-Química*, Vol. 2; Thomson: São Paulo, SP, 2006.
- [10] MORETO F. Utilização de polímeros e copolímeros condutores na detecção de compostos orgânicos. 84 p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [11] VALE, B. R. C.; VIEIRA, K. O.; SOUZA, J. K. L.; FERRARI, J. L.; SHIAVON, M. A; *Química Nova*, 2014, Vol. XY, No. 00, 1 -8, 200.
- [12] PAULA, E. L.; MANO, V.; *Química Nova*, 2012, Vol. 35, No. 6, 1084-1089.
- [13] GORAIEB, K.; BUENO, M. I. M. S.; et al.; *Química Nova*, 2013, Vol. 36, No. 8, 1131 -1138.
- [14] SALMAZZO, G. R.; FALCÃO, E. A; et al.; *Cerâmica*, 2014, No. 60, 83-87.

[15] SANTANA, H.; CERVANTES, T. N. M.; et al.; Química Nova, 2009, Vol. 32, No. 9, 2423-2428.

[16] CARVALHO, D.G.; FIGUEIREDO, A.B.S; Revista Matéria, 2013, Vol. 18, No. 2, 1323-1328.

[17] MÜLLER, F.; et al; Polímeros, 2011, Vol. 21, No. 4, 259-264.

[18] PRUNEANU, S.; VERESS, E.; MARIAN, I.; ONICIU, L. Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. Journal of materials science, vol. 34 2733-2739 (1999).

[19] FIORDIPONTI, P.; PISTOIA, G. An impedance study of polyaniline films in aqueous and organic solutions. Electrochimica Acta, vol. 34 215-221 (1989).

## E-RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as considerações, apontamentos e discussões dos resultados das caracterizações e da síntese do hidrogel de pHEMA<sup>KCl</sup> em solução de cloreto de potássio e do hidrogel eletroativo de pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA obtidos neste trabalho.

### E.1. Sínteses

#### E.1.1. Síntese do hidrogel poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA<sup>KCl</sup>) por cronopotenciometria

Nesta síntese a eletrogeração do polímero foi conduzida via solução eletrolítica à temperatura ambiente e atmosfera ar utilizando dois eletrodos ambos constituídos por fios de platina. Utilizando como eletrólito suporte uma solução aquosa de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de KCl. Esta síntese foi realizada por cronopotenciometria e o gráfico obtido para a eletrossíntese do pHEMA em KCl à corrente constante de 50, 125 e 200 mA é apresentada abaixo na figura E.1.

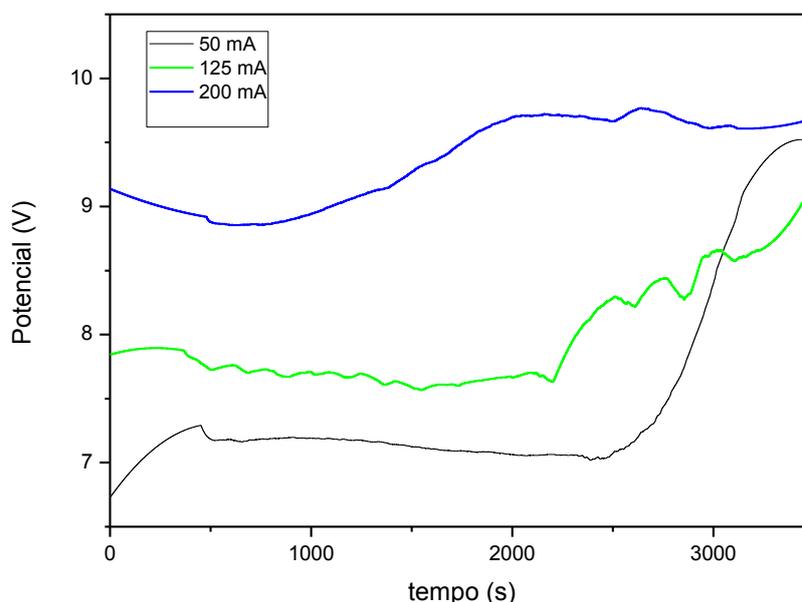


Figura E.1 – Curva cronopotenciométrica referente à polimerização do hidrogel pHEMA<sup>KCl</sup> realizada em solução de HEMA 0,4 mol.L<sup>-1</sup> e de cloreto de potássio a 0,5 mol.L<sup>-1</sup> à temperatura ambiente e aos valores de corrente de 50, 125 e 200 mA durante o transcorrer de 3600s. Dois fios de platina foram utilizados um como eletrodo de trabalho e outro como contra-eletrodo.

Pode-se perceber através das curvas cronopotenciométricas à medida que o tempo passa ocorre o aumento do potencial, mais uma vez pode-se inferir aqui que à medida que o polímero é produzido na solução força um potencial maior para que a corrente estabelecida na cronopotenciometria seja mantida constante durante o experimento, e mais a reação procede com a produção de radicais livres na superfície do eletrodo.

Abaixo se encontra a tabela E.1 referente ao percentual de conversão de polímero produzido no eletrodo de platina de acordo com as respectivas correntes de polimerização. É possível notar que a corrente que apresentou melhor polimerização foi a de 200 mA.

Tabela E.1 – Conversões em percentual de polímero pHEMA produzido no eletrodo de platina relativo a diferentes correntes de polimerização.

<b>Corrente (mA)</b>	<b>Massa HEMA (M ± ΔM) g</b>	<b>*Massa pHEMA (M<sub>p</sub> ± ΔM<sub>p</sub>) g</b>	<b>Conversão (%)</b>
50	1,0191 ± 0,0001	0,0003 ± 0,0001	0,03
125	1,0424 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001	0,02
200	1,0621 ± 0,0001	0,0016 ± 0,0001	0,15
275	1,0896 ± 0,0001	0,0010 ± 0,0001	0,09
350	1,0316 ± 0,0001	0,0004 ± 0,0001	0,04

\*Massa de polímero pHEMA<sup>KCl</sup> depositada sobre o cátodo, determinada gravimetricamente pela diferença de peso do eletrodo de platina antes e após cada síntese.

Visualmente durante a eletrogeração do polímero foi observado que além do polímero depositado sob o eletrodo, é obtido também polímero na solução, mas em menor proporção. Aliás, há uma grande diferença na eletropolimerização do pHEMA entre a solução de persulfato de amônio e em solução de KCl. No primeiro, a conversão é elevada e pouco polímero é depositado no eletrodo, a maior parte dele polimeriza-se na solução, já no segundo caso, em solução de KCl, o pHEMA deposita-se em maior quantidade no eletrodo e têm-se pouco de polímero na solução, ou seja, observa-se baixa conversão da polimerização.

Durante a eletrossíntese do pHEMA em solução de KCl, ocorre borbulhamento tanto no eletrodo de trabalho como no contra eletrodo, ambos são fios de platina. Aliás, é no contra eletrodo que ocorre a eletrodeposição do pHEMA<sup>KCl</sup>. Visualmente foi verificado que a

formação de bolhas é mais intensa no contra eletrodo, onde ocorre a liberação de H<sub>2</sub>, do que no eletrodo de trabalho. Isto pode ser esquematizado na figura E.2.

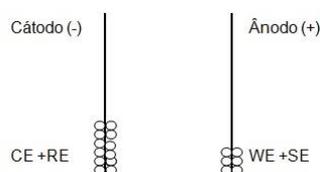


Figura E.2 – Representação esquemática da formação de bolhas nos eletrodos.

Por realizar a eletrossíntese em um meio aquoso e em atmosfera ar, o que se observa além da polimerização é a oxirredução de alguns gases e íons dissolvidos na solução, como por exemplo, a oxidação dos íons O<sup>2-</sup> no anodo (WE) e a redução dos íons H<sup>+</sup> no catodo (CE), fato este que explica o borbulhamento em ambos os eletrodos durante a eletrossíntese.

Neste trabalho estamos interessados apenas no polímero depositado sob o eletrodo de platina, e se observa um acentuado aumento de conversão polimérica à medida que se aumenta o tempo de reação. Isto pode ser visto na tabela E.2 E isto está de acordo com a lei de Faraday ( $Q = it = nF$ ):

Tabela E.2 – Conversões em percentual de polímero produzido no eletrodo de platina relativo a diferentes correntes e tempos de polimerização.

Corrente (mA)	Tempo (s)	Massa HEMA (M <sub>H</sub> ± ΔM <sub>H</sub> ) g	*Massa pHEMA (M <sub>p</sub> ± ΔM <sub>p</sub> ) g	Conversão (%)
50	1800	1,3068 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001	0,0153
50	3600	1,3066 ± 0,0001	0,0004 ± 0,0001	0,0306
100	1800	1,3063 ± 0,0001	0,0007 ± 0,0001	0,0536
100	3600	1,3061 ± 0,0001	0,0009 ± 0,0001	0,0766
200	1800	1,3068 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001	0,0153
200	3000	1,3065 ± 0,0001	0,0005 ± 0,0001	0,0383
200	3600	1,3062 ± 0,0001	0,0008 ± 0,0001	0,0613
200	5400	1,3057 ± 0,0001	0,0013 ± 0,0001	0,0996

\*Massa de polímero pHEMA depositada sobre o cátodo, determinada gravimetricamente pela diferença de peso do eletrodo de platina antes e após cada síntese.

O monômero HEMA polimeriza por poliadição e nas reações de poliadição segundo a literatura [1-2], o mecanismo de polimerização ocorre em cadeia. Entretanto, os resultados obtidos no estudo dos parâmetros, corrente e tempo de eletrólise, nos conduzem a propor que no sistema ocorre simultaneamente dois tipos de polimerização em cadeia: (a) poliadição aniônica sob a superfície do cátodo – onde o ânion radical é obtido pela redução catódica (a palavra aniônica aqui se refere à formação de um ânion-radical na superfície do cátodo); e (b) poliadição radicalar tanto na superfície do cátodo como na solução aquosa.

Assim, os resultados obtidos no presente estudo sugerem que o pHEMA depositado sobre o eletrodo de platina pode ser polimerizado via poliadição aniônica ou radicalar [3-6]. Outro fator importante que ocorre é o efeito inibidor produzido pela água, na presença dela o oxigênio é produzido no anodo e este tem seu efeito inibidor na reação de polimerização, por este motivo não é observado a eletrodeposição do polímero no anodo [4,7].

Alguns autores têm estudado o mecanismo de eletropolimerização de monômeros acrílicos em vários substratos metálicos [7]. Segundo DECKER, VATAJ e LOUATI [7], a iniciação acontece devido à transferência de elétrons do cátodo a um monômero neutro para gerar um ânion-radical através de uma reação de redução. E seguidamente estes ânions-radicais se acoplam entre si formando uma espécie diânionica. Neste mecanismo os autores propõem que as reações de propagação são reações nas quais os diânions transferem suas cargas para duas moléculas de monômeros neutros. De maneira tal que a propagação irá acontecer em ambos os lados do diânion. A reação de término da cadeia se dará pela presença de espécies positivas presentes no meio eletrolítico.

A geração eletroquímica de espécies ativas que iniciam a polimerização aniônica permite estabelecer o mecanismo detalhado das reações sob tais condições, que a reação de partida é a transferência de elétrons para a molécula do monômero. A geração de centros ativos ocorre na superfície do eletrodo e provou ter uma influência orientadora sobre as cadeias crescentes das macromoléculas [3]. A proposta de mecanismo de polimerização aniônica para o monômero HEMA é representado na figura E.3 (B).

O mecanismo de polimerização via radicais livres não pode deixar de ser considerado. Por vários motivos, ele pode ser iniciado no cátodo como também ele pode ser iniciado em solução pela presença de radicais livres, produto das reações secundárias de eletrólise que acontecem tanto na proximidade do cátodo quanto no ânodo, como mostra a figura E.3 (A).

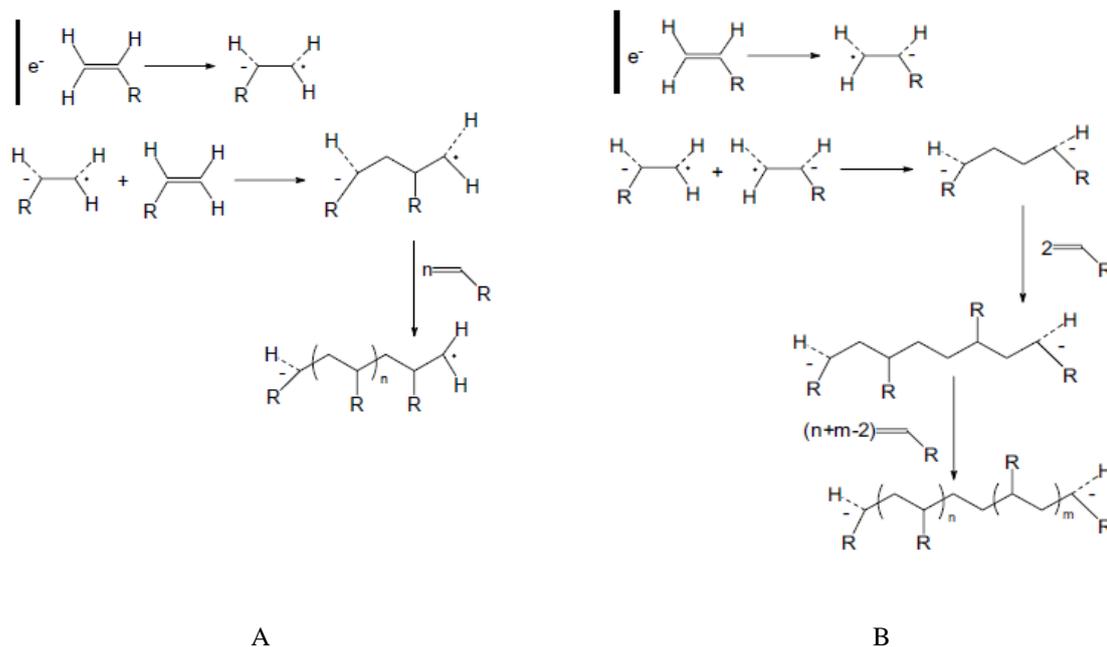


Figura E.3 – Esquemas de polimerização radicalar (A) e aniônica (B) eletroiniciada de monômeros acrilatos [7].

Podemos descrever a iniciação via radicalar como a reação do centro ativo, e o ânion-radical como o monômero presente no meio. A reação de propagação ou reação em cadeia seria a sucessiva adição do centro ativo propagante à dupla ligação do monômero presente no meio. O término da polimerização é dado por qualquer interação bimolecular entre radicais, que finaliza a propagação destes, ou por simples reações de transferência (captura destes radicais em crescimento pela própria cadeia, ou por outra cadeia ou outra espécie do meio) [7].

A partir da literatura [3,7] e dos resultados obtidos pode-se sugerir que a polimerização de pHEMA em solução de cloreto de potássio sobre o eletrodo de platina é uma polimerização aniônica e/ou via radicalar apenas a partir do monômero reduzido sobre o eletrodo, por várias razões: (a) o cátodo polarizado negativamente reduz o monômero, esta carga negativa pode ser estabilizada no monômero HEMA por ressonância; (b) a conversão não é elevada portanto apenas as espécies reduzidas na proximidade do cátodo são propagadas; (c) a presença do cátion potássio ( $K^+$ ) na dupla camada elétrica do cátodo estabiliza como contra-íon a carga negativa sob o monômero. Assim, a propagação da polimerização acontece e o polímero é produzido no eletrodo até o término da eletrólise.

### E.1.2. Síntese do hidrogel eletroativo pHEMA/PANI.CSA por voltametria cíclica

A síntese da PANI.CSA sobre o pHEMA<sup>KCl</sup> depositado previamente no eletrodo se realizou mediante técnica de voltametria cíclica, utilizando o eletrodo recoberto com pHEMA<sup>KCl</sup> como eletrodo de trabalho mergulhado em solução contendo 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de anilina e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de ácido canforsulfônico em uma célula eletroquímica de três eletrodos. O potencial de varredura foi de 0,05 a 1,4 V, a uma velocidade varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup> onde se realizou 20 ciclos.

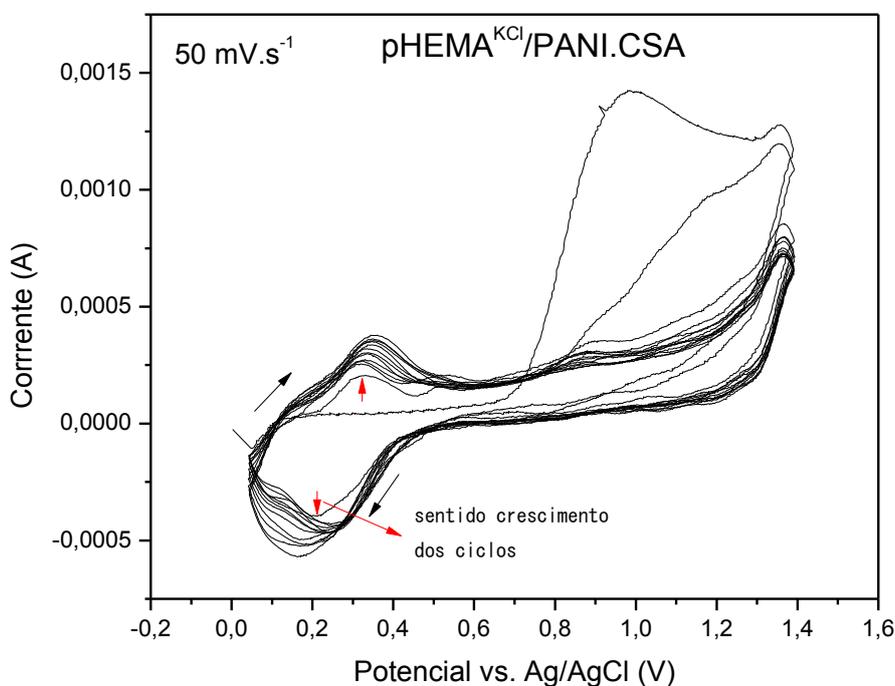


Figura E.4 – Voltamogramas cíclicos consecutivos obtidos a 50 mV.s<sup>-1</sup> referente à síntese da polianilina no eletrodo de platina com pHEMA depositado, realizada com uma solução de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de anilina em 1 mol.L<sup>-1</sup> de CSA a uma faixa de potencial de 0,05 a 1,4 V vs. (ECS) com 20 ciclos.

Na figura E.4 se mostra o voltamograma correspondente a eletrossíntese da anilina a partir do eletrodo recoberto com pHEMA<sup>KCl</sup> seco que logo é submergido em solução de anilina em ácido canforsulfônico para sua eletrossíntese. O fato de que esteja acontecendo a oxidação da anilina demonstra que a fina camada de pHEMA<sup>KCl</sup> sob a superfície do eletrodo permite a transferência eletrônica, isto deve ser consequência primeiro do comportamento

altamente catalítico da platina já comentada anteriormente [8] e segundo, a característica porosa e hidrofílica do hidrogel pHEMA<sup>KCl</sup> [9,10].

Também se pode verificar a partir do voltamograma da figura E.4 que a oxidação da PANI.CSA sobre o eletrodo recoberto com pHEMA<sup>KCl</sup> acontece a potencial semelhante a da oxidação da PANI.CSA pura no eletrodo de platina (vide C.12), porém para um menor pico de corrente. Isto é devido à resistência que o polímero aderido no eletrodo de platina oferece aos íons contidos na solução. O crescimento do filme em meio ao ácido CSA apresentou uma diminuição da corrente de inversão nos primeiros ciclos indicativa de nucleação progressiva, o que é consistente com a morfologia porosa. Além disso, neste caso a evolução do crescimento do filme mostrou um período de indução dentro dos primeiros ciclos e se observou um crescimento de película considerável após os oito primeiros ciclos indicados pelo grande aumento de corrente [11].

Comparando o comportamento das curvas das figuras C.12 (síntese da PANI.CSA pura no eletrodo de platina) e E.4 pode-se verificar que elas são similares com ligeiras variações nos potenciais das transições observadas, ou seja, estes são os picos redox para a anilina (**0,20/0,32**) V (vide figura E.4) confirmando a polimerização da PANI.CSA na superfície do eletrodo contendo previamente o hidrogel pHEMA<sup>KCl</sup>. Porém, percebe-se que as correntes de pico anódica e catódica (**2,3 10<sup>-4</sup>/3,5 10<sup>-4</sup>**) A, para a síntese da PANI.CSA sobre o eletrodo com pHEMA<sup>KCl</sup> é um pouco menor do que as correntes de pico anódica e catódica (**5,0 10<sup>-4</sup>/7,0 10<sup>-4</sup>**) A da PANI.CSA pura no eletrodo, isto já era esperado, pois o fato do pHEMA<sup>KCl</sup> estar presente no eletrodo dificulta a difusão da PANI.CSA e sua oxidação na superfície do eletrodo.

## E.2. Caracterizações

### E.2.1. Caracterização do hidrogel poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA<sup>APS</sup>) e (pHEMA<sup>KCl</sup>) por voltametria cíclica

Nas figuras E.5-6 é apresentado o voltamograma cíclico referente as caracterizações dos hidrogéis de pHEMA<sup>APS</sup> e pHEMA<sup>KCl</sup> no fio de platina, em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, com velocidade de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup>. Neste processo utilizou-se uma célula de três eletrodos, eletrodo de platina como eletrodo de trabalho e contra eletrodo e o de referência um eletrodo de Ag/AgCl. Variou-se o potencial no intervalo de - 0,2 a 1,0 V.

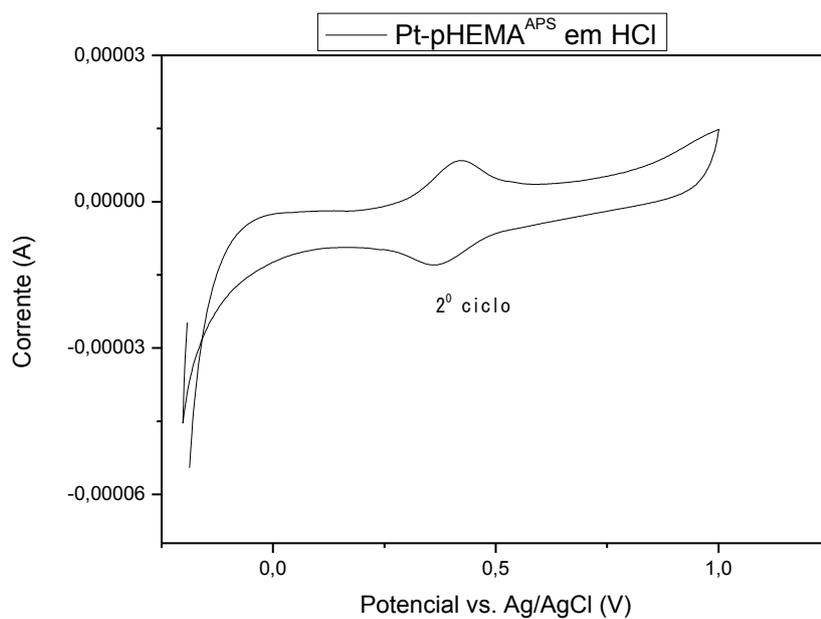


Figura E.5 – Voltamogramas cíclicos da caracterização do pHEMA<sup>APS</sup> eletrodepositado em fio de platina em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, com velocidade de varredura 10 mV.s<sup>-1</sup> na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 vs. Ag/AgCl.

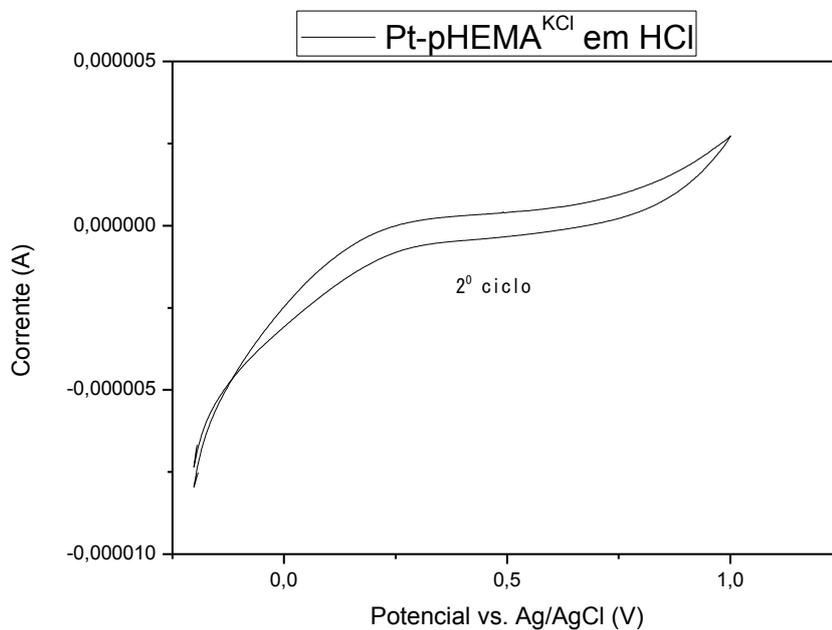


Figura E.6 – Voltamogramas cíclicos da caracterização do pHEMA<sup>KCl</sup> eletrodepositado em fio de platina em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, com velocidade de varredura 10 mV.s<sup>-1</sup> na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 vs. Ag/AgCl.

Na região do voltamograma entre os potenciais de 50 a 400 mV ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio atômico ( $H_{ads}$ ) formado pela redução dos íons  $H^+$  presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica) [8,26].



Este processo é reversível, uma vez que as cargas envolvidas em ambos os processos são idênticas e não se observam deslocamentos entre os máximos dos picos de adsorção e oxidação do hidrogênio na varredura catódica e anódica respectivamente, com o aumento da velocidade de varredura.

Os picos reversíveis nesta região entre 50 a 400 mV correspondem à adsorção-desorção de hidrogênio sobre a primeira monocamada de átomos de platina que ocorre em proporção atômica 1:1 (um átomo de hidrogênio adsorvido para cada átomo de platina), logo, a área ativa do eletrodo pode ser estimada a partir das cargas destes picos.

Podemos concluir disto, que a superfície do eletrodo polimerizado com pHEMA em solução de persulfato de amônio não recobriu completamente o eletrodo, deixando uma região livre para o processo de adsorção do hidrogênio.

Observando a figura E.6 temos a curva característica do eletrodo de pHEMA<sup>KCl</sup> com ausência de qualquer par redox o que nos permite concluir que o polímero recobriu bem o fio de platina.

### **E.2.2. Caracterização do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA pelas técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica**

A figura E.7 mostra o voltamograma para o eletrodo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl obtido em velocidade de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup> onde novamente aparecem dois pares redox a (0,057/0,20) V (A\*/A) e (0,71/0,70) V (B\*/B), os quais correspondem à transição da base leucoesmeraldina ao sal esmeraldina, e sal esmeraldina ao sal pernigranilina, respectivamente da PANI.CSA e o que confirma que o hidrogel pHEMA<sup>KCl</sup> contendo o polímero condutor mantém as propriedades eletroativas da

PANI.CSA. Entretanto, podemos perceber que nesta figura E.7 as correntes de pico anódico, por exemplo, possuem valores muito menores se comparadas as correntes de pico anódico do pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA via química e eletroquímica (vide figura C.14-15) e isto quer dizer, que o caso do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA, a PANI se depositou na matriz do pHEMA<sup>KCl</sup> pois a PANI encontra uma resistência maior para se oxidar levando a corrente a baixos valores. Aliás, percebe-se que dos três eletrodos o eletrodo contendo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA possui os menores valores de corrente de pico anódica sugerindo a eletrossíntese da PANI.CSA em maior quantidade na matriz polimérica do pHEMA<sup>KCl</sup>.

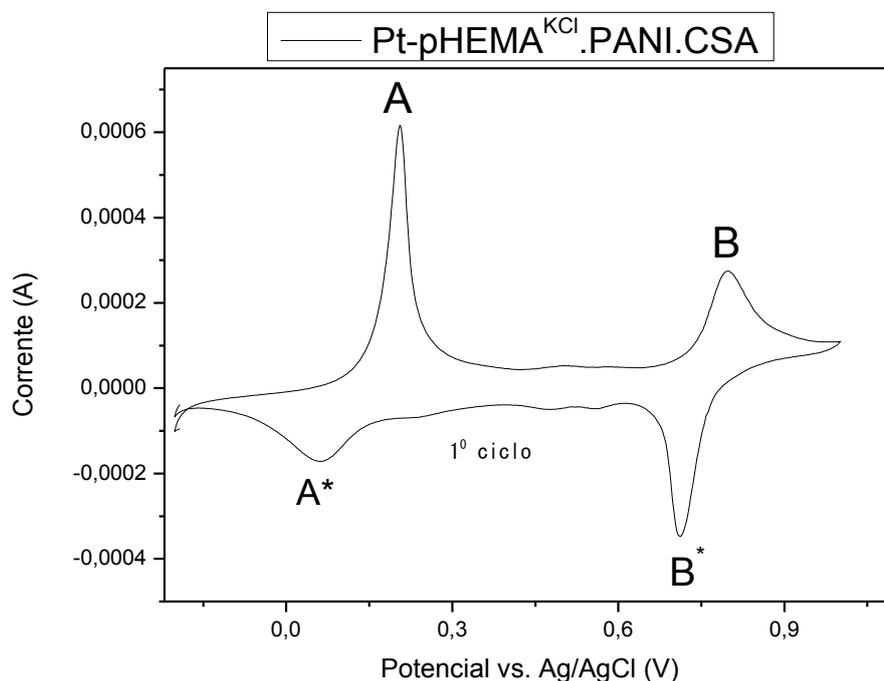


Figura E.7 – Voltamograma cíclico da caracterização do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, com velocidade de varredura 10 mV.s<sup>-1</sup> na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V.

A figura E.8 mostra os voltamogramas cíclicos para o pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA, em 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl em diferentes velocidades de varredura (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 60 mV.s<sup>-1</sup>). Não se observam mudanças muito significativas no potencial e corrente do segundo pico anódico a medida que a velocidade de varredura aumenta, porém percebemos que o primeiro pico catódico vai desaparecendo a medida que a velocidade de varredura aumenta.

Quando a taxa de varredura foi alterada de 10 a 60 mV/s, os voltamogramas cíclicos do filme de pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA demonstrou que ambas as correntes  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  foram deslocadas em resposta à alteração na taxa de varredura. À medida que a taxa de varredura

aumentou,  $E_{pa}$  mudou para valores mais positivos enquanto que  $E_{pc}$  tornou-se mais negativo. Assim, valores menores de  $\Delta E_p$  à baixa taxa de varredura foram obtidos quando comparados com a taxa de varredura rápida.

O menor  $\Delta E_p$  obtido foi a uma taxa de varrimento de 10 mV/s. Quando a taxa de varredura foi aumentada, quase um aumento de quatro vezes em  $\Delta E_p$  foi observado. O grande valor  $\Delta E_p$  indica que o processo de carga é quase-reversível. As alterações do valor  $\Delta E_p$  com relação às taxas de varredura são atribuídas ao controle parcial do processo de transferência de carga em relação ao processo de difusão quando as taxas de varredura aumentam. Em teoria, quando a transferência de carga é rápida e completamente reversível, não deve haver nenhuma mudança no  $\Delta E_p$  com as taxas de varredura [12]. Se o processo de transferência de carga na película de pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA é quase-reversível, a equação de Randles-Sevik pode fornecer informação sobre o comportamento de difusão na película.

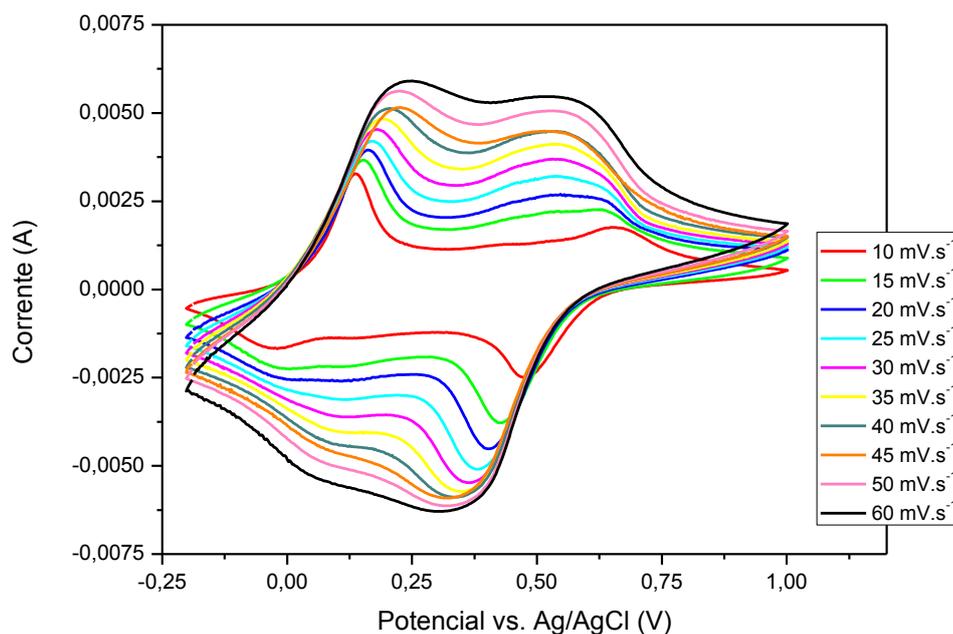


Figura E.8 – Voltamograma cíclico da caracterização do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA em solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, à várias velocidades de varredura na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V.

A equação de Randles Sevcik é critério de mecanismo de transporte, dessa forma, os sistemas reversíveis, irreversíveis e quasi-reversíveis guardam relação linear entre  $i_p$  e  $v^{1/2}$ , quando a cinética do processo de transporte de massa é difusional. Caso a relação seja não

linear indica que existe mais de um transporte de massa além do transporte difusional, podendo ser o de migração, por exemplo.

A dependência da corrente anódica da raiz quadrada das taxas de varredura da película polimérica pode ser examinada utilizando um gráfico da corrente  $i_{pa}$  versus  $v^{1/2}$  de acordo com a equação de Randles-Sevik.

Assim, ao analisar-se a corrente do segundo pico anódico  $i_{pa}$  em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (vide figura E.9) constatou-se a correlação linear entre  $i_{pa}$  e  $v^{1/2}$ , confirmando que o processo de transferência de massa é difusional. Esta linearidade indica um processo eletródico controlado por difusão. As razões das correntes de pico catódicas e anódicas  $i_{pc}/i_{pa}$  foram encontradas obtendo-se o valor de **0,88** para as velocidades de varredura entre 10 a 60 mV/s, sugerindo que a reação anódica é mais fácil do que a reação catódica. Isto é devido à baixa mobilidade do produto de oxidação ou a uma depleção mais rápida devido a uma reação química homogênea [13].

Nas figuras E.9-10 estão os gráficos das correntes do pico anódico e catódico versus a raiz da velocidade de varredura, respectivamente. Foi encontrada uma relação linear para as correntes de pico anódico, como já mencionado anteriormente a relação linear na equação de Randles Sevcik é critério de mecanismo de transporte, indicando que o transporte é difusional. Porém, para o caso das correntes de pico catódico verifica-se a relação linear apenas para uma faixa de velocidades de varredura (20, 25, 30, 35 e 40 mV.s<sup>-1</sup>) neste trecho pode-se afirmar que o transporte de massa se dá por processo exclusivamente difusional. Já os outros trechos indicam outro tipo de mecanismo de transporte de massa que ocorre simultaneamente ao difusional.

Outro critério de reversibilidade da reação é avaliar inicialmente a separação entre os potenciais de pico anódico e catódico e este deve estar na faixa de 59 mV para a transferência de um elétron. No entanto para sistemas no qual a resistência da solução não foi compensada, esses valores podem estar na faixa de 60 a 90 mV. Verificamos então que para o nosso sistema a separação entre os potenciais de pico anódico e catódico ficou na faixa de 193 mV, muito acima do valor para um processo reversível.

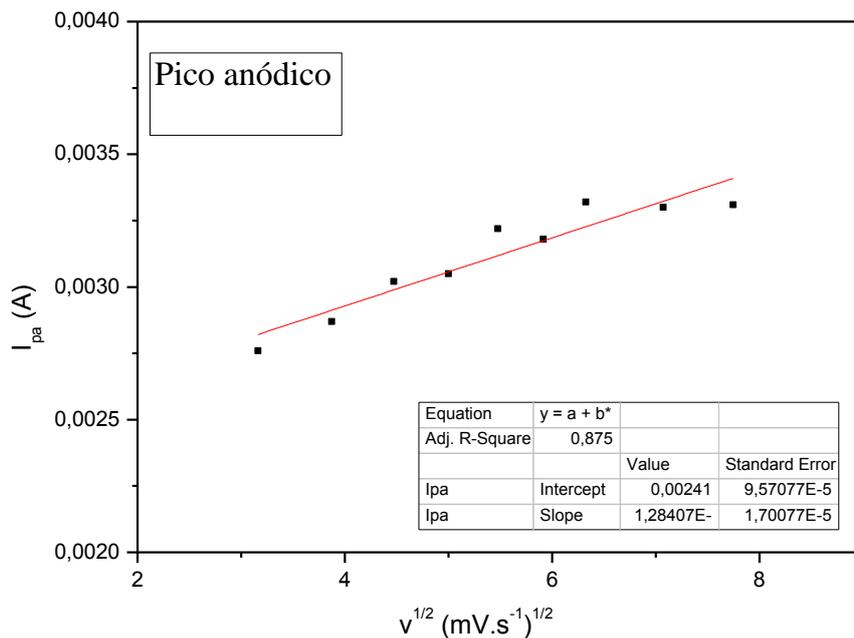


Figura E.9 – Relação entre  $I_{pa}$  versus raiz quadrada da velocidade de varredura para o pico anódico do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA .

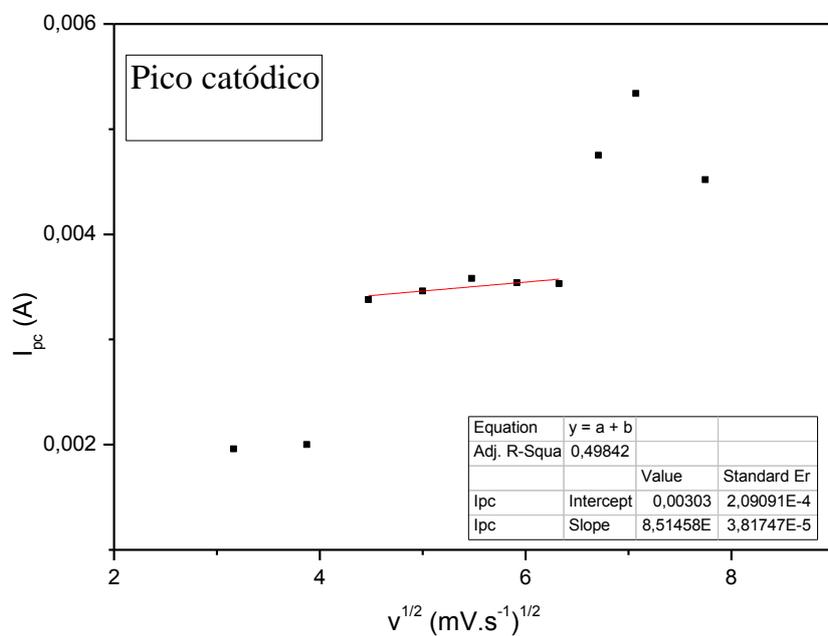


Figura E.10 – Relação entre  $I_{pc}$  versus raiz quadrada da velocidade de varredura para o pico catódico do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA .

As figuras E.11-12 mostram o plano complexo Nyquist obtido das medidas de espectroscopia de impedância em  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl para o pHEMA<sup>KCl</sup> e para o eletrodo com pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA.

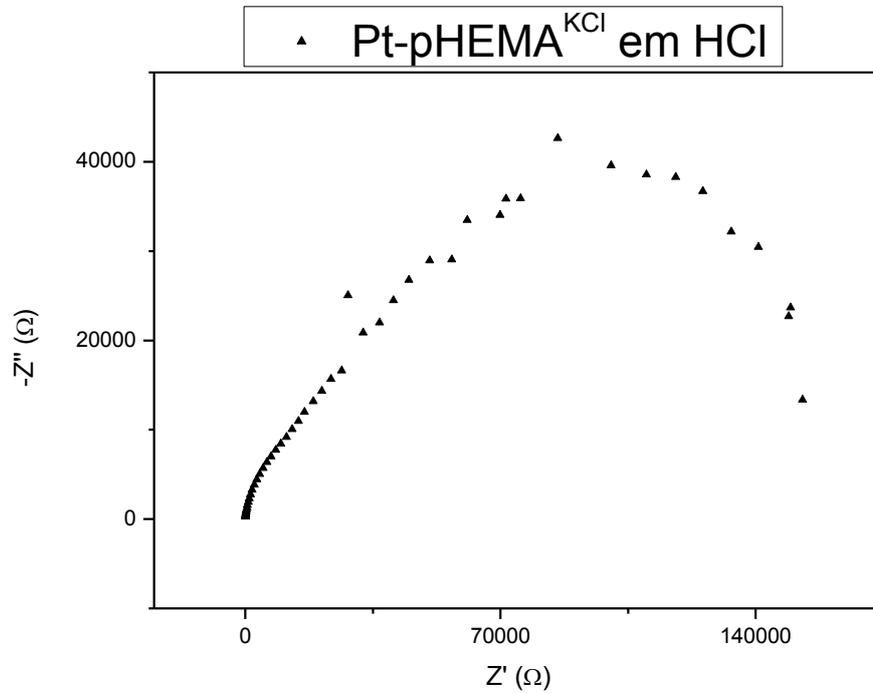


Figura E.11 - Espectro de impedância do Pt-pHEMA<sup>KCl</sup> com potencial  $E_{DC} = 0V$ , faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.

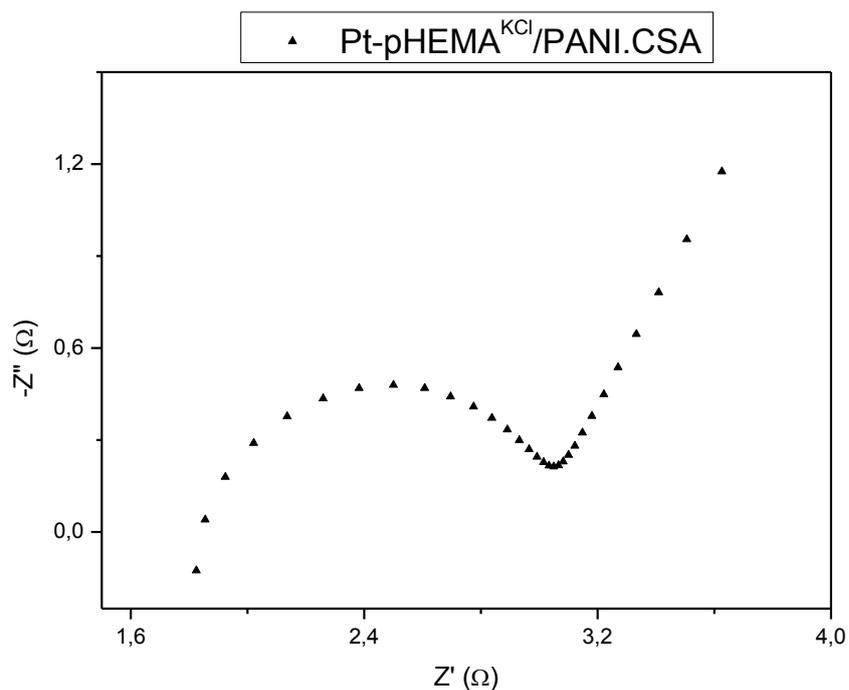


Figura E.12 - Espectro de impedância do Pt-pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA com potencial  $E_{DC} = 0V$ , faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.

Como mostrado nas figuras E.11-12 a resistência de transferência de carga  $R_{ct}$  ( $R_2, R_3$ ), a resistência referente ao eletrólito  $R_s$  ( $R_1$ ), o elemento de fase constante **CPE** e a resistência difusional  $Z_w$  são apresentados para cada sistema na tabela E.3:

Tabela E.3 – Modelos de circuitos equivalentes usado para modelar as propriedades eletroquímicas do eletrodo contendo pHEMA<sup>KCl</sup> e do hidrogel eletroativo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA..

Amostra	
pHEMA <sup>KCl</sup>	
Amostra	
pHEMA <sup>KCl</sup> /PANI.CSA	

Em regimes de baixas frequências para o eletrodo contendo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA o transporte de massa ocorre por difusão semi-infinita, a representação de Nyquist adquire a forma indicada na figura E.12. O trecho é completamente linear e se aproxima de uma inclinação igual a 1. Neste caso, ocorre a introdução do elemento de Warburg no circuito equivalente como um parâmetro adicional.

O valor da resistência em série  $R_s$  (relacionada com a resistência da massa de solução) pode ser determinado por extrapolação da parte saturada do gráfico de distribuição espectral de  $Z'$  (impedância real) observada nas figuras E.13-14 referentes aos eletrodos pHEMA<sup>KCl</sup> e pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA.

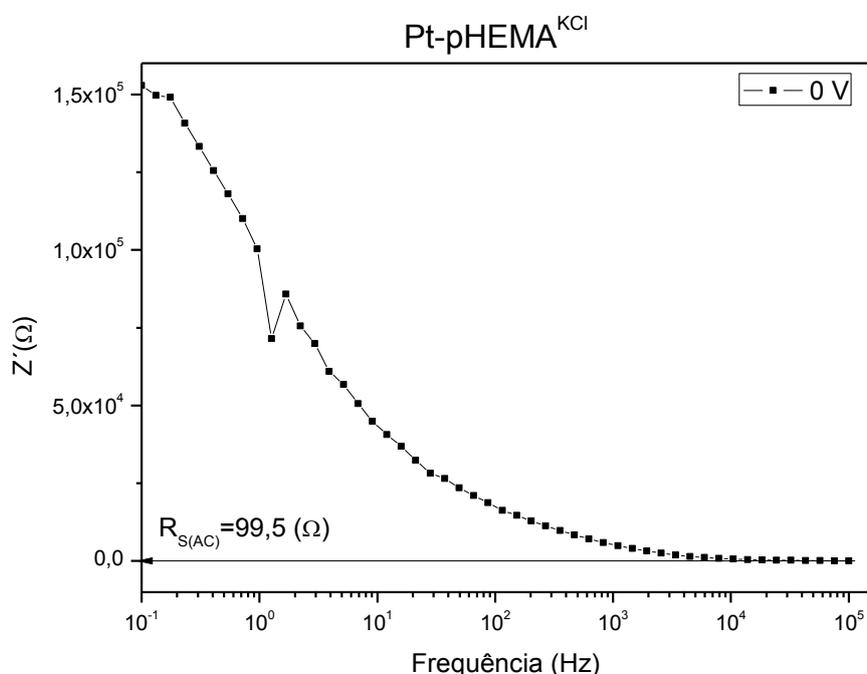


Figura E.13 - Gráfico de distribuição espectral da parte real da impedância do eletrodo pHEMA<sup>KCl</sup> com varredura de frequência 10 kHz – 100 mHz.

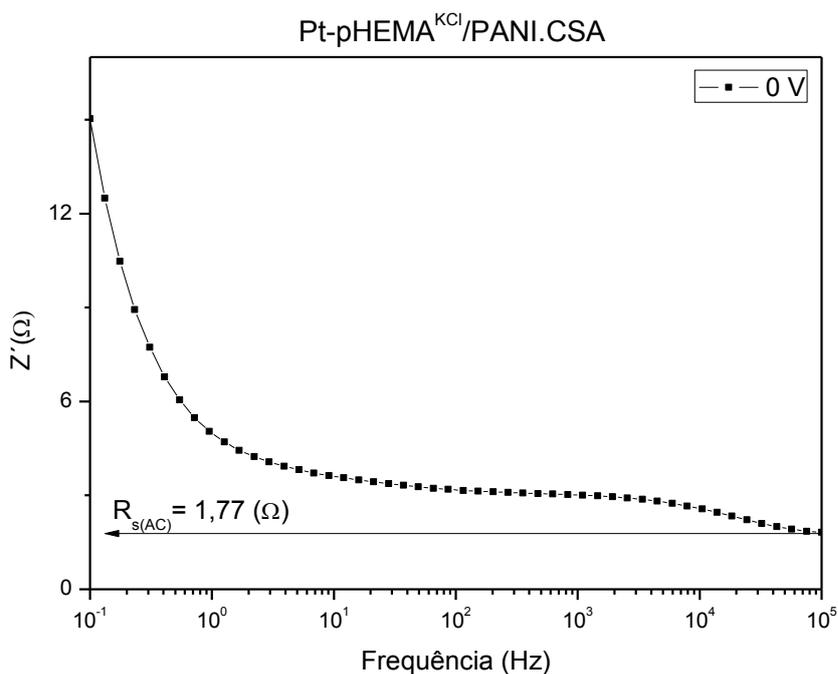


Figura E.14 - Gráfico de distribuição espectral da parte real da impedância do eletrodo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA com varredura de frequência 10 kHz – 100 mHz.

Nas figuras E.15-16 mostram os gráficos de distribuição espectral da capacitância corrigida para os eletrodos de pHEMA<sup>KCl</sup> e pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA, respectivamente. Como discutido em seção anterior, na regime de altas frequências a capacitância corrigida independe da frequência e esta pode ser considerada como a capacitância geométrica do filme polimérico  $C_g$  (região de saturação a altas frequências) [15].

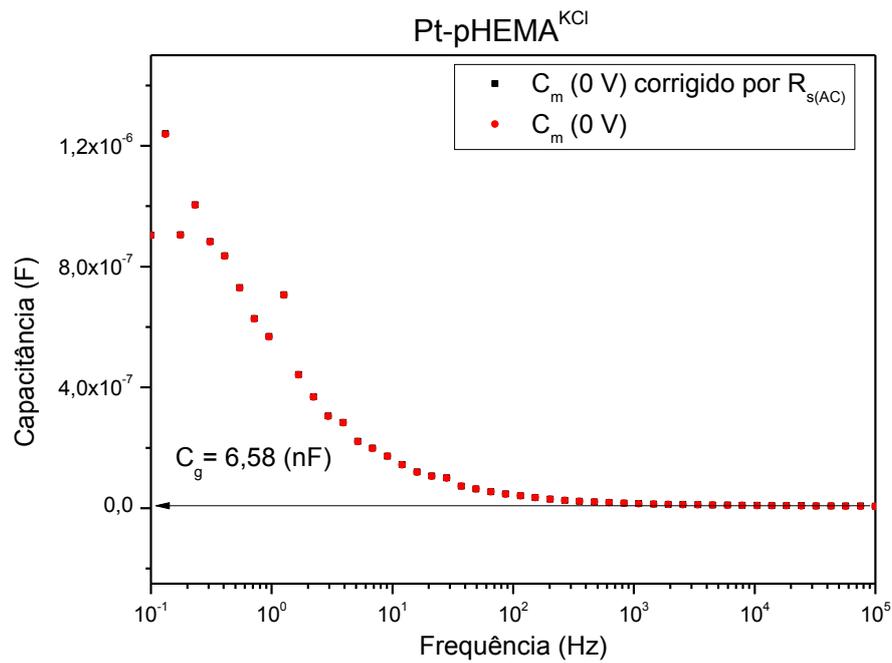


Figura E.15 - Gráfico de distribuição espectral da capacitância medida  $C_m$  e a capacitância corrigida pela eliminação do efeito de  $R_{s(AC)}$  do eletrodo pHEMA<sup>KCl</sup> na faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.

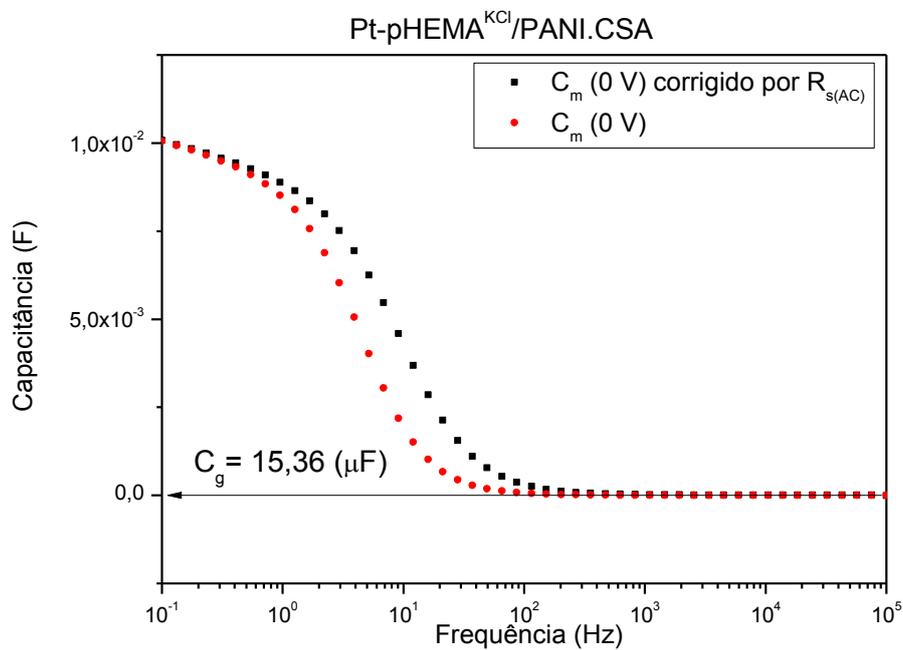


Figura E.16 - Gráfico de distribuição espectral da capacitância medida  $C_m$  e a capacitância corrigida pela eliminação do efeito de  $R_{s(AC)}$  do eletrodo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA na faixa de frequência 10 kHz – 100 mHz.

As figuras E.17-18 se referem aos gráficos que relacionam a parte imaginária dos valores de impedância  $Z''$  em função do inverso da frequência angular  $\omega$  para o qual a região de saturação de carga, a capacitância limite  $C_L$  é independente da frequência.

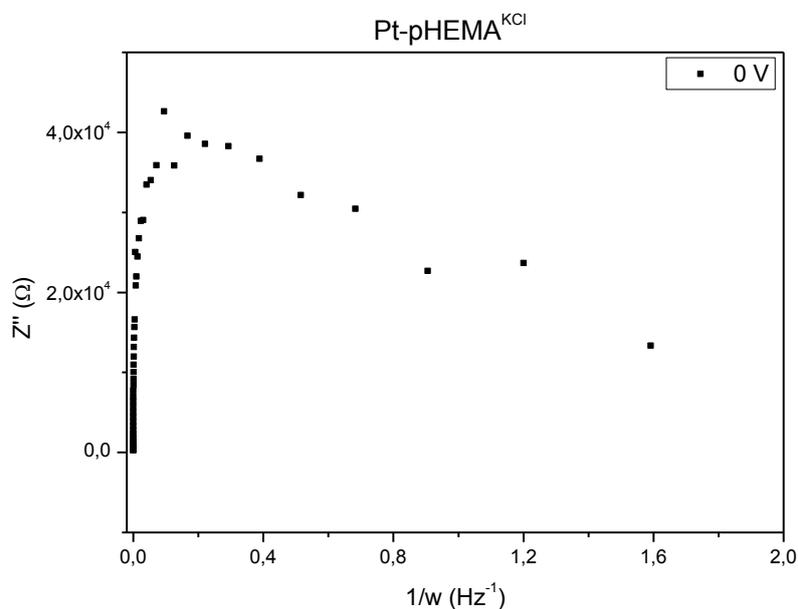


Figura E.17 - Gráfico da parte imaginária em função do inverso da frequência angular para o eletrodo contendo pHEMA<sup>KCl</sup>.

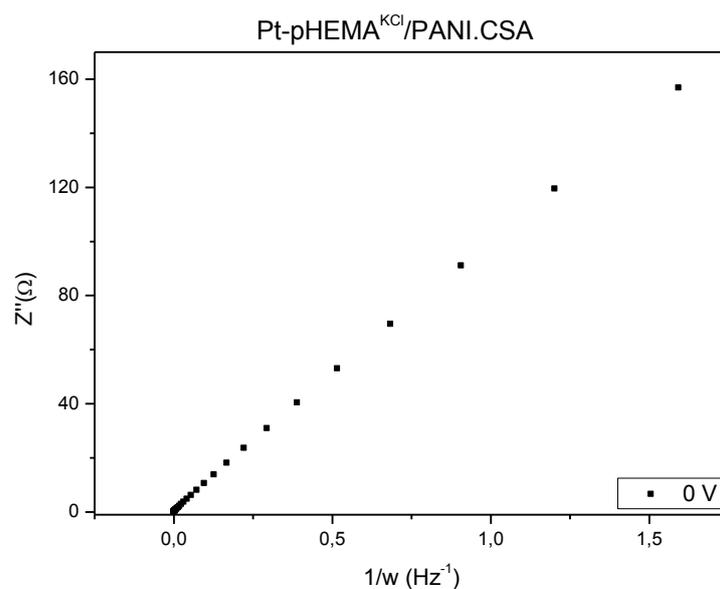


Figura E.18 - Gráfico da parte imaginária em função do inverso da frequência angular para o eletrodo contendo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA.

Não foi possível achar o valor da capacitância limite para os eletrodos de pHEMA<sup>KCl</sup> e pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA, pois observando as figuras E.19-20 nota-se que para o regime de baixas frequências as curvas não apresentaram região de saturação de carga impossibilitando a identificação da capacitância limite.

Na figura E.19 estão apresentadas as especificações da camada polimérica contendo pHEMA<sup>KCl</sup> e pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA.

<b>Amostras</b>	<b>Espessura <math>d</math> da camada polimérica (mm)</b>	<b>Altura do recobrimento <math>h</math> (mm)</b>	<b>Raio <math>r</math> do fio + polímero (mm)</b>
Eletrodo pHEMA <sup>KCl</sup>	$0,12 \pm 0,01$	$22,95 \pm 0,05$	$0,52 \pm 0,01$
Eletrodo pHEMA <sup>KCl</sup> /PANI.CSA	$0,35 \pm 0,01$	$24,75 \pm 0,05$	$0,75 \pm 0,01$

Figura E.19 – Especificações dos eletrodos contendo pHEMA<sup>KCl</sup> e pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA. (fonte: próprio autor).

As figuras E.20-21 são fotografias de amostras de fios de platina contendo pHEMA<sup>KCl</sup> puro e pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA, respectivamente.



Figura E.20 – Fotografia de dois fios de platina, um sem hidrogel e outro com hidrogel  $\text{pHEMA}^{\text{KCl}}$  aderido no fio. (Fonte: próprio autor)



Figura E.21 – Fotografia do hidrogel eletroativo  $\text{pHEMA}^{\text{KCl}}/\text{PANI.CSA}$  aderido no fio de platina. (Fonte: próprio autor)

Na tabela E.4 se encontram os valores dos parâmetros elétricos encontrados para os eletrodos de  $\text{pHEMA}^{\text{KCl}}$ ,  $\text{PANI.CSA}$  e  $\text{pHEMA}^{\text{KCl}}/\text{PANI.CSA}$ . Lembrando que para todos estes parâmetros levou-se em conta a não uniformidade e não homogeneidade dos filmes poliméricos que recobrem o eletrodo de platina, assim as medidas de difusão, condutividade, resistividade e permissividade são medidas efetivas destes filmes poliméricos.

Tabela E.4 - Valores do ajuste dos gráficos das figuras E.13-18 para a  $R_{s(AC)}$ ,  $R_L$ ,  $C_g$  e  $C_L$  e dos valores das medidas  $D_{ef}$ ,  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_{ef}$ ,  $\sigma_{ef}$  e  $\rho_{ef}$  calculados a partir das fórmulas C.9,10 e 12.

<b>Amostras</b>	<b>Eletrodo pHEMA<sup>KCl</sup></b>	<b>Eletrodo PANI.CSA</b>	<b>Eletrodo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA</b>
Resistência $R_{s(AC)}$ ( $\Omega$ )	99,50	0,38	1,77
Resistência $R_L$ ( $\Omega$ )	$1,53 \cdot 10^5$	485,51	3,43
Capacitância $C_g$ (F)	$6,58 \cdot 10^{-9}$	$2,54 \cdot 10^{-6}$	$15,36 \cdot 10^{-6}$
Capacitância $C_L$ (F)	-	0,10	-
Coeficiente de difusão efetivo $D_{ef}$ ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	-	$1,35 \cdot 10^{-4} \pm 0,28 \cdot 10^{-4}$	-
Permissividade elétrica relativa $\epsilon_r$	$1,18 \cdot 10^3 \pm 0,12 \cdot 10^3$	$4,72 \cdot 10^5 \pm 0,01 \cdot 10^5$	$5,20 \cdot 10^6 \pm 0,01 \cdot 10^6$
Permissividade elétrica efetiva $\epsilon_{ef}$ (F/m)	$1,05 \cdot 10^{-8} \pm 0,08 \cdot 10^{-8}$	$4,18 \cdot 10^{-6} \pm 0,18 \cdot 10^{-6}$	$4,61 \cdot 10^{-5} \pm 0,03 \cdot 10^{-5}$
Condutividade elétrica efetiva $\sigma_{ef}$ ( $\Omega \cdot \text{m}$ ) <sup>-1</sup> ou (S/m)	$1,04 \cdot 10^{-5} \pm 0,04 \cdot 10^{-5}$	$3,48 \cdot 10^{-3} \pm 0,09 \cdot 10^{-3}$	$0,98 \pm 0,05$
Resistividade elétrica efetiva $\rho_{ef}$ ( $\Omega \cdot \text{m}$ ) <sup>1</sup>	$9,61 \cdot 10^4 \pm 0,13 \cdot 10^4$	$2,87 \cdot 10^2 \pm 0,07 \cdot 10^2$	$1,02 \pm 0,16$

Analisando os resultados da tabela E.4 observa-se um baixo valor para a resistência em série  $R_s$  (resistência relacionada com o transporte da massa de solução) para o eletrodo

contendo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA, este resultado sugere uma atividade catalítica favorável de íons e cargas tanto na solução quanto na matriz do eletrodo modificado. Aliás, este foi o melhor resultado para resistência em série  $R_s$  dos três eletrodos contendo pHEMA/PANI.CSA.

Pode-se notar um alto valor de capacitância geométrica para o pHEMA<sup>KCl</sup>, o que é esperado como um parâmetro elétrico característico de um material dielétrico e isolante. Já os valores para a permissividade e a condutividade efetivas para o hidrogel puro, foram bem baixos. Estes resultados estão em coerência com a baixa transferência eletrônica nas interfaces eletrólito/polímero e polímero/eletrodo para o pHEMA [10].

É possível perceber que o eletrodo modificado pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA apresentou o melhor resultado para os valores de permissividade e condutividade efetiva elétrica. Isto confirma a sugestão feita de que a PANI.CSA não se depositou na matriz do pHEMA<sup>KCl</sup> puro, permitindo uma transferência de carga altamente efetiva nas interfaces eletrólito/polímero e polímero/eletrodo se comparado aos outros eletrodos. Pode-se concluir previamente, que de todos os eletrodos modificados obtidos neste trabalho o que apresentou os melhores resultados para aplicação como bioeletrodo foi o eletrodo de pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA, pois ele efetivamente integra excelentes propriedades eletroquímicas e a biocompatibilidade do hidrogel pHEMA tornando promissor a sua aplicação como biossensores implantáveis.

### **E.2.3. Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A caracterização por espectroscopia infravermelha do polímero pHEMA<sup>KCl</sup> eletrodepositado no eletrodo se realizou empregando um espectrofotômetro FTIR Spectrum 100 (Perkin Elmer), no intervalo de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , equipado com um acessório de refletância total atenuada (ATR).

Na figura E.22 se mostra o espectro correspondente ao monômero 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) e o polímero pHEMA<sup>KCl</sup>. Em ambos os espectros se observam as bandas correspondentes à vibração do grupo OH ( $\nu_{\text{OH}}$ ) em torno de 3460  $\text{cm}^{-1}$  e dos grupos CH ( $\nu_{\text{CH}}$ ) entorno de 2975  $\text{cm}^{-1}$ , assim como a banda característica do grupo carbonila a 1731  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). No espectro correspondente ao pHEMA<sup>KCl</sup>, pode ser visto ademais o alargamento dos sinais, típico dos espectros de materiais poliméricos, e o desaparecimento da banda

localizada a  $1641\text{ cm}^{-1}$ , que aparece no espectro do monômero HEMA, correspondente à vibração da dupla ligação C=C ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) [16].

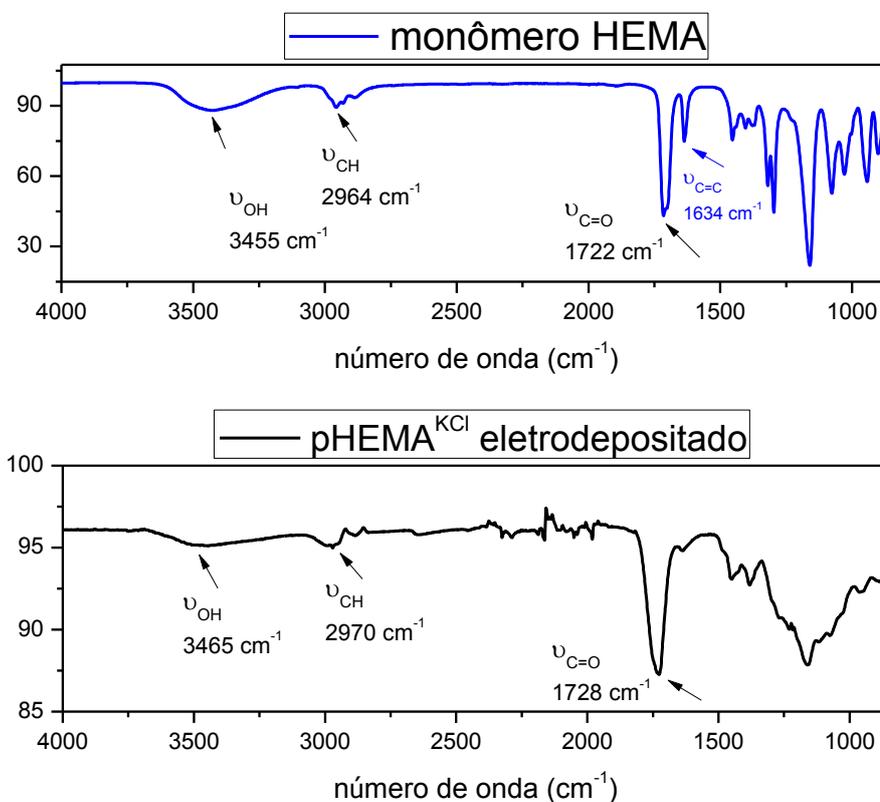


Figura E.22 – Espectros infravermelhos do monômero HEMA e do pHEMA<sup>KCl</sup> eletrodepositado no eletrodo de platina.

Nas figuras E.23(a), (b) e (c) observar-se os espectros infravermelhos correspondentes ao pHEMA<sup>KCl</sup> eletrodepositado no eletrodo de platina, da PANI.CSA eletrossintetizada na platina e da PANI.CSA eletrodepositada sobre o eletrodo recoberto com pHEMA<sup>KCl</sup>, respectivamente.

No espectro correspondente ao pHEMA<sup>KCl</sup> (vide figura E.23(a)) observa-se as bandas características deste polímero já discutido na figura E.22.

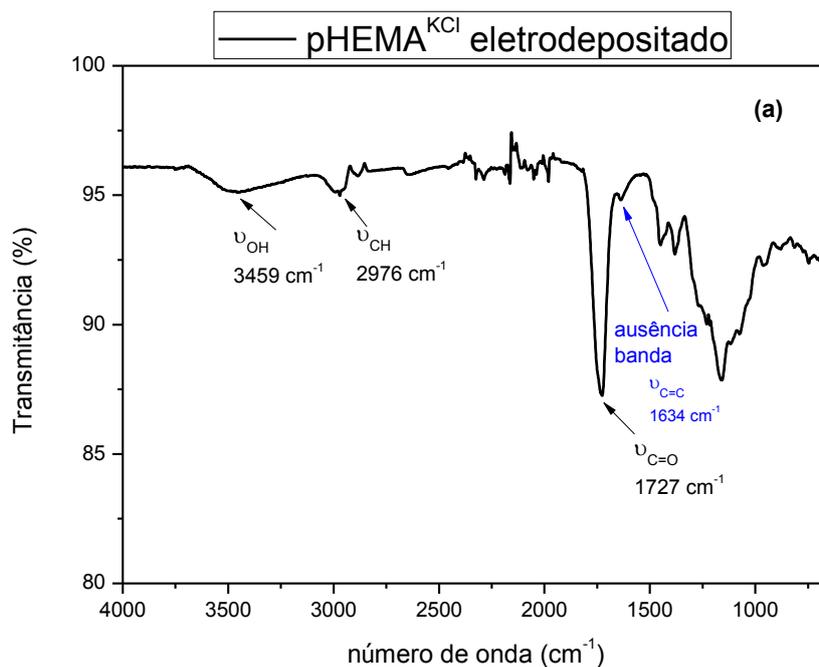


Figura E.23(a) - Espectro infravermelho do pHEMA<sup>KCl</sup> depositado no fio de platina no intervalo de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

Na figura E.23(b) se mostra o espectro correspondente da PANI.CSA eletrodepositada sobre o eletrodo platina. Neste espectro se observam as bandas correspondentes à vibração de estiramento do anel quinóide e benzóide ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) em torno de  $1550 \text{ cm}^{-1}$  e  $1434 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Pode-se também observar a banda característica à vibração de estiramento do grupo CN ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ) em aminas secundárias em torno de  $1280 \text{ cm}^{-1}$ . Já as bandas centradas em torno de  $1211$  e  $1054 \text{ cm}^{-1}$  correspondem à vibração correspondente ao grupo CH ( $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ) no plano de flexão da posição 1,4 do anel, respectivamente. No mais não foi possível perceber mais bandas de vibração de comprimento de onda menor [17].

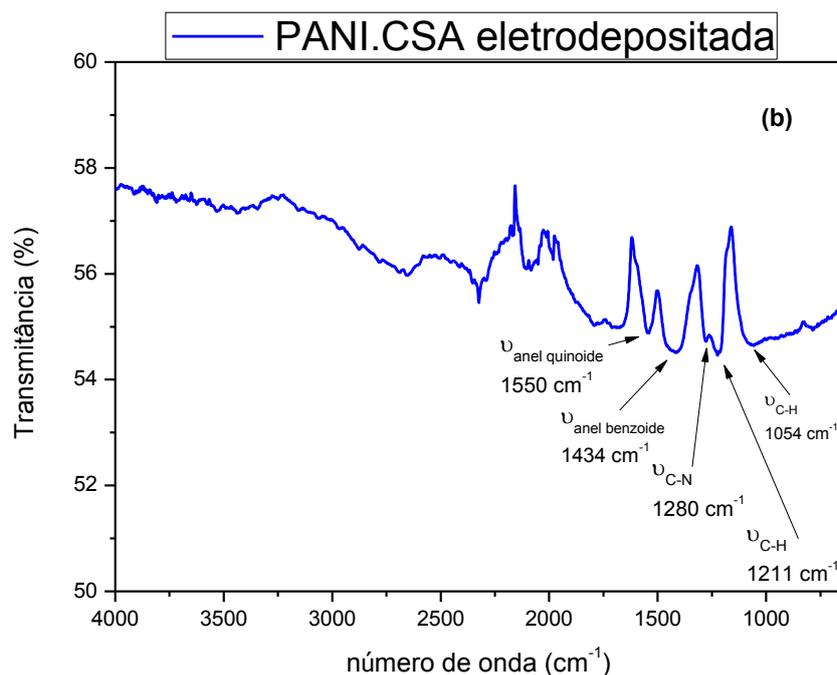


Figura E.23(b) - Espectro infravermelho da PANI.CSA eletrodepositada no fio de platina no intervalo de 4000 a  $650 \text{ cm}^{-1}$ .

Na figura E.23(c) podemos perceber a presença das bandas correspondentes às vibrações características de ambos os polímeros  $\text{pHEMA}^{\text{KCl}}$  e PANI.CSA, porém neste espectro foi possível observar as bandas correspondentes às vibrações dos grupos CH ( $\nu_{\text{C-N}}$ ) dentro e fora do plano de flexão e localizados nas posições 1,2 e 1,2,4 do anel ficando em torno de  $1033$  e  $815 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. As bandas  $1733$ ,  $1547$ ,  $1469$ ,  $1295$ ,  $1230$  e  $1127 \text{ cm}^{-1}$  no  $\text{pHEMA}^{\text{KCl}}$ /PANI.CSA sofreram um deslocamento, o qual a mudança destas bandas de absorção é um sinal de formação de ligações de hidrogênio entre a PANI.CSA e o  $\text{pHEMA}^{\text{KCl}}$  puro. As bandas atribuídas as vibrações de estiramento do anel quinoide ( $1547 \text{ cm}^{-1}$ ) e do anel benzoide ( $1469 \text{ cm}^{-1}$ ) podem ser também detectadas no  $\text{pHEMA}^{\text{KCl}}$ /PANI.CSA indicando a integração da PANI.CSA no  $\text{pHEMA}^{\text{KCl}}$  puro [14].

O pico em  $815 \text{ cm}^{-1}$  correspondente ao anel benzeno 1,4 dissustituído pode indicar que o filme de PANI.CSA consiste provavelmente em oligômeros de massa molar baixa [18,19]. Estas faixas características confirmam a formação de um filme polimérico condutor na superfície do  $\text{pHEMA}^{\text{KCl}}$  puro [19].

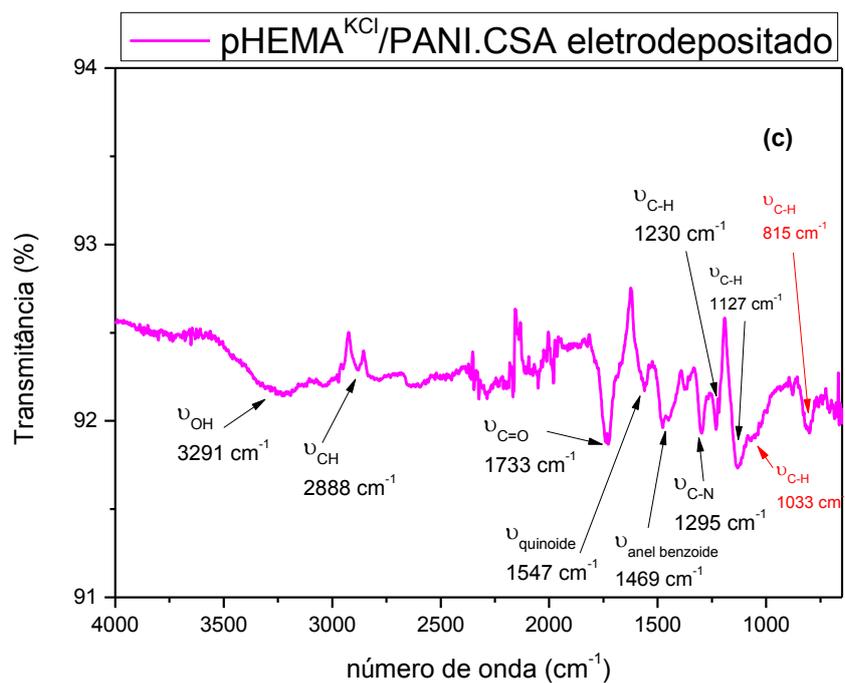
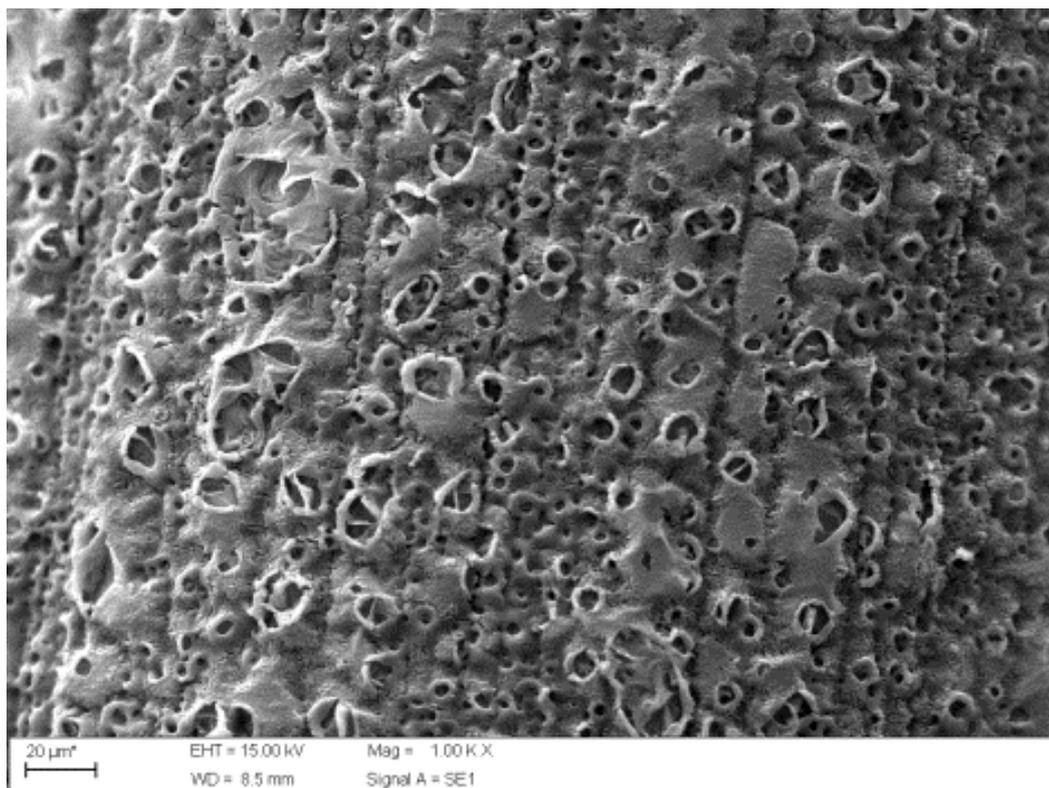


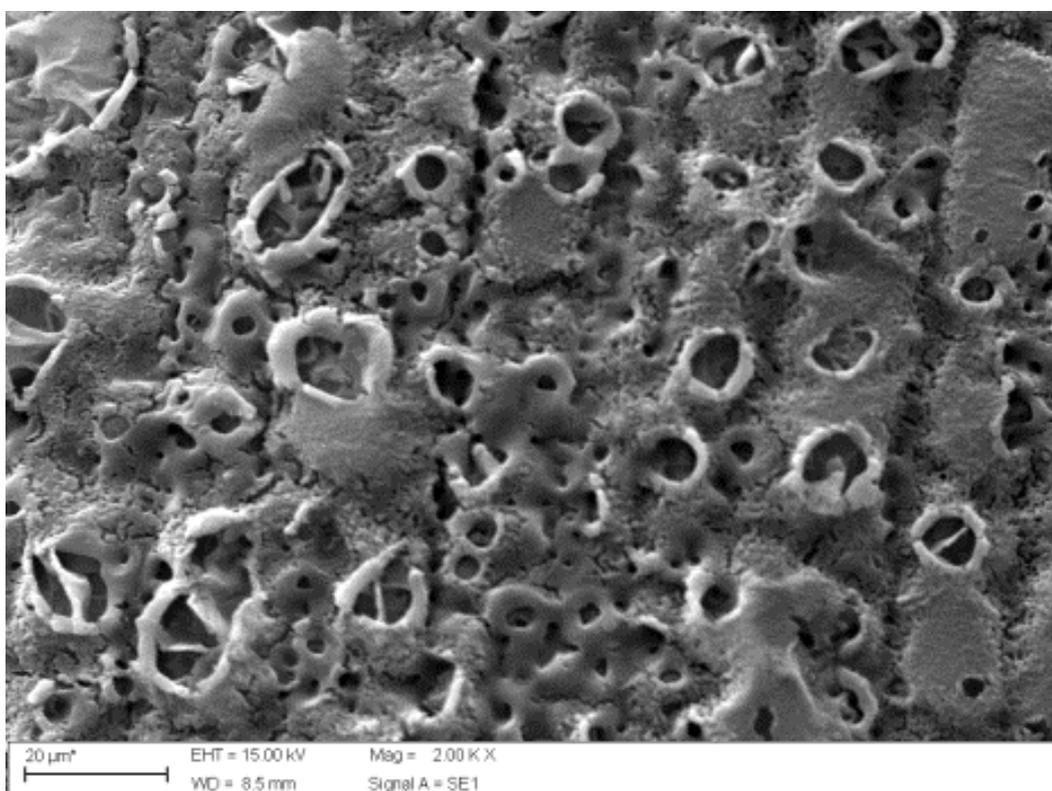
Figura E.23(c) - Espectro infravermelho do eletrodo de pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA no intervalo de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>.

#### E.2.4. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

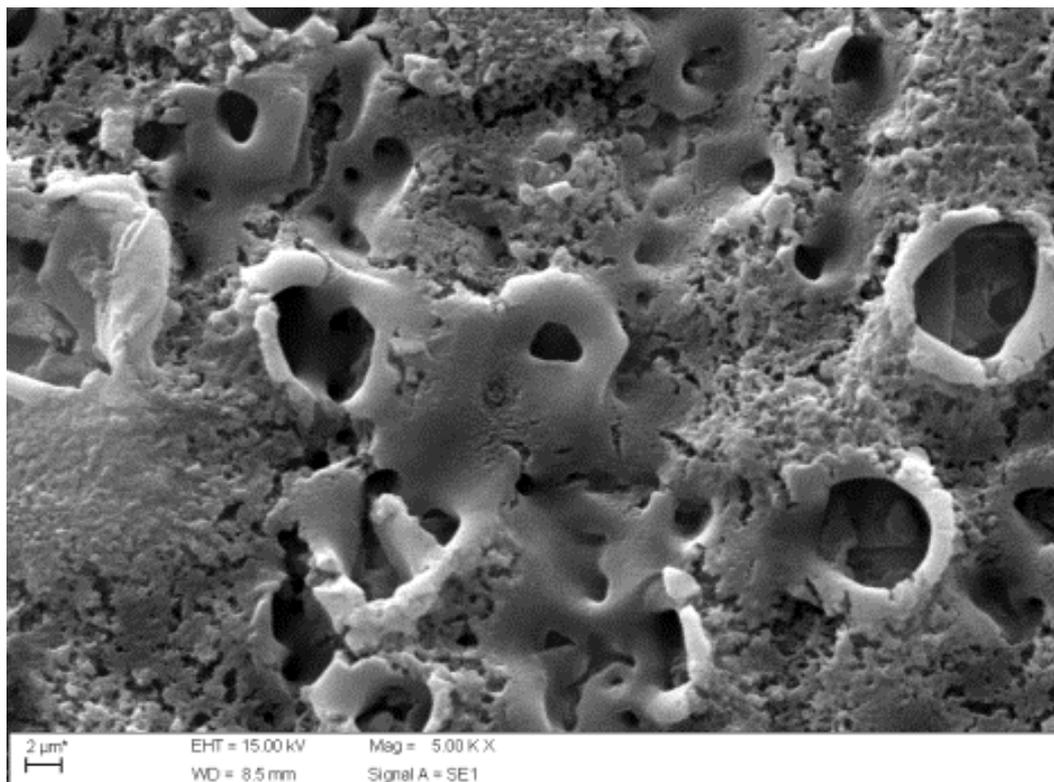
A morfologia do pHEMA<sup>KCl</sup> puro e do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA depositado no eletrodo foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura no microscópio eletrônico de bancada MEV Philips-XL 30 equipado com detector de elétrons retroespelhados.



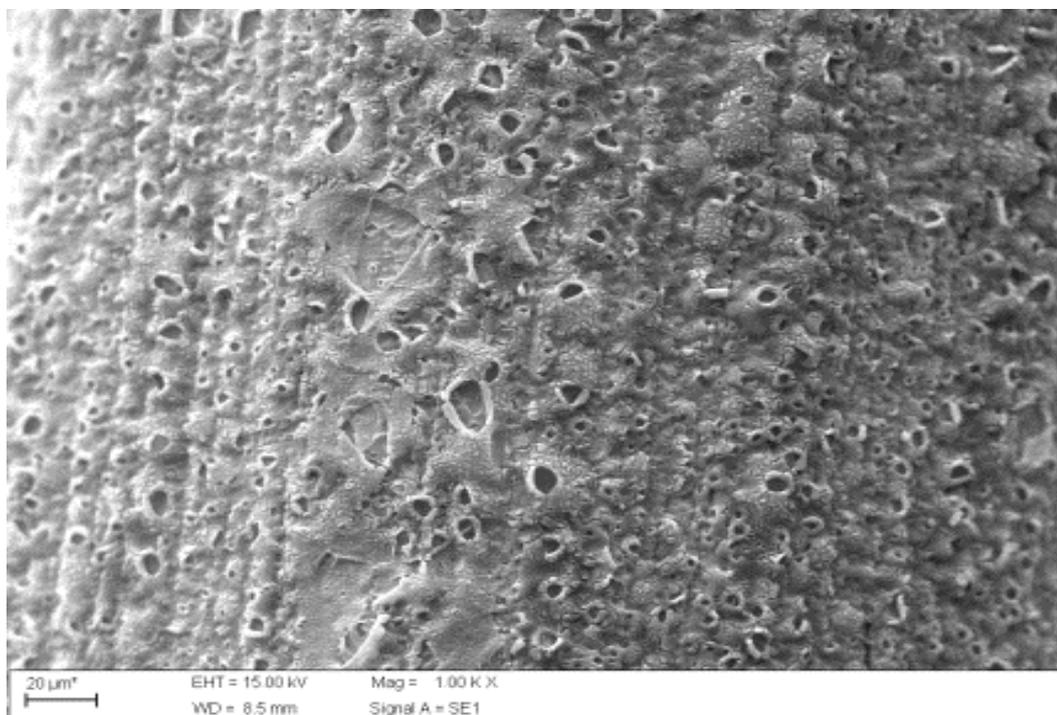
(A)



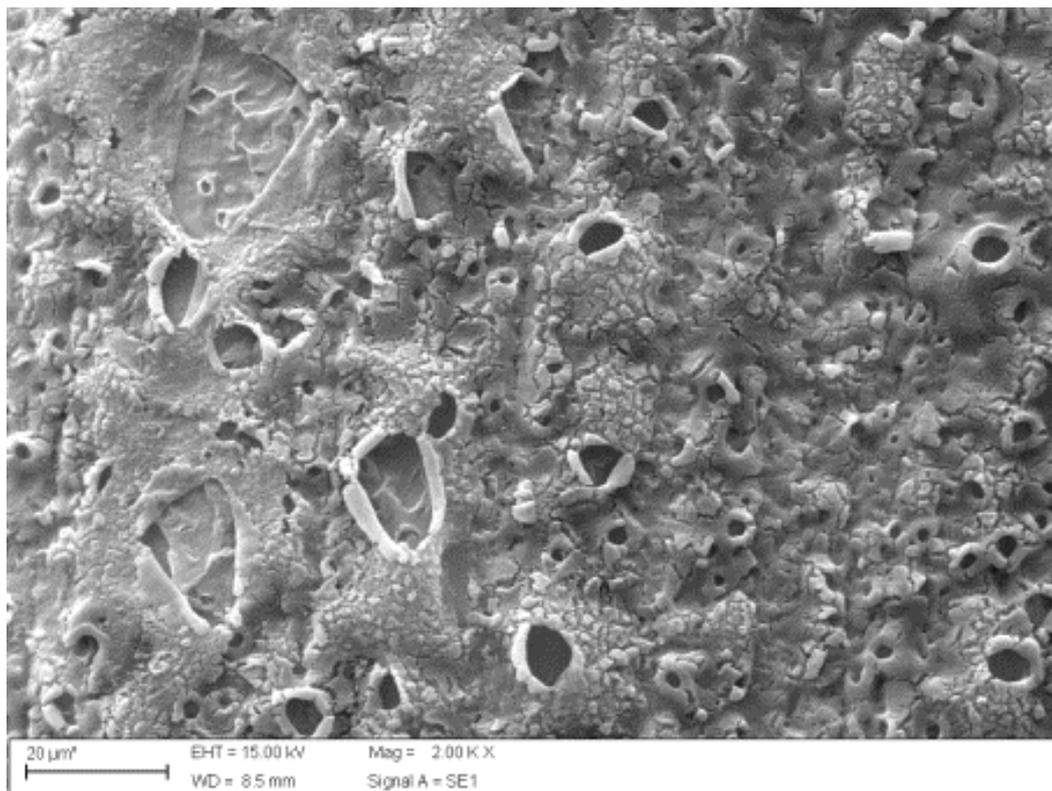
(B)



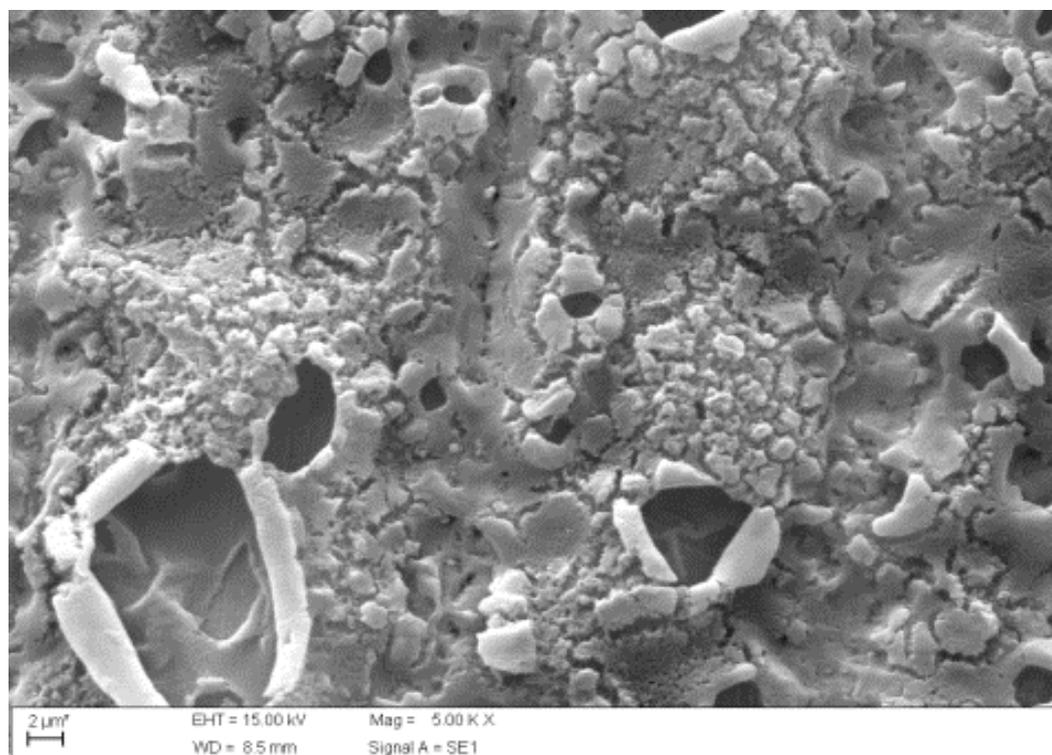
(C)



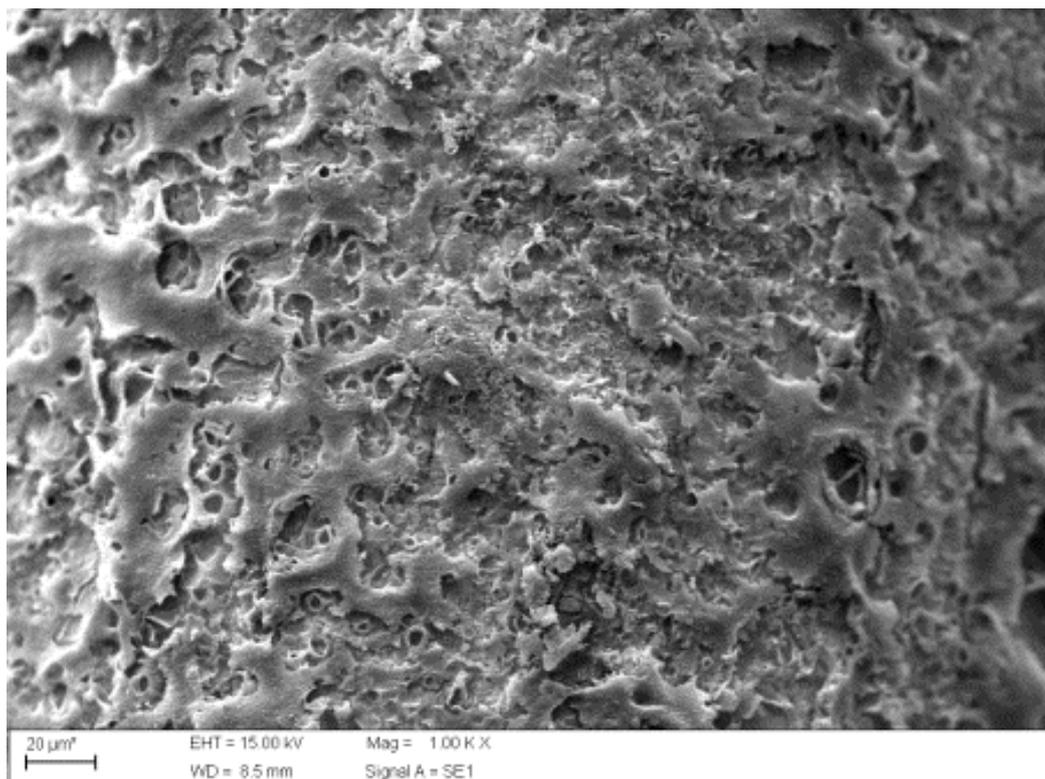
(D)



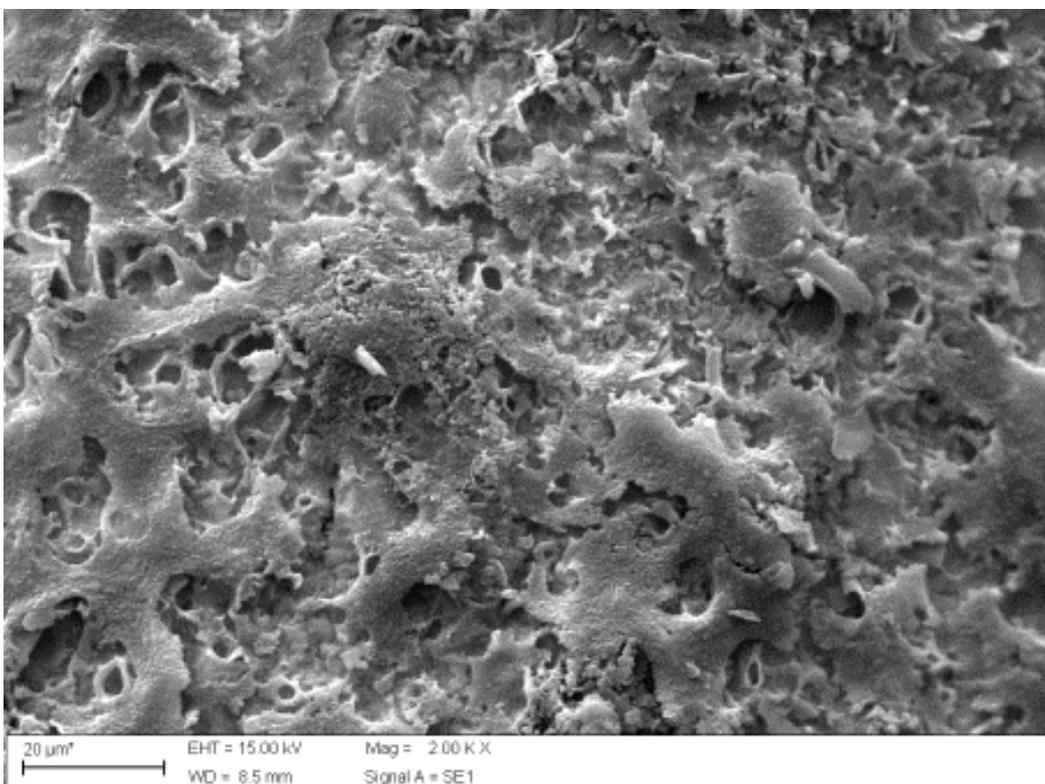
(E)



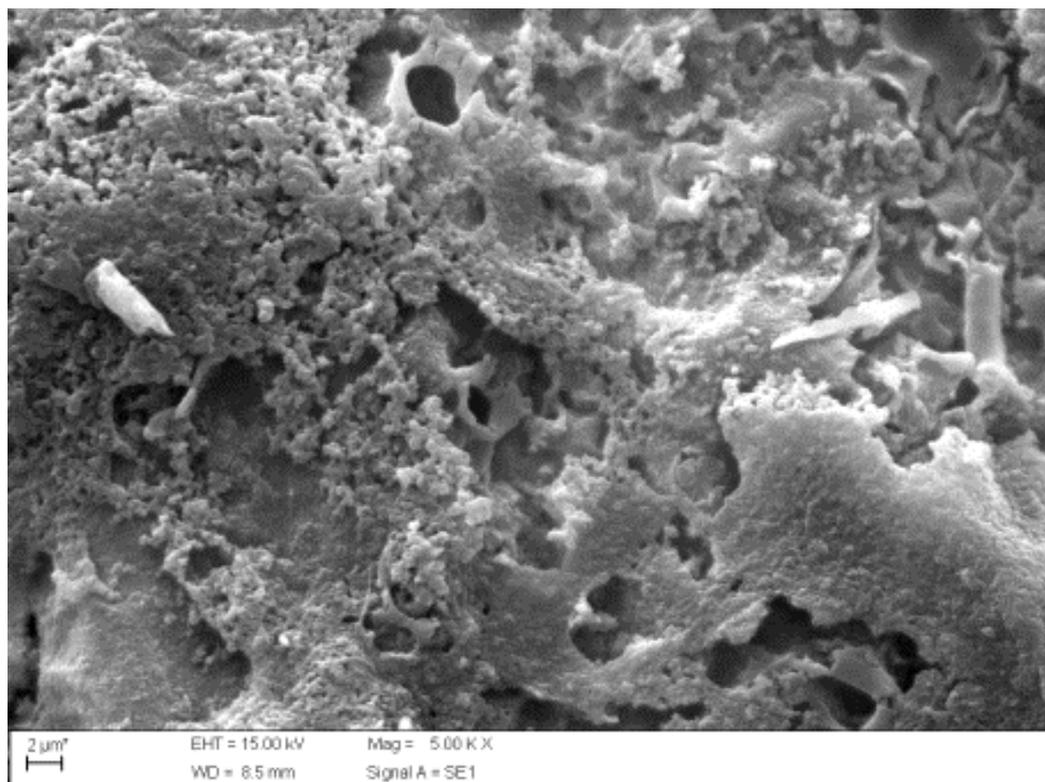
(F)



(G)



(H)



(I)

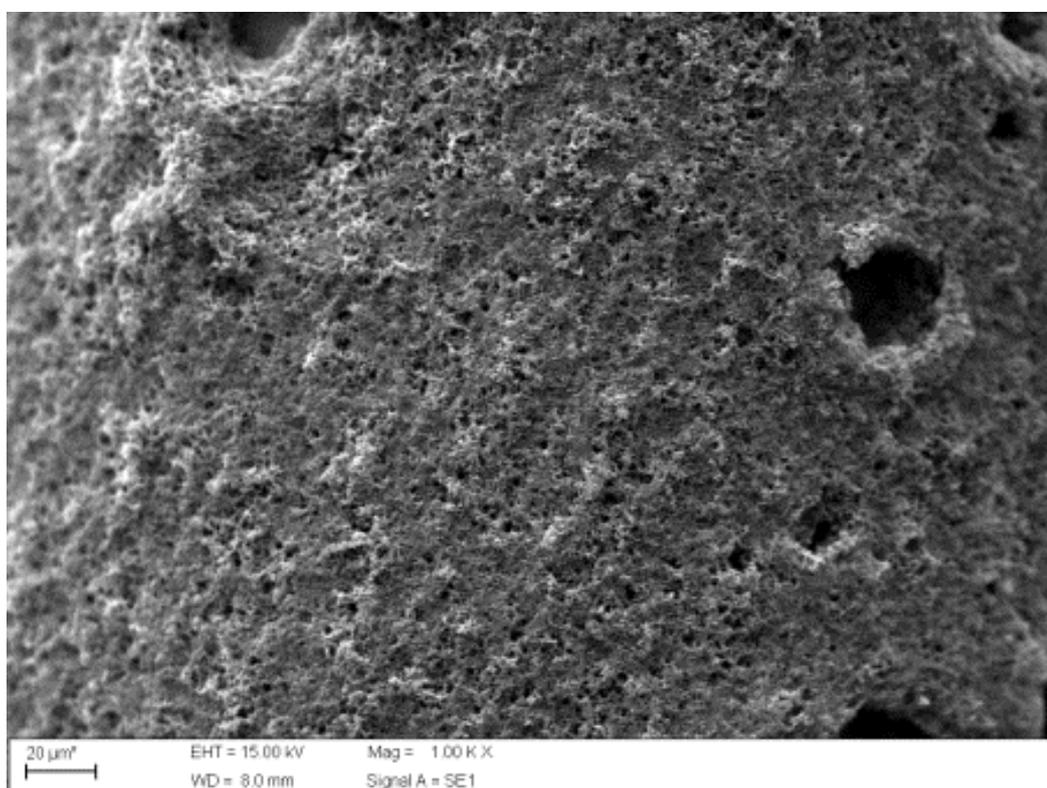
Figura E.24 - Micrografias do pHEMA eletrodepositado no eletrodo de platina (A, D e G: 1000x), (B, E e H: 2000x) e (C, F e I: 5000x) realizados a corrente constante de 125, 225 e 325 mA, respectivamente.

Na figura E.24 mostram-se as micrografias correspondentes do recobrimento do eletrodo de platina com pHEMA<sup>KCl</sup>. A estas escalas se observam recobrimentos relativamente irregulares no eletrodo de platina, com algumas zonas deficientes da adesão do material polimérico. O hidrogel de pHEMA<sup>KCl</sup> revelou ter paredes finas, ásperas e heterogêneas de polímero ao mesmo tempo que apresentou poros interligados contínuos que podem fornecer canais para fluxo de alguma fase móvel. O tamanho dos poros e a porosidade podem ser ajustados controlando as condições síntese, tais como dosagens de iniciador, agente de reticulação, temperatura de reação e concentração do monômero HEMA ou mesmo as condições de polimento. Estes poros reduzem a resistência difusional e facilitam a transferência de massa devido à elevada área de superfície interna [20,21]. É bem provável que a PANI.CSA começa a sua polimerização nesta região áspera e porosa.

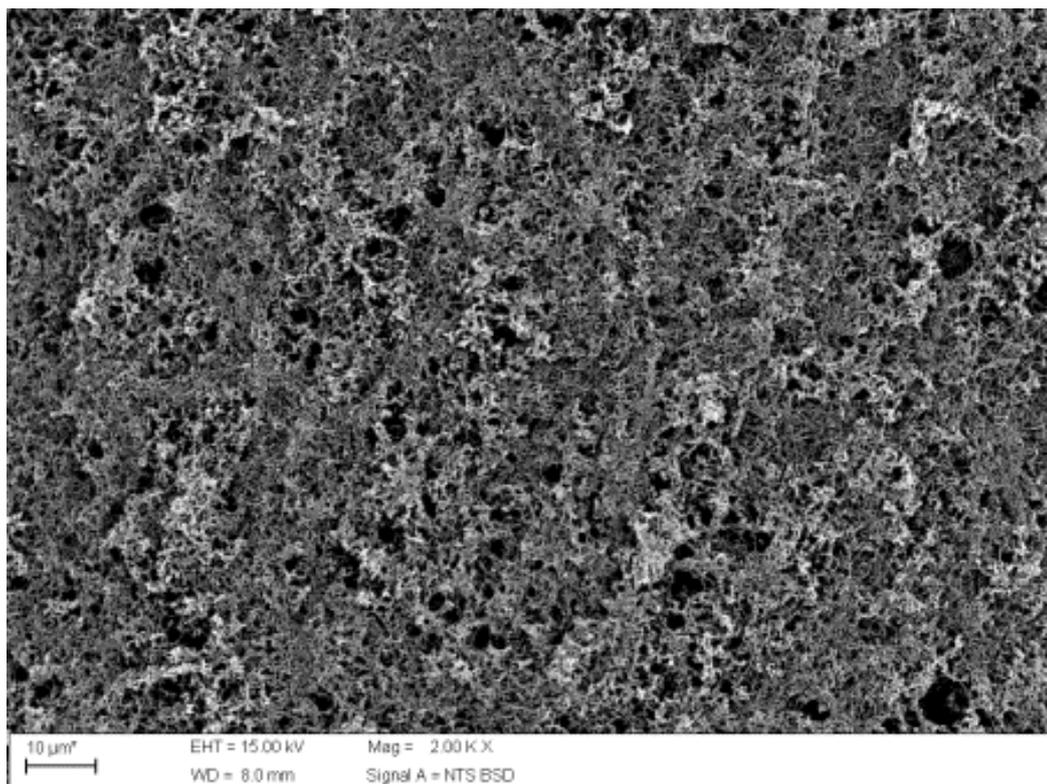
Como podemos perceber nas figuras E.24 (A), (D) e (G) os hidrogéis de pHEMA<sup>KCl</sup> depositados no eletrodo de platina possuem morfologias similares, porém percebeu-se que a quantidade de poros diminui levemente com o aumento da corrente de polimerização, isto

pode ser explicado exatamente pela diminuição da resistência à difusão iônica do eletrólito na superfície do eletrodo [21].

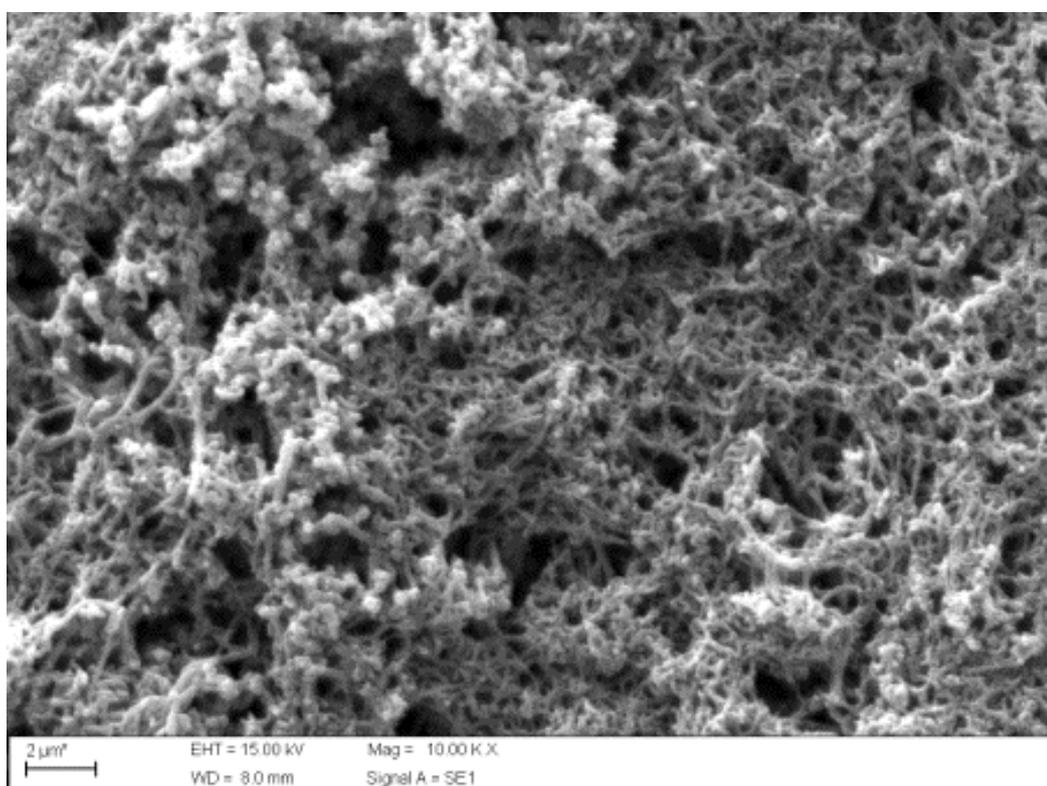
Nas figuras E.25 (A), (B) e (C) se referem as micrografias da PANI.CSA eletrodepositada no eletrodo de platina. À semelhança dos trabalhos [22,23], como pode ser visto, o filme de PANI.CSA mostra uma estrutura solta e fibrilar, o qual é típico de um filme de PANI.CSA compacto e espesso. As cadeias de polianilina crescem perpendicularmente a partir de um aglomerado de núcleos e são eles que produzem o corpo de uma fibra. Novos núcleos são provavelmente produzidos diretamente na frente hidrofóbica da fibra em crescimento [24,25].



(A)



(B)



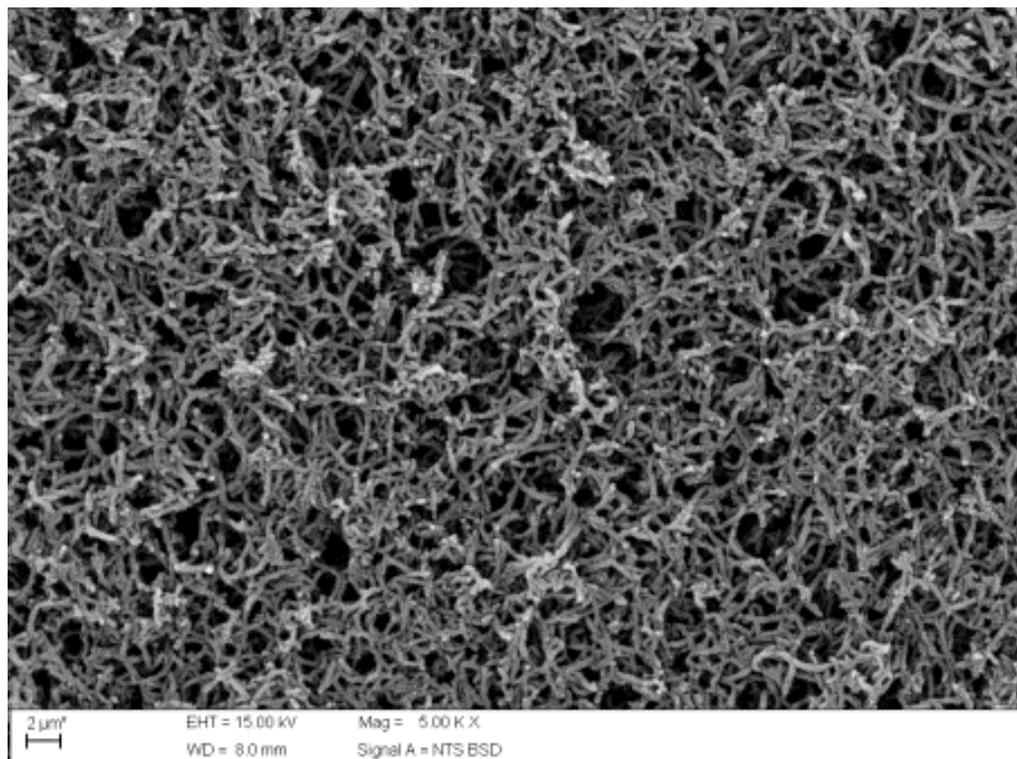
(C)

Figura E.25 - Micrografias da PANI.CSA eletrodepositada no eletrodo de platina por voltametria cíclica (A: 1000x), (B: 2000x) e (C: 10000x).

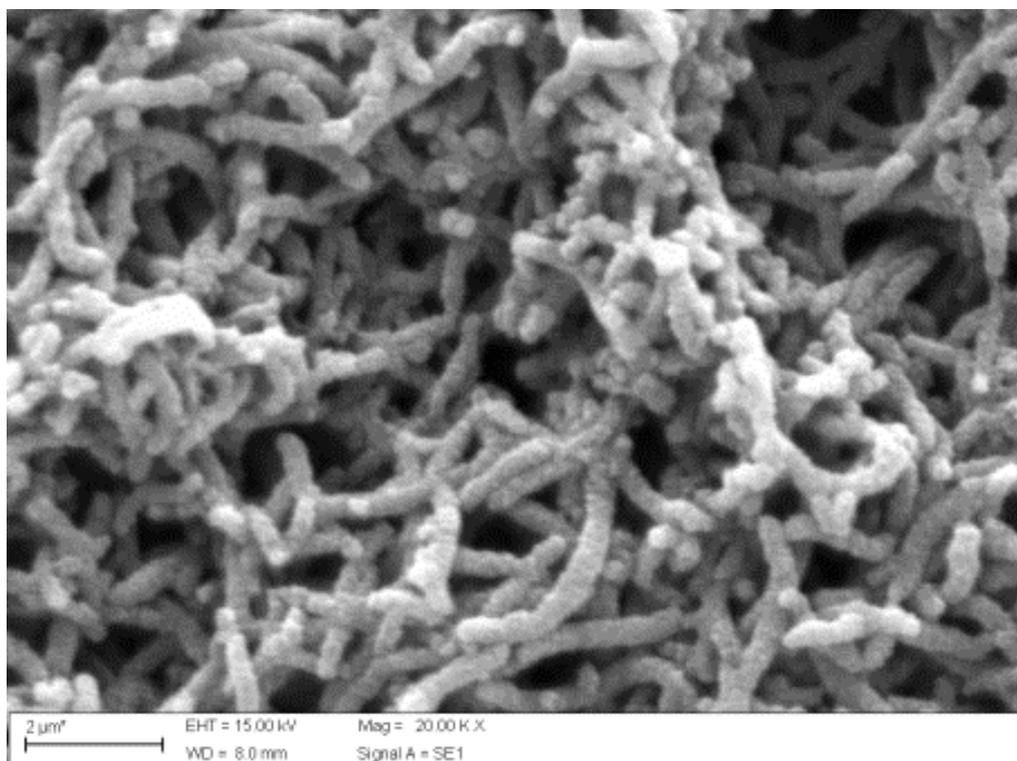
Nas figuras E.26 (A), (B), (C) se referem as micrografias do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA eletrodepositado no eletrodo de platina. Observou-se que a figura E.26 apresenta em sua morfologia rugosidade característica de cadeias poliméricas reticuladas e/ou interpenetrantes sob as condições experimentais. É evidente que o pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA resultante é de fato uma rede interpenetrante, bem interligada e capaz de capturar grandes quantidades de eletrólito líquido nestas estruturas microporosas. A PANI.CSA eletropolimerizada espalhou-se nas superfícies interior e exterior do pHEMA<sup>KCl</sup> formando um canal adicional para condução iônica melhorada [14]. A estrutura altamente porosa da película proporciona uma grande área superficial e diminui a resistência à difusão iônica do eletrólito na superfície do eletrodo [20,21]. É possível observar também na figura E.26 (C) uma estrutura fibrilar da amostra, caracterizada pela presença da PANI.CSA revestindo o eletrodo de pHEMA<sup>KCl</sup>. Esta morfologia tipo fibrilar e porosa obtida via polimerização em meio ao ácido canforsulfônico é bem conhecida da literatura [11,24].



(A)



(B)



(C)

Figura E.26 - Micrografias do pHEMA/PANI.CSA eletrodepositado no eletrodo de platina por voltametria cíclica (A: 2000x), (B: 5000x) e (C: 20000x).

### E.2.5. Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico do pHEMA<sup>KCl</sup>, da PANI.CSA e do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA é apresentado por curvas termogravimétricas e são apresentadas na figura E.27.

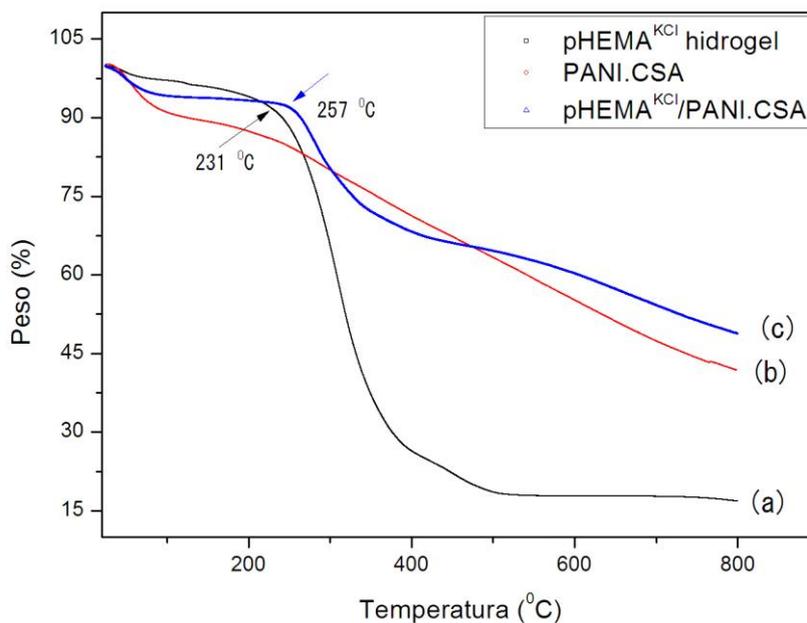


Figura E.27 – Curva de TGA obtidas para o pHEMA<sup>KCl</sup> (a), da PANI.CSA (b) e do pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA (c).

Para o termograma do hidrogel pHEMA<sup>KCl</sup> observar-se na figura E.27(a) que ocorre primeiramente uma pequena perda de massa em torno de 3% da massa total, possivelmente devido a presença de água na estrutura do hidrogel de pHEMA<sup>KCl</sup>. A temperatura de degradação da cadeia polimérica acontece em torno de 231°C. A literatura reporta aproximadamente esta temperatura de degradação para o pHEMA [27,28]. A 500°C ocorre a completa degradação do hidrogel.

Para a PANI.CSA (vide figura E.27(b)) nota-se primeiramente uma perda de massa relativa à água, seguida de uma perda contínua de massa (em torno de 10%) entre 100°C e 230°C [29]. Na literatura é reportado para a PANI dopada com ácido canforsulfônico que até a uma temperatura de cerca de 100°C ocorre somente perda de água e a partir de 230°C ocorre a degradação de CSA, assim a utilização de temperaturas abaixo de 230°C não deve prejudicar gravemente a amostra de polianilina dopada com CSA [29,30]. A degradação da

cadeia de PANI acontece de maneira contínua entre 230°C e 800°C, permanecendo um resíduo de 42%.

Para o hidrogel eletroativo, pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA, a perda de massa inicial começa praticamente à temperatura ambiente até 100°C, atribuída à expulsão de água embebida da matriz polimérica. Após a perda de água o material estabiliza, mantendo-se termicamente estável até 257°C, onde se inicia a degradação do hidrogel eletroativo, com um perfil semelhante ao observado na degradação do pHEMA e da PANI.CSA, ou seja, primeiro uma perda inicial rápida (porém não tão rápida quanto ao observado para o hidrogel) seguido de uma perda de massa contínua. O perfil do termograma para o pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA mostra um comportamento sinérgico, respeito à degradação térmica observada nos componentes individuais do hidrogel eletroativo. O hidrogel eletroativo também se mostra termicamente mais estável que os componentes individuais, o que sugere a formação de uma rede interpenetrante entre ambos os polímeros. Observa-se uma estabilidade inicial se comparado à degradação do pHEMA e da PANI.CSA, seguido de uma perda de massa da rede interpenetrante semelhante à perda observada na degradação da cadeia do pHEMA e PANI.CSA. A estabilidade térmica do hidrogel eletroativo respeito aos componentes também está refletida no resíduo, observando-se a 800°C um resíduo de 49% [13,31].

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FLORY, P. J. Principles of polymer chemistry. 5 ed., Cornell University Press, 1953.
- [2] ODIAN, G. Principles of polymerization. 4 ed., pg. 6, John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [3] SHAPOVAL, G. S. Cathodic initiation of reactions of macromolecule formation and degradation. Theoretical and Experimental Chemistry, vol. 30 (6) 1994.
- [4] NAYAK, B.; BHAKTA, R. C. Electroinitiated polymerization of methyl methacrylate in two phase media. Journal of Applied Electrochemistry 13 105-110 (1983).
- [5] CRAM, S. L.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G.; BROWN, H. R. Mechanism of electropolymerisation of methyl methacrylate and glycidyl acrylate on stainless steel. Electrochimica Acta 47 1935-1948 (2002).
- [6] BAUTE, N.; MARTINOT, L.; JEROME. R. Investigation of the cathodic electropolymerization of acrylonitrile ethylacrylate and methylmethacrylate by coupled quartz crystal microbalance analysis and cyclic voltammetry. Journal of Electroanalytical Chemistry 472 83-90 (1999).

- [7] DECKER, C.; VATAJ, R.; LOUATI, A. Synthesis of acrylic polymer networks by electroinitiated polymerization. *Progress in Organic Coatings*, 50, 263-268, 2004.
- [8] ARIAS-PARDILLA, J. et al. Synthesis electropolymerization and oxidation kinetics of an anthraquinone-functionalized poly (3,4 ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta*, v. 55, n.5, p 1535-1542, 2010.
- [9] HORAK, D.; HLIDKOVÁ, H.Č HRADIL, J.; LAPCIKOVÁ, M.; SLOUF, M. Superporous poly (2-hydroxyethyl methacrylate) based scaffolds: Preparation and characterization. *Polymer* 49 (2008) 2046-2054.
- [10] MOHOMED, K. GERASIMOV, T. G. MOUSSY, F. HARMON, J. P. A broad spectrum analysis of the dielectric properties of poly(2-hydroxyethyl methacrylate). *Polymer* 46 (2005) 3847-3855.
- [11] MOTHEO, A. J.; Jr. SANTOS, J. R.; VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C. Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. *Polymer*, vol. 39, n. 26, pg. 6977-6982, 1998.
- [12] PLAMBECK, J. A. *Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications*, John Wiley and Sons, Canada, 1982.
- [13] OWINO, J. H. O.; AROTIBA, O. A.; BAKER, P. G. L.; GUISEPPI-ELIE A.; IWUOHA, E. I. Synthesis and characterization of poly(2-hidroxyethyl methacrylate)-polyaniline based hydrogel composites. *Reactive e Funcional Polymers* 68 (2008) 1239-1244.
- [14] LI, Q.; TANG, Q.; CHEN, H.; XU, H.; QIN, Y.; HE, B.; LIU, Z.; JIN, S.; CHU, L. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells from hydrophobic poly(hydroxyethyl methacrylate/glycerin)/polyaniline gel electrolyte. *Materials Chemistry and Physics* 144 (2014) 287-292.
- [15] BRUS, V. V.; KYAW, A. K. K.; MARYANCHUK, P. D.; ZHANG, J. Quantifying interface states and bulk defects in high-efficiency solution-processes small-molecule solar cells by impedance and capacitance characteristics. *Progress in photovoltaics: research and applications*. vol. 23 (2015) 1526-1535.
- [16] PRASHANTHA, K.; PAI, K. V. K.; SHERIGARA, B. S. Electrochemical synthesis of poly(2-hydroxyethylmethacrylate) hydrogel: Kinetics and Mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, 983-992, 2002.
- [17] MURUGESAN, R.; SUBRAMANIAN, E. Effect of organic dopants on electrodeposition and characteristics of polyaniline under the varying influence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HClO<sub>4</sub> electrolyte media. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, 731-739, 2003.
- [18] CAMALET, J. L. LACROIX, J. C. NGUYEN, T. D. AEIYACH, S. PHAM. M. C. PETITJEAN, J. LACAZE, P. C. Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 485 (2000) 13-20.

- [19] ADHIKARI, S. BANERJI, P. Polyaniline composite by in situ polymerization on a swollen PVA gel. *Synthetic metals* 159.23 (2009): 2519-2524.
- [20] OZGUR, E. BERELI, N. TURKMEN, D. UNAL, S. DENIZLI, A. PHEMA cryogel for in-vitro removal of anti-dsDNA antibodies from SLE plasma. *Materials Science and Engineering C* (2011).
- [21] PATIL, D. S.; SHAIKH, J. S.; DALAVI, D. S.; KALAGI, S. S.; PATIL, P. S. Chemical synthesis of highly stable PVA/PANI films for supercapacitor application. *Materials Chemistry and Physics*, 128 449-455 (2011).
- [22] NIU, L.; LI, Q.; WEI, F.; CHEN, X.; WANG, H. Electrochemical impedance and morphological characterization of platinum-modified polyaniline film electrodes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation. *J. Electroanalytical Chemistry*, 544, 121-128, 2003.
- [23] LABORDE, H.; LÉGER, J-M.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes Part 1: Platinum in polyaniline, 24, 219-226, 1994.
- [24] STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 1420-1481.
- [25] ZHANG, L. Meixiang W. Chiral polyaniline nanotubes synthesized via a self-assembly process. *Thin solid films* 477.1 (2005): 24-31.
- [26] DOS SANTOS, V. P.; TREMILIOSI, F. G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt (100) e Pt (110). *Química Nova*, v. 24, p. 856-863, 2001.
- [27] CAYKARA, T. et al. Thermal behavior of poly (2-hydroxyethyl methacrylate-maleic acid) networks. *Polymer degradation and stability* 80.2 (2003): 339-343.
- [28] Yu, Y. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, W. C. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid thin films from poly (acrylic) and monodispersed colloidal silica. *Polymer* 44.3 (2003): 593-601.
- [29] YANG, C. Y., et al. Thermal stability of polyaniline networks in conducting polymer blends. *Synthetic metals* 79.1 (1996): 27-32.
- [30] ABELL, L., et al. Thermal studies of doped polyaniline. *Synthetic metals* 84.1-3 (1997): 127-128.
- [31] RANNOU, P., NECHTSCHHEIN, M. Aging studies on polyaniline: conductivity and thermal stability. *Synthetic Metals* 84.1 (1997): 755-756.

## CONCLUSÕES

### **Das observações gerais dos materiais sintetizados e caracterizados conclui-se:**

✓ Dos resultados obtidos conclui-se que o polímero pHEMA apresenta boa aderência ao metal cobre, prata e platina, o que já é considerado como um grande avanço, uma vez que o trabalho consiste no desenvolvimento de um bioeletrodo, e o fato do pHEMA, um hidrogel biocompatível, não citotóxico, não antigênico, e não imunogênico, ter uma considerável adesão ao metal é uma das grandes expectativas do mercado. A junção de superfícies metálicas a substratos poliméricos têm grandes aplicações nas indústrias de dispositivos eletrônicos, alimentação e medicina.

✓ Quanto a síntese da polianilina conclui-se que a PANI dopada com ácido canforsulfônico e conseqüentemente o hidrogel eletroativo pHEMA/PANI.CSA podem ser obtidos eletroquimicamente em atmosfera ar e em temperatura ambiente. Tratando-se, portanto de um método simples, rápido e sem muitos custos. Além disso, o polímero PANI.CSA eletropolimerizado na matriz do pHEMA conferiu boa estabilidade química, térmica e baixa impedância ao eletrodo modificado pHEMA/PANI.CSA, sugerindo a formação de uma rede polimérica interpenetrante entre o hidrogel e o polímero eletroativo.

### **Das observações referentes às caracterizações dos materiais conclui-se:**

✓ A micrografia do pHEMA<sup>KCl</sup> foi possível observar recobrimentos relativamente irregulares no eletrodo de platina, com algumas zonas deficientes da adesão do material polimérico. Estes poros reduzem a resistência difusional e facilitam a transferência de massa devido à elevada área de superfície interna. É bem provável que a PANI.CSA começa a sua polimerização nesta região áspera e porosa. O filme de PANI.CSA mostrou uma estrutura solta e fibrilar caracterizando um filme de PANI compacto e espesso. O hidrogel eletroativo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA apresentou em sua morfologia rugosidade característica de cadeias poliméricas interpenetrantes, sendo possível observar uma estrutura fibrilar. Em contrapartida, a membrana eletroativa de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA obtida por método químico mostrou uma superfície porosa interconectada, com morfologia globular.

- ✓ O espectro UV-Vis confirmou a interação entre o hidrogel pHEMA<sup>APS</sup> e a PANI.CSA.
- ✓ O FTIR confirmou a síntese eletroquímica tanto do pHEMA<sup>APS</sup> quanto do pHEMA<sup>KCl</sup> sobre o eletrodo de platina. Foi confirmada a polimerização da anilina sintetizada via eletroquímica e dopada com ácido canforsulfônico além de confirmar o estado de oxidação de esmeraldina. Confirmou-se também a síntese eletroquímica da PANI.CSA nos eletrodos contendo pHEMA<sup>KCl</sup> e pHEMA<sup>APS</sup>.
- ✓ A polimerização do pHEMA<sup>APS</sup> obtido através da síntese eletroiniciada por cronopotenciometria mostrou uma cinética de primeira ordem e os parâmetros termodinâmicos do estado de transição confirmaram que a reação acontece através do mecanismo radicalar.
- ✓ O pHEMA<sup>APS</sup> obtido através da síntese eletroiniciada por cronopotenciometria mostrou uma massa molecular viscosimétrica elevada da ordem de 10<sup>5</sup> g/mol. Na análise de intumescimento para o hidrogel de pHEMA<sup>APS</sup> foi verificado um sobreinchamento inicial seguido de uma diminuição do mesmo até alcançar o inchamento (intumescimento) de equilíbrio do hidrogel, efeito este conhecido como overshooting effect.
- ✓ Em relação ao tipo de transporte, o hidrogel de pHEMA<sup>APS</sup> apresentou transporte anômalo ou não Fickiano ( $n \approx 0,7$ ), ou seja, a taxa de difusão é comparável a taxa de relaxação das cadeias poliméricas.
- ✓ A espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou um alto valor de  $R_{ct}$  para a membrana de pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA preparada por método químico. Este resultado é esperado pelas características da membrana, formada por uma rede interpenetrante do polímero condutor na matriz do polímero isolante. O eletrodo contendo o pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA eletrodepositado no fio de platina mostrou um caráter heterogêneo, são observados dois arcos com diferentes valores de resistência. Este resultado sugere que a PANI.CSA polimerizada eletroquimicamente não formou uma rede interpenetrante na matriz do pHEMA<sup>APS</sup>, mas sim na superfície do eletrodo ou na superfície da matriz do pHEMA<sup>APS</sup>. Este resultado foi confirmado pelo valor alto do coeficiente de difusão, mostrando que a transferência de íons e moléculas na matriz deste eletrodo é mais facilitada se comparada a movimentação na matriz do eletrodo pHEMA<sup>APS</sup>/PANI.CSA. O eletrodo contendo o pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA mostrou um caráter menos resistivo e o maior valor para a

condutividade elétrica efetiva de todos os eletrodos, revelando que este eletrodo reuniu as melhores características para a aplicação como um bioeletrodo.

✓ O estudo por voltametria cíclica revelou que o pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA obtido é um hidrogel eletroativo mostrando um processo redox característico das formas leucoesmeraldina a sal esmeraldina. A partir da análise eletroquímica, podemos afirmar que este processo eletroativo é difusional e quasi-reversível. Verificou-se experimentalmente que o eletrodo modificado pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA revelou o maior valor para a condutividade elétrica efetiva, tais características indicam que este hidrogel eletroativo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA pode ser empregado no desenvolvimento de um bioeletrodo com uma superfície que mimetize o tecido cerebral e simultaneamente confira características condutoras.

✓ A análise termogravimétrica para o pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA revelou que o hidrogel eletroativo é termicamente mais estável que os componentes individuais, o que sugere a formação de uma rede interpenetrante entre ambos os polímeros.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho serviu como base para o desenvolvimento de um hidrogel eletroativo com aplicações como bioeletrodo e que este contivesse uma superfície que mimetizasse o tecido cerebral e simultaneamente conferisse características condutoras. Atualmente o hidrogel eletroativo pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA depositado na superfície de platina está sendo alvo de estudos de biocompatibilidade. Para perspectivas futuras, é relevante fazer um estudo da condutividade elétrica efetiva destes eletrodos em função da temperatura. Outro estudo importante a se fazer, seria analisar o comportamento da impedância eletroquímica a valores de frequências mais baixos do que os avaliados neste estudo ( $< 0,1$  Hz) para o pHEMA<sup>KCl</sup>/PANI.CSA de tal forma a conseguir calcular o coeficiente de difusão para este hidrogel eletroativo. Pode-se deixar como trabalho futuro, a análise de uma formação mais controlada dos filmes de hidrogel pHEMA no eletrodo. Este controle pode ser feito por vários fatores como por exemplo, um polimento mais fino no eletrodo e/ou um controle que minimizasse o borbulhamento durante as sínteses nos fios de platina.