



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO - NÍVEL DE MESTRADO EM QUÍMICA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO,
ELETROGRAVIMÉTRICO E ESPECTROFOTOMÉTRICO
DA OXIDAÇÃO DO *p*-AMINOFENOL (*p*-Aph) E DA
OXI-REDUÇÃO DOS FILMES FORMADOS SOB
DIFERENTES pH DO MEIO

HEBERT ALMEIDA MENEZES

ORIENTADOR: Prof. Dr. GILBERTO MAIA

CAMPO GRANDE/MS
2005

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO,
ELETROGRAVIMÉTRICO E ESPECTROFOTOMÉTRICO
DA OXIDAÇÃO DO *p*-AMINOFENOL (*p*-A_{Ph}) E DA OXI-
REDUÇÃO DOS FILMES FORMADOS SOB DIFERENTES pH
DO MEIO**

HEBERT ALMEIDA MENEZES

**Dissertação apresentada como um dos
requisitos para obtenção do título de Mestre
em Química junto ao Departamento de
Química da Universidade Federal de Mato
Grosso do Sul.**

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Maia

Campo Grande – MS

2005

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador por não poupar esforços na execução deste trabalho, pela dedicação na montagem dos sistemas experimentais e pelo auxílio na discussão e correção deste trabalho meus agradecimentos. E especialmente pelos conselhos e amizade, minha sincera amizade.

Aos meus pais pelas noites em claro, pelas preocupações e angustias

A CAPES pela bolsa concedida.

A PROPP/UFMS na figura da Pró-Reitora de Pesquisa e Pós-Graduação Prof^a. Dr^a. Célia Maria de Oliveira pelo apoio e financiamento deste trabalho meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Silvio César de Oliveira pelo auxílio no início dos trabalhos durante a aquisição dos dados experimentais de microeletrogravimetria meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos do Departamento de Química e do Laboratório de Pesquisa LP5, pela convivência e paciência com que me aturaram durante a realização deste trabalho.

Aos professores Valdir, Márcia e Merlin pela convivência e incentivo meus sinceros agradecimentos.

A secretária do mestrado Maria Otávia Vasco pelos conselhos e amizade meus sinceros agradecimentos.

A todos que de alguma maneira contribuíram elaboração e realização deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE ESQUEMAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
CAPITULO I	1
1. BREVE INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	4
2. MATERIAIS E MÉTODOS	4
2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	4
2.2. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS	4
2.3. ELETRODOS	6
2.4. EQUIPAMENTOS	7
2.5. MÉTODOS DE LIMPEZA	7
2.6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	8
2.6.1. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	8
2.6.1.1. MEDIDAS CICLOVOLTAMÉTRICAS	8
2.6.1.2. MEDIDAS A POTENCIAL CONTROLADO	8
2.6.2. ESTUDOS ELETROGRAVIMÉTRICOS	9
2.6.2.1. AJUSTANDO A CAPACITÂNCIA DE CANCELAMENTO DA MICROBALANÇA	9
2.6.3. ESTUDOS ESPECTROELETROQUÍMICOS NA REGIÃO ESPECTRAL DO VISÍVEL (400-800 nm)	10
2.6.4. ESTUDOS ESPECTROELETROQUÍMICOS NA REGIÃO ESPECTRAL DO INFRAVERMELHO	10
2.7. TRATAMENTO MATEMÁTICO	11
2.7.1. CÁLCULO DA VARIAÇÃO DE MASSA	11

2.7.2. CÁLCULO DA ESPESSURA E RESISTIVIDADE DOS FILMES FORMADOS	12
2.7.3. CÁLCULO DO FLUXO MOLAR DAS ESPÉCIES	14
CAPÍTULO III	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	15
3.1. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E ELETROGRAVIMÉTRICO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DO <i>p</i> -A _{Ph}	15
3.1.1. EXPERIMENTOS CICLOVOLTAMÉTRICOS	15
3.1.2. EXPERIMENTOS A POTENCIAL CONTROLADO	25
3.2. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E ELETROGRAVIMÉTRICO DA OXI-REDUÇÃO DOS FILMES DE <i>p</i> -A _{Ph}	27
3.3. COMPORTAMENTO DO FLUXO MOLAR INSTANTÂNEO DE ESPÉCIES DURANTE A OXI-REDUÇÃO DOS FILMES DE <i>p</i> -A _{Ph}	32
3.4. COMPORTAMENTO DA ESPESSURA E DA RESISTIVIDADE DURANTE A FORMAÇÃO DOS FILMES DE <i>p</i> -A _{Ph}	36
3.5. COMPORTAMENTO DA ESPESSURA E DA RESISTIVIDADE DURANTE A OXI-REDUÇÃO DOS FILMES DE <i>p</i> -A _{Ph}	38
3.6. COMPORTAMENTO DA ESPESSURA E DA RESISTIVIDADE DURANTE A OXI-REDUÇÃO DOS FILMES DE <i>p</i> -A _{Ph} EM 30 CICLOS VOLTAMÉTRICOS CONTÍNUOS	42
3.7. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO NA REGIÃO DO VISÍVEL DURANTE A ELETRO-OXIDAÇÃO DO <i>p</i> -A _{Ph}	43
3.8. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO NA REGIÃO DO VISÍVEL DURANTE A OXI-REDUÇÃO DOS FILMES DE <i>p</i> -A _{Ph}	44
3.9. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) DURANTE A OXIDAÇÃO DOS FILMES DE <i>p</i> -A _{Ph}	47

3.10. PROVÁVEIS ESTRUTURAS DOS FILMES DE <i>p</i> -A _{Ph}	51
CAPÍTULO IV	55
4. CONCLUSÕES	55
4.1. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	58
5. REFERÊNCIAS	59

RESUMO

A finalidade do presente estudo é esclarecer a ocorrência ou a ausência da formação de filme polimérico durante a eletro-oxidação do *p*-aminofenol (*p*-APh, uma molécula muito simples e útil) em meio aquoso. Os resultados aqui descritos foram baseados nos dados coletados do estágio inicial do processo de eletro-oxidação com medidas eletrogravimétricas *in situ* com uma microbalança a cristal de quartzo e medidas espectroeletróquímicas *in situ* na região espectral do visível e do infra-vermelho. A formação de filme por eletro-oxidação do *p*-APh foi encontrada em toda faixa de pH investigada (2-12). Os filmes obtidos em valores de pH de 4, 6, e 8 apresentaram-se de interesse particular. O fator principal para a formação de filme deve-se a precipitação de complexos de transferência de carga, os quais para serem formados dependem totalmente do pH. Os filmes formados em pH 6 ou 8 tendem a ser mais espessos, mas apresentam uma menor retenção de carga. Aqueles gerados em pH 4 apresentam maior retenção de carga, apesar de sua espessura menor. No caso dos filmes produzidos em pH 4, a maior retenção de carga parece estar correlacionada com um maior número de ligações fenil-N-fenil do que as fenil-O-fenil, visto que um número igual de ligações fenil-N-fenil e fenil-O-fenil pareceu resultar em filmes com menos possibilidade de retenção da carga.

ABSTRACT

The purpose of the present study was to clarify the occurrence or absence of film formation during the electrooxidation of *p*-aminophenol (*p*-APh, a very simple and useful molecule) in aqueous medium. The results here described were based on data collected from the initial stage of the electrooxidation process with an *in situ* quartz crystal microbalance and *in situ* spectroelectrochemical measurements in the visible range and FTIR. Film formation upon electrooxidation of *p*-APh was found to occur in the entire pH range (2-12) investigated. Of particular interest were the films obtained at pH values of 4, 6, and 8. The main factor for film formation was charge-transfer complex precipitation, which was totally dependent on pH. The films formed at pH 6 or 8 tended to be thicker, but showed smaller charge retention. Those generated at pH 4 showed more charge retention, despite their smaller thickness. In the case of films produced at pH 4, more charge retention appeared to correlate with a larger number of phenyl-N-phenyl bonds than phenyl-O-phenyl ones, whereas an equal number of phenyl-N-phenyl and phenyl-O-phenyl bonds appeared to result in films with less possibility of charge retention.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Célula eletroquímica utilizada nos experimentos de microeletrogravimetria com o cristal de quartzo. 5
- Figura 2:** Célula de Teflon, com uma janela plana de CaF_2 na parte inferior, empregada nos experimentos de reflectância na região espectral do infravermelho. 5
- Figura 3:** Eletrodo de trabalho, cristal de quartzo com depósito de platina ou ouro polido. 6
- Figura 4:** Painel frontal da microbalança a cristal de quartzo. 10
- Figura 5:** Banco óptico de reflectância acoplado a um espectrofotômetro de FTIR, modelo MB100 (Bomem) 11
- Figura 6:** Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') para dois ciclos voltamétricos contínuos (primeiro e segundo ciclo), durante a eletrooxidação de 6 mmol l^{-1} de p-APh em tampão pH 2 (a, a'), pH 10 (b, b') e pH 12 (c, c'), em eletrodo de ouro (cristal de quartzo). Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . 16
- Figura 7:** Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') para dois ciclos voltamétricos contínuos (primeiro e segundo ciclo), durante a eletrooxidação de 6 mmol l^{-1} de p-APh em tampão pH 4 (a, a'), pH 6 (b, b') e pH 8 (c, c'), em eletrodo de ouro. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . 19
- Figura 8:** Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') para dois ciclos voltamétricos contínuos (primeiro e segundo ciclo), durante a eletrooxidação de 6 mmol l^{-1} de p-APh em tampão pH 4 (a, a'), pH 6 (b, b') e pH 8 (c, c'), em eletrodo de platina. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . 24

- Figura 9:** Perfis dinâmicos de j/t (a-c) e $\Delta m/t$ (a-c) para eletro-oxidação do p-APh, 6 mmol l⁻¹, a potencial controlado de 0,9 V vs ECS em tampão pH 4 (a), 0,6 V vs. ECS em tampão pH 6 (b) e tampão pH 8 (c), em eletrodo de ouro, durante 200 segundos. 25
- Figura 10:** Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') do quinto ciclo voltamétrico contínuo durante o processo redox dos filmes de p-APh em H₂SO₄ 0,5 mol l⁻¹. Filmes formados em tampão pH 2 (a, a'), pH 10 (b, b') e pH 12 (c, c'), em eletrodo de ouro. (Condições descritas na figura 6). Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 27
- Figura 11:** Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') do quinto ciclo voltamétrico contínuo durante o processo redox dos filmes de p-APh em H₂SO₄ 0,5 mol l⁻¹. Filmes formados em tampão pH 4 (a, a'), pH 6 (b, b') e pH 8 (c, c'), em eletrodo de ouro. (Condições descritas na figura 7). Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 28
- Figura 12:** Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') do quinto ciclo voltamétrico contínuo durante o processo redox dos filmes de p-APh em H₂SO₄ 0,5 mol l⁻¹. Filmes formados em tampão pH 4 (a, a'), pH 6 (b, b') e pH 8 (c, c'), em eletrodo de platina (Condições descritas na figura 8). Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 28
- Figura 13:** Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') do quinto ciclo voltamétrico contínuo durante o processo redox dos filmes de p-APh em H₂SO₄ 0,5 mol l⁻¹. Filmes formados em tampão pH 4 (a, a'), pH 6 (b, b') e pH 8 (c, c'), em eletrodo de ouro. (Condições descritas na figura 9). Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 31

- Figura 14:** Fluxos potenciodinâmicos/ E durante o processo redox dos filmes de p-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Filmes formados em tampão pH 4 (a), pH 6 (b) e pH 8 (c), em eletrodo de ouro. Dados calculados a partir da figura 11. 33
- Figura 15:** Fluxos potenciodinâmicos/ E durante o processo redox dos filmes de p-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Filmes formados em tampão pH 4 (a), pH 6 (b) e pH 8 (c), em eletrodo de platina. Dados calculados a partir da figura 12. 34
- Figura 16:** Variações da espessura e da resistividade (calculadas) vs. q dos filmes sendo precipitados durante dois ciclos voltamétricos contínuos (primeiro e segundo ciclo) da eletro-oxidação de 6 mmol l^{-1} de p-APh em tampão pH 4 (a), pH 6 (b) e pH 8 (c) sobre um em eletrodo de platina. 37
- Figura 17:** Variações da espessura e da resistividade vs. E calculadas para quinto ciclo voltamétrico contínuo durante o processo redox dos filmes de p-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Filmes formados em tampão pH 4 (a), pH 6 (b) e pH 8 (c), sobre eletrodo de platina (condições descritas na figura 8). Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . 39
- Figura 18:** Variações da espessura e da resistividade calculadas vs. o número de ciclos voltamétricos contínuos durante o processo redox dos filmes de p-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Filmes formados em tampão pH 6 (a) e pH 8 (b), sobre eletrodo de platina, nas condições descritas na figura 8. 42
- Figura 19:** Espectros de absorção (*absorbância*/ λ) da eletro-oxidação do p-APh, 6 mmol l^{-1} , a potencial controlado de $0,9 \text{ V vs. ECS}$ em tampão pH 4 (a), $0,6 \text{ V vs. ECS}$ em tampão pH 6 (b) e tampão pH 8 (c), em eletrodo de vidro recoberto de FTO, após 1600 segundos. 43
- Figura 20:** Espectros de absorção dos filmes de p-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ em diferentes potenciais, formados em pH 4 (a') e pH 8 (b') nas condições descritas na figura 19, em eletrodo de vidro recoberto com FTO. (a) 0, (b) 0,3 e (c) $0,6 \text{ V vs. ECS}$. 45

Figura 21: Perfis potenciodinâmicos $j/E(a)$ e Absorbância/ $E(a)$ em 576 nm (a) e $(dA/dt)/E$ (dados calculados da absorbância em a) em 576 nm (b) para a oxi-redução do filme de p-Aph em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. O filme foi formado nas condições descritas na figura 19, em eletrodo de vidro recoberto com FTO. 46

Figura 22: Espectros de reflectância de FTIR *in situ* dos filmes de p-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ em diferentes potenciais, formados em pH 4 (a') e pH 8 (b') nas condições descritas na figura 8, em eletrodo de platina. (a) 0, (b) 0,3 e (c) 0,6 V vs. ECS. 48

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Mecanismo de eletro-oxidação do p-APh sugerida por Heras e colaboradores [6].	17
Esquema 2: Mecanismo de eletro-oxidação do p-APh sugerido por Hawley e Adams [5].	17
Esquema 3: Complexos de transferência de carga.	18
Esquema 4: Caminhos de reação do fenol (onde R = hidrogênio ou anel adjacente na estrutura polimérica).	51
Esquema 5: Prováveis estruturas de cadeia fechada (a) e de cadeia aberta (b e c) para o poli-o-aminofenol [27].	52
Esquema 6: Prováveis comportamentos redox para as estruturas de cadeia fechada (a) e de cadeia aberta (b) para o poli-o-aminofenol [28].	52
Esquema 7: Mecanismo de eletropolimerização do m-aminofenol [4].	53
Esquema 8: Mecanismo de eletropolimerização do m-aminofenol [29].	53
Esquema 9: Estrutura do poli-p-aminofenol [7].	53
Esquema 10: Prováveis estruturas (redox) do poli-p-aminofenol formado em pH 4.	54
Esquema 11: Prováveis estruturas (redox) do poli-p-aminofenol formado em pH 6 e/ou 8.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Absorção arbitrária (cm^{-1}) dos modos normais vibracionais do <i>p</i> -APh (pastilha de KBr) e filmes de <i>p</i> -APh formados ciclovoltametricamente nos pH 4 e 8.	49
---	----

CAPÍTULO I

1. BREVE INTRODUÇÃO

Todos os compostos que podem, com sucesso, produzir filmes poliméricos condutores, têm algumas características básicas. Primeiro, eles são aromáticos e podem ser oxidados em potenciais anódicos relativamente baixos. Segundo, os compostos aromáticos passam por reações de substituição eletrofílicas onde as estruturas aromáticas são mantidas. Embora essas reações de polimerização sejam descritas via acoplamento de radicais, a suscetibilidade de um dado composto para passar por uma substituição eletrofílica é uma forma de se determinar se a eletropolimerização ocorre realmente dessa forma [1].

A estabilidade do cátion inicial também é um importante aspecto para a formação de filmes poliméricos. A formação de filmes resulta de cátions intermediários, com estabilidade intermediária, os quais favorecem as reações de acoplamento de radicais. Já os cátions mais estáveis difundem para longe da superfície eletródica e produzem produtos solúveis. E finalmente, cátions muito reativos reagem indiscriminadamente com o solvente e com outros nucleófilos na região próxima a superfície do eletrodo, diminuindo a reação de polimerização [1].

Gattrell e Kirk [2] estudaram o processo de passivação de um eletrodo de platina durante a eletrólise de fenol em uma solução de ácido sulfúrico. Os autores sugerem que a passivação é consistente com um modelo de passivação no qual camadas de material imóveis e não reativos são formados na superfície do eletrodo inibindo futuras reações. Os autores sugerem que a formação dessas camadas imobilizadas é iniciada pela formação de materiais com elevada massa molecular os quais permanecem nas vizinhanças da superfície do eletrodo. Esta formação conduz ao crescimento rápido da massa molecular resultando na diferenciação da estrutura do filme polimérico em uma maneira acelerada. Assim este material imobilizado é oxidado para formas menos reativas e a superfície do eletrodo torna-se efetivamente bloqueada para reações posteriores. Adicionais reações então ocorrem por tunelamento eletrônico sobre esta camada inibitória.

Barbero e colaboradores [3] estudaram a oxidação anódica do o-aminofenol em meios aquosos ácidos em diferentes materiais eletródicos e observaram a formação de um polímero

eletroativo de o-aminofenol. Os autores sugerem que a estrutura do poli-o-aminofenol é constituída principalmente de anéis fenoxiazinas, no entanto, reações secundárias e conseqüentemente, polímeros de cadeias secundárias, tornam a estrutura do poli-o-aminofenol mais complexa.

Taj e colaboradores [4] encontraram que m-aminofenol é eletropolimerizado em eletrodo de platina, potenciodynamicamente e potenciostaticamente, em meios de acetonitrila e metanol. Os autores sugerem que a polimerização ocorre envolvendo o grupo –OH produzindo ligações C-O-C. A terminação da cadeia pode ocorrer quando dois radicais livres reagem.

Hawley e Adams [5] descrevem a eletro-oxidação do *p*-aminofenol (*p*-APh) em soluções ácidas como um sistema teste padrão para reações químicas subseqüentes (reações químicas homogêneas seguindo transferências eletrônicas, também intituladas como um mecanismo EC). Os autores sugerem que a eletro-oxidação do *p*-APh envolve a retirada de dois elétrons e dois prótons, produzindo uma quinonaimina; na próxima etapa, a quinonaimina passa por uma hidrólise, produzindo *p*-benzoquinona. Os autores também sugerem que reações químicas secundárias entre *p*-benzoquinona e *p*-APh tornam-se bastante importantes a medida que o pH é elevado, tornando possível a ocorrência de reações de adição do tipo 1,4, envolvendo aminas e quinonas, formando por exemplo 2,5-bis(4-hidroxianilina)*p*-benzoquinona, quando a eletro-oxidação de *p*-APh produz filmes na superfície do eletrodo. Os autores propõem que estas reações de adição podem ocorrer mesmo em baixos pH.

Heras e colaboradores [6] estudaram a oxidação eletroquímica do *p*-APh em um eletrodo de mercúrio, em meio aquoso, com pH variando entre 4,5 e 12. Eles propuseram que a oxidação anódica global do *p*-APh é reversível e segue uma reação de dissociação de *p*-APh neutro (até pH 10,3) como primeira etapa. A segunda etapa consiste na primeira transferência de um elétron produzindo um radical absorvido. A terceira etapa envolve a segunda transferência de um elétron e a perda de um segundo próton, produzindo *p*-quinonaimina, o qual difunde para o seio da solução (quarta etapa). Finalmente, na quinta etapa, ocorre a hidrólise da *p*-quinonaimina à *p*-benzoquinona. Os autores não mencionam a formação de filmes de *p*-APh sobre a superfície do eletrodo.

Taj e colaboradores [7] realizaram estudos da eletropolimerização do *p*-APh em eletrodo de platina, em meio não aquoso, reportando a formação de filmes eletroativos e solúveis.

Eddy e colaboradores [8] e Ekinci e colaboradores [9] reportam a eletropolimerização do *p*-APh em meio aquoso para produzir biosensores amperométricos. Halaoui e

colaboradores [10] relatam modificação em superfície de carbono vítreo envolvendo redução de *p*-APh em meio aquoso ácido.

Schwarz e colaboradores [11] estudaram voltametricamente e espectroeletoquimicamente, na região do UV-visível, *p*-APh em eletrodo de ouro, em meio orgânico e aquoso. Os autores assumiram a detecção de um produto de oxidação, mas não relataram a formação de filmes.

Salavagione e colabores [12] estudaram espectroeletoquimicamente a oxidação de aminofenois em eletrodo de platina em meio ácido, no entanto, não detectaram a formação de qualquer filme polimérico na superfície do eletrodo quando *p*-APh foi usado em 1 mol l⁻¹ de HClO₄.

1.1. OBJETIVOS

O propósito do presente trabalho é esclarecer a ocorrência da formação de filmes durante a eletro-oxidação do *p*-APh em meio aquoso. Os resultados aqui descritos foram baseados em dados coletados durante o estágio inicial do processo de eletro-oxidação *in situ* do *p*-APh usando-se uma microbalança a cristal de quartzo e medidas espectroeletoquímicas na região do visível. Além disso, são abordados as características dos filmes de *p*-APh formados, usando-se medidas *in situ* de microbalança a cristal de quartzo e medidas espectroeletoquímicas na região do visível e do infravermelho, que possivelmente servirão como base para novas investigações de aplicações desses filmes como materiais electrocrômicos, condutores e não condutores, espessos e não espessos e com morfologias diferentes.

CAPÍTULO II

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados, ácido cítrico, ácido bórico, fosfato de sódio tribásico, sulfato de sódio e ácido sulfúrico, foram de grau analítico (Merck) sem nenhuma purificação adicional.

O monômero de *p*-aminofenol (Acros Organics, 97,5%) foi armazenado em atmosfera inerte (N₂) e na ausência de luminosidade.

Foram preparadas várias soluções de tampão universal [13] em diferentes pH a partir de uma solução A de ácido cítrico 0,05 mol l⁻¹ e ácido bórico 0,2 mol l⁻¹ e uma solução B de fosfato de sódio tribásico 0,1 mol l⁻¹, adicionado sempre que necessário sulfato de sódio para se manter a força iônica constante (I = 0,5).

Todas as soluções tampão foram preparadas com água deionizada obtida a partir de um sistema de purificação Milli-Q plus (Millipore).

A solução de *p*-aminofenol (6 mmol l⁻¹) foi preparada pela adição direta de 16,4 mg do monômero em 25 ml do eletrólito de suporte utilizado. Antes da realização dos experimentos a solução de *p*-aminofenol foi desaerada com gás nitrogênio (White Martins) por 15 min para evitar a oxidação do monômero.

2.2. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Nos experimentos de microeletrogravimetria utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro, com capacidade para aproximadamente 25 ml, de um compartimento, figura 1, com uma saída para solução na parte inferior, uma conexão lateral para acoplamento do cristal de quartzo e uma tampa em teflon com quatro orifícios, um para o eletrodo de referência, um para o eletrodo auxiliar e mais dois orifícios menores para entrada e saída de gases.

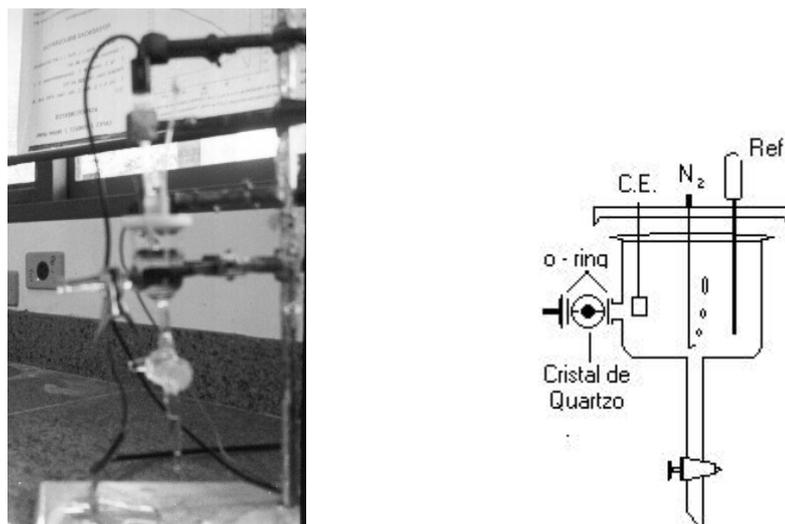


Figura 1: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos de microeletrogravimetria com o cristal de quartzo.

Nos experimentos espectroscópicos na região espectral do visível utilizou-se uma cubeta de quartzo com um centímetro de caminho óptico, onde foram inseridos os eletrodos de trabalho (eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor, FTO), auxiliar e referência e um capilar para desaerar a solução com gás nitrogênio.

Nos experimentos de espectroscopia de reflectância na região espectral do infravermelho foi utilizada uma célula de teflon de um compartimento (figura 2), contendo entradas para o eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar, eletrodo de referência e para um capilar para injeção de gás inerte, além de uma janela plana de CaF_2 no fundo da célula.



Figura 2: Célula de Teflon, com uma janela plana de CaF_2 na parte inferior, empregada nos experimentos de reflectância na região espectral do infravermelho.

2.3. ELETRODOS

Nos experimentos de microeletrogravimetria utilizou-se como eletrodo de trabalho cristais de quartzo de 5 MHz “corte transversal”, da Maxtek Inc. de 2,54 cm de diâmetro e 0,33 mm de espessura, com depósito de platina ou ouro, polido, em forma de chave, com 1,37 cm² de área ativa (em contato com a solução) e com região ativa de oscilação (área do deslocamento) limitada à área sobreposta das duas faces do eletrodo de 0,34 cm², que pode ser melhor entendida na figura 3 . Como eletrodo auxiliar utilizou-se uma folha de platina de 4,5 cm² de área geométrica.

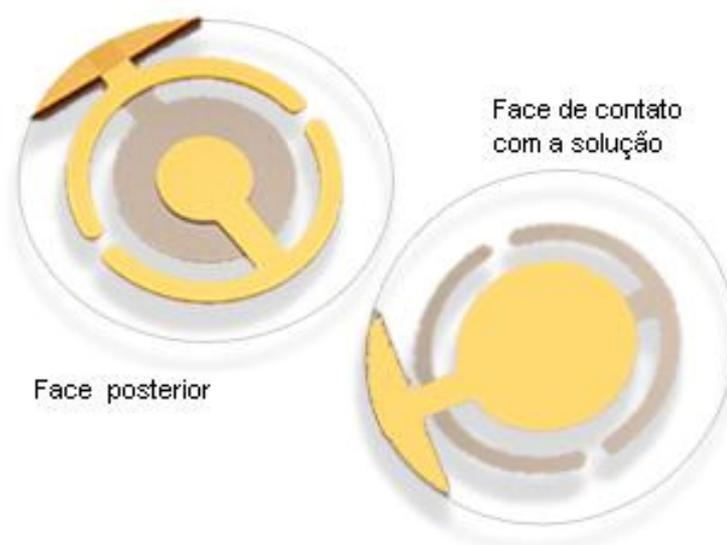


Figura 3: Eletrodo de trabalho, cristal de quartzo com depósito de ouro polido.

Nos experimentos espectrofotométricos utilizou-se um eletrodo de vidro coberto com FTO numa das faces, com aproximadamente 0,5 cm² de área exposta e resistência menor que 20Ω da Flexitec Orgânica, empresa sediada no Núcleo de Empreendedorismo e Projetos Multidisciplinares (NEMPS) do Centro politécnico da Universidade Federal do Paraná em Curitiba - Paraná. Como eletrodo auxiliar utilizou-se um fio de platina.

Nos experimentos de espectroscopia de reflectância na região espectral de infravermelho utilizou-se um eletrodo circular de platina, com 0,63 cm² de área, embutido em um cilindro de teflon com um orifício interno para passagem de um fio conectado na parte inferior do cilindro ao eletrodo de platina e na parte superior a um contato metálico rosqueado na outra extremidade do cilindro de teflon.

Em todos os experimentos utilizou-se como eletrodo de referência calomelano saturado (ECS), constituído pelo sistema Hg/Hg₂Cl₂/KCl/solução saturada de KCl.

2.4. EQUIPAMENTOS

As medidas eletroquímicas e eletrogravimétricas foram realizadas simultaneamente utilizando os seguintes equipamentos:

Um bipotenciostato modelo AFCBP01 da PINE INSTRUMENT COMPANY para as medidas eletroquímicas. Uma microbalança eletroquímica a cristal de quartzo MAXTEK modelo RQCM para as medidas eletrogravimétricas. Ambos equipamentos estavam acoplados um microcomputador para aquisição dos dados experimentais.

As medidas espectrofotométricas na região do visível (400 – 800 nm) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Hitachi modelo U-3000.

As medidas espectrofotométricas na região do infravermelho foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro de FTIR, modelo MB100 da BOMEM.

2.5. MÉTODOS DE LIMPEZA

A limpeza do eletrodo de trabalho de cristal de quartzo foi primeiramente realizada com algodão embebido em acetona. Posteriormente, o cristal foi submetido à seqüência de limpeza como segue: água destilada em abundância, solução ácida de permanganato de potássio 1 mol I^{-1} , novamente água destilada e, em seguida, uma solução de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1:1, passando por outra lavagem com água destilada em abundância.

O outro eletrodo de trabalho de substrato de FTO é quimicamente inerte e pode ser limpo utilizando diferentes procedimentos, optou-se por uma limpeza através de imersão em solução 1:1 de H_2SO_4 e HNO_3 durante 30 minutos, com posterior lavagem em água deionizada em abundância e isopropanol.

O eletrodo de platina utilizado nos experimentos de reflectância na região do infravermelho foi primeiramente lavado com água destilada, depois limpo com um algodão embebido em acetona e posteriormente polido com alumina de diferentes granulometrias, após cada polimento o eletrodo foi lavado com água destilada por 5 minutos em banho no ultra-som.

O eletrodo auxiliar, uma folha de Pt, foi limpo através de lavagem e ciclagem em H_2SO_4 0,5 M, tanto em potenciais catódicos (início do desprendimento de hidrogênio) quanto em potenciais anódicos (início do desprendimento de oxigênio).

O eletrodo de referência foi lavado com água destilada e seco antes de cada experimento.

A limpeza da célula eletroquímica, bem como do restante da vidraria utilizada, se deu por imersão em uma solução de KOH 10% em álcool e, em seguida, lavada com água destilada e seca em estufa.

2.6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.6.1. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

2.6.1.1. MEDIDAS CICLOVOLTAMÉTRICAS

Inicialmente pesou-se o *p*-aminofenol em balança analítica (Sartorius Research R160P) e solubilizou-se nas soluções tampão em diferentes pH (2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0). Em seguida, foram realizados 2 voltamogramas cíclicos consecutivos em solução de *p*-aminofenol 6 mmol l^{-1} . A velocidade de varredura foi de 5 mV s^{-1} .

Após a realização dos experimentos eletroquímicos para formação do filme a partir do monômero de *p*-APh, o conjunto célula eletroquímica e cristal de quartzo foi lavado com solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, posteriormente foram realizadas séries de trinta voltamogramas cíclicos contínuos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, com varredura de potencial entre 0 a 0,6 V vs. ECS e 50 mVs^{-1} de velocidade de varredura, para estudar o comportamento dos filmes formados.

2.6.1.2. MEDIDAS A POTENCIAL CONTROLADO

Após o preparo das soluções de *p*-APh, 6 mmol l^{-1} , em diferentes pH (4,0; 6,0 e 8,0), foram realizados vários experimentos a potencial controlado, cada experimento com duração de 200 segundos, para formação do filme polimérico de *p*-APh. Em seguida a formação do filme, a parte interna da célula eletroquímica e a superfície do cristal de quartzo, em contato com a solução de *p*-APh, foram lavadas com solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, posteriormente foram realizadas séries de 30 voltamogramas cíclicos em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, com varredura de

potencial de 0 a 0,6 V vs, ECS e 50 mV s^{-1} de velocidade de varredura, para estudar o comportamento do filme formado a potencial controlado nos diferentes pH.

Também foram realizados experimentos a potencial controlado para formação *in situ* do filme polimérico de *p*-APh em eletrodos de vidro recoberto com FTO, nos diferentes pH, durante 1600 segundos, após este tempo foram feitas varreduras de absorvância na região de comprimento de onda entre 400 e 800 nm. Depois da formação dos filmes poliméricos de *p*-APh a cubeta de quartzo e o eletrodo de vidro recoberto com FTO foram lavados com solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ e novamente foram feitas varreduras na região de comprimento de onda entre 400 e 800 nm, desta vez em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, posteriormente foram realizadas séries de 30 voltamogramas cíclicos em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, com varredura de potencial de 0 a 0,6 V vs, ECS e 50 mV s^{-1} de velocidade de varredura, para estudar o comportamento do filme formado a potencial controlado nos diferentes pH.

2.6.2. ESTUDOS ELETROGRAVIMÉTRICOS

Simultaneamente aos estudos eletroquímicos foram realizados estudos do comportamento eletrogravimétrico do monômero de *p*-APh oxidado e dos filmes formados, utilizando uma microbalança eletroquímica a cristal de quartzo.

Os dados obtidos foram utilizados para o calculo da massa, espessura, resistividade e fluxo molar das espécies, durante a formação e oxi-redução dos filmes de *p*-APh nos diferentes pH estudados.

2.6.2.1. AJUSTANDO A CAPACITÂNCIA DE CANCELAMENTO DA MICROBALANÇA.

Antes do início de cada medida, com o cristal devidamente fixado na célula eletroquímica e em contato com a solução em que a medida seria realizada, sem agitação, a microbalança foi ajustada. O ajuste formal da capacitância de cancelamento é crítico na obtenção de resultados precisos com alta resistência nos cristais (em meio aquoso fortemente carregado).

Durante o ajuste de capacitância é preciso lembrar que são necessários dois ajustes, um grosso (interruptor rotativo) e um fino (regulador de capacitor), onde a capacitância de compensação total é a soma dos dois ajustes. Ambos ajustes são feitos no painel frontal da microbalança, conforme representado na figura 4.

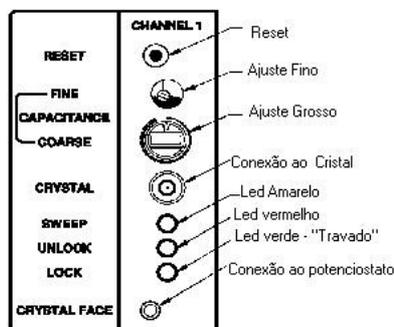


Figura 4: Painel frontal da microbalança a cristal de quartzo.

2.6.3. ESTUDOS ESPECTROELETROQUÍMICOS NA REGIÃO ESPECTRAL DO VISÍVEL (400–800 nm)

Foram realizados estudos espectroscópicos na região do visível, *in situ*, durante o crescimento do filme de *p*-aminofenol a potencial controlado durante 1600 segundos em diferentes pH e posteriormente durante a voltametria cíclica em H₂SO₄ 0,5M dos filmes formados, utilizando um eletrodo de vidro recoberto com FTO (óxido de estanho dopado com Flúor) em uma das faces, como eletrodo de trabalho.

2.6.4. ESTUDOS ESPECTROELETROQUÍMICOS NA REGIÃO ESPECTRAL DO INFRAVERMELHO

Foram realizados experimentos espectroscópicos *in situ* na região espectral do infravermelho, utilizando FTIR em um espectrofotômetro BOMEN, modelo MB100, de feixe simples equipado com um detector MCT, refrigerado com nitrogênio líquido, e com um banco óptico de reflectância, mostrado na figura 5 e especialmente desenvolvido para execução deste trabalho.



Figura 5: Banco óptico de reflectância acoplado a um espectrofotômetro de FTIR, modelo MB100 (Bomem)

Após a montagem do banco óptico e ajuste dos espelhos e do ganho do detector, a câmara do espectrofotômetro de FTIR, foi selada e purgada com nitrogênio para evitar interferência de água e CO_2 presentes na atmosfera. Cada espectro foi obtido a partir da média de uma série de 50 varreduras consecutivas, com resolução de 16 cm^{-1} . Devido a utilização de uma janela de CaF_2 e de água no preparo do eletrólito de suporte a varredura foi realizada na região de 900 até 1600 cm^{-1} , pois na região abaixo de 900 cm^{-1} a janela de CaF_2 absorve os raios de infravermelho e na região de 1640 cm^{-1} aparece uma banda larga de água não compensada.

2.7. TRATAMENTO MATEMÁTICO

2.7.1. CÁLCULO DA VARIAÇÃO DE MASSA

A equação de Sauerbrey (equação 1) assume que a massa adicionada ou o filme depositado no cristal tem as mesmas propriedades acústicas do quartzo [14].

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (1)$$

Onde: Δf = mudança da frequência in Hz, C_f = fator de sensibilidade do cristal em Hz/ng/cm² (0,0566 Hz/ng/cm² para um cristal de 5 MHz em 20 °C) e Δm = mudança na massa por unidade de área em g/cm² [14]. No entanto, a equação 1 é estritamente aplicável a depósitos uniformes, rígidos e em filmes finos [14].

As condições originalmente assumidas por Sauerbrey são questionáveis e trabalhando-se com cristais bastante carregados com certos materiais observa-se desvios significantes entre a massa medida e a predita pela equação 1 [14]. Lu e Lewis [15] analisam o cristal carregado como um composito resonador unidimensional do quartzo e do filme depositado o qual conduz a equação 2 que também é conhecida como equação Z-Match [14].

$$\Delta m = \left(\frac{N_q \cdot \rho_q}{\pi \cdot R_z \cdot f} \right) \cdot \operatorname{arctanh} \left[R_z \cdot \tanh \left[\pi \cdot \left(\frac{f_q - f}{f} \right) \right] \right] \quad (2)$$

Onde: Δm = variação de massa por unidade de área em g cm⁻², N_q = constante de frequência para cristal de quartzo com corte transversal (AT) = 1,668 x 10⁵ Hz cm = $[(\rho_q \mu_q)^{1/2} / 2 \rho_q]$, ρ_q = densidade do quartzo = 2,648 g cm⁻³, f_q = frequência de ressonância do cristal não carregado em Hz, f = frequência de ressonância do cristal carregado em Hz, R_z = fator-Z do material do filme = $(\rho_q \mu_q / \rho_f \mu_f)^{1/2}$, ρ_f = densidade do material, o qual nós assumimos para os filmes de *p*-Aph como sendo 1,25 g cm⁻³ usando a densidade aproximada do polifenol [16], μ_q = *shear modulus* = 2,947 x 10¹¹ g cm⁻¹ s⁻² e μ_f = *shear modulus* do material do filme, no caso dos filmes de *p*-Aph nos assumimos como sendo 2,13 x 10¹⁰ g cm⁻¹ s⁻² usando-se o *shear modulus* do polifenol [16].

2.7.2. CÁLCULO DA ESPESSURA E RESISTIVIDADE DOS FILMES FORMADOS

Dividindo-se a variação de massa (Eq. 2) pela densidade do material do filme obtemos a variação de espessura do filme em cm (Eq. 3)[14].

$$TK_f = \frac{\Delta m}{\rho_f} = \left(\frac{N_q \cdot \rho_q}{\pi \cdot R_z \cdot f \cdot \rho_f} \right) \cdot \operatorname{arctanh} \left[R_z \cdot \tanh \left[\pi \cdot \left(\frac{f_q - f}{f} \right) \right] \right] \quad (3)$$

Para se caracterizar o material e/ou o líquido em contato com a superfície do eletrodo de cristal, tanto a frequência quanto às resistências ressonantes em série de um cristal são importantes [14]. Quando o cristal de quartzo está em contato com um líquido ocorre uma diminuição na frequência, que depende da viscosidade e da densidade do líquido [14], expressa na equação 4.

$$\Delta f = -f_q^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_L \cdot \rho_L}{\pi \cdot \mu_q \cdot \rho_q}} \quad (4)$$

Onde: Δf = variação de frequência em Hz, η_L = viscosidade do líquido em contato com o eletrodo em N s m^{-2} e ρ_L = densidade do líquido em contato com eletrodo em kg m^{-3} .

O contato do cristal de quartzo com um líquido também diminui a oscilação na ressonância do cristal causando um aumento nas resistências ressonantes em série, R [14]. A relação linear entre as mudanças nas resistências ressonantes em série, ΔR , e o valor $(\eta_L \cdot \rho_L)^{1/2}$ em contato com líquido é expresso pela equação 5 [14].

$$\Delta R = \Delta f \cdot \frac{2\pi \cdot (\rho_q \cdot \mu_q)^{3/2}}{f^3 \cdot 32 \cdot A_r \cdot (\rho_q \cdot e_{26})^2} \quad (5)$$

Onde: ΔR = variação nas resistências ressonantes em série em Ω , A_r = área ativa do cristal de quartzo Maxtek de 1 polegada = $3,419 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, e_{26} = constante piezelétrica para um cristal de quartzo com corte AT = $0,095 \text{ kg s}^{-2} \text{ V}^{-1}$.

A resistividade ($\Omega \text{ cm}$) dos filmes de *p*-Aph é obtida multiplicando-se a variação de espessura (TK_f), obtida através da equação 3, pela variação de resistência (ΔR), através da equação 5.

2.7.3. CÁLCULO DO FLUXO MOLAR DAS ESPÉCIES

O cálculo do fluxo molar instantâneo líquido das espécies i ($\partial \xi_i / \partial t$ em mol cm⁻² s⁻¹), durante o processo redox dos filmes de *p*-APh, foi realizado usando-se as equações 6 e 7 [17].

$$\frac{d\xi_{c(E)}}{dt} = \frac{d(\Delta m_{(E)})}{dt} \frac{1}{(MW_c + \frac{z_c MW_a}{|z_a|} + hMW_{H_2O})} - \frac{MW_a \cdot j_{(E)}}{|z_a| F (MW_c + \frac{z_c MW_a}{|z_a|} + hMW_{H_2O})} \quad (6)$$

$$\frac{d\xi_{a(E)}}{dt} = \frac{d(\Delta m_{(E)})}{dt} \frac{1}{(\frac{|z_a|}{z_c} MW_c + MW_a + \frac{|z_a|}{z_c} hMW_{H_2O})} + \frac{(MW_c + hMW_{H_2O}) \cdot j_{(E)}}{z_c F (\frac{|z_a|}{z_c} MW_c + MW_a + \frac{|z_a|}{z_c} hMW_{H_2O})} \quad (7)$$

Onde: $\Delta m_{(E)}$ = variação de massa em g cm⁻², $j_{(E)}$ = densidade de corrente em A cm⁻², MW_c = massa molar do cátion em g mol⁻¹, MW_a = massa molar do ânion em g mol⁻¹, MW_{H_2O} = massa molar da água, z_c = carga do cátion, z_a = carga do ânion, F = constante de Faraday, h = camada de hidratação dos cátions.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E ELETROGRAVIMÉTRICO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DO *p*-APh

3.1.1. EXPERIMENTOS CICLOVOLTAMÉTRICOS

Objetivando investigar a influência do pH durante a eletro-oxidação do *p*-aminofenol (*p*-APh), foram realizados experimentos ciclovoltagemétricos e eletrogravimétricos nos pH 2, 4, 6, 8, 10 e 12 em soluções de *p*-APh na concentração de 6 mmol l⁻¹. Os resultados serão apresentados em dois conjuntos de pH, levando em consideração principalmente o formato das respostas ciclovoltagemétricas.

Na figura 6 são apresentados os comportamentos potenciodinâmicos (j e Δm)/ E e Δm vs q para o 1º e 2º ciclos voltamétricos obtidos a uma velocidade de varredura de 5 mVs⁻¹, para a eletro-oxidação do monômero de *p*-APh (6 mmol l⁻¹) em solução aquosa nos pH do meio de 2, 10 e 12 sobre a superfície de um eletrodo de ouro (cristal de quartzo).

Em pH 2, figura 6a, observa-se durante a primeira varredura ciclovoltagemétrica a presença de um pico anódico (oxidação) em potencial aproximado de 0,58 V e a presença de um pico catódico (redução) durante a varredura reversa de potencial em potencial aproximado de 0,06 V vs ECS. No segundo ciclo observa-se o mesmo comportamento da primeira varredura ciclovoltagemétrica com exceção de um pequeno decréscimo na densidade de corrente e um pequeno deslocamento dos potenciais de pico para valores de potenciais mais positivos.

Simultaneamente aos experimentos ciclovoltagemétricos foram realizados experimentos eletrogravimétricos com uma microbalança a cristal de quartzo, onde foi observado um acúmulo total de massa de aproximadamente 0,5 µg cm⁻² (Fig. 6a). Durante a varredura direta do primeiro ciclo foi observado um consistente aumento de massa sobre a superfície do eletrodo principalmente na região do pico anódico. Durante a varredura reversa do primeiro ciclo praticamente não ocorre variação de massa (Fig. 6a). Este mesmo comportamento é observado durante o segundo ciclo voltamétrico.

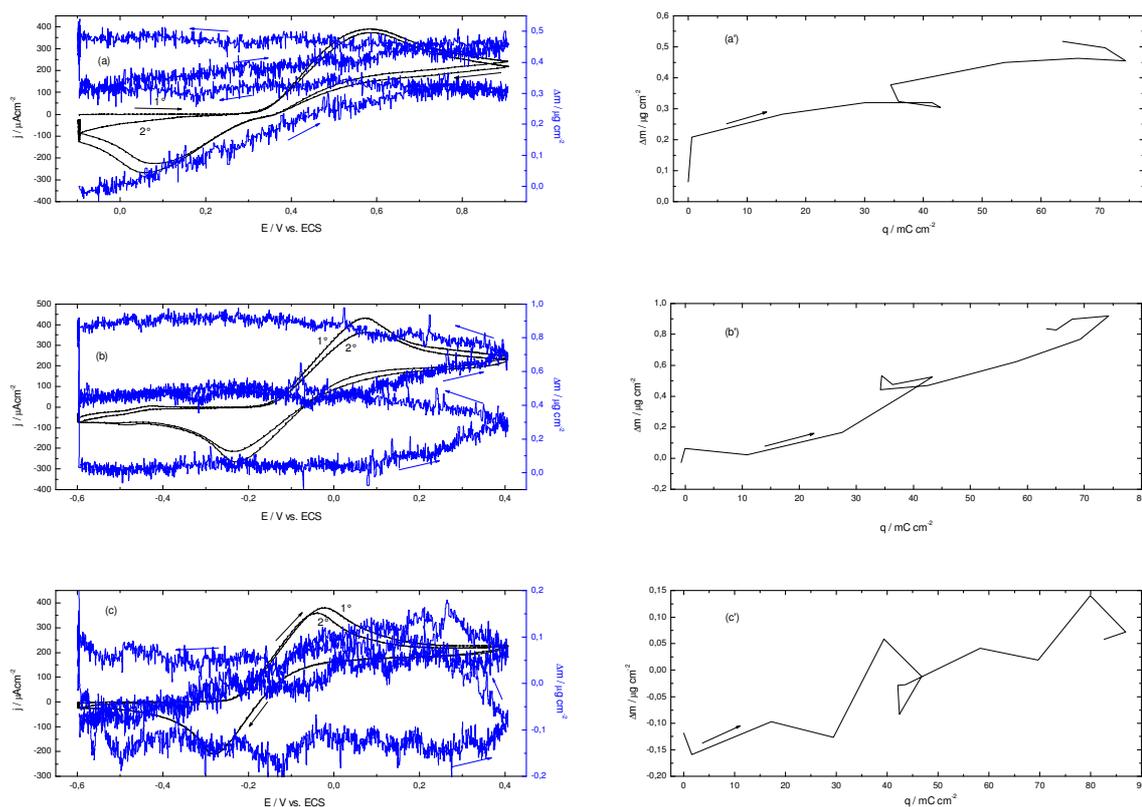
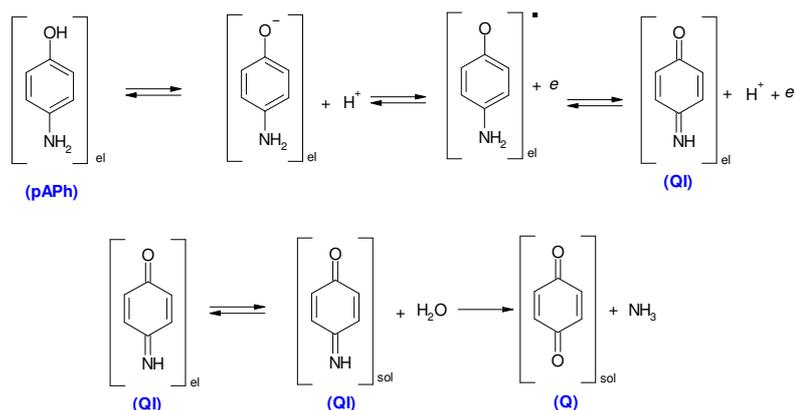


Figura 6: Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') do primeiro e segundo ciclos voltamétricos durante a eletro-oxidação de 6 mmol l^{-1} de *p*-APh em tampão pH 2 (a, a'), pH 10 (b, b') e pH 12 (c, c'), em eletrodo de ouro (cristal de quartzo). Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

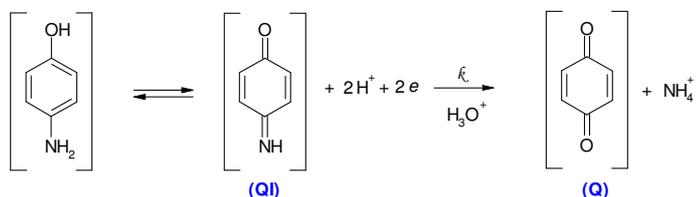
O comportamento da variação de massa versus a quantidade de carga envolvida durante os experimentos ciclovoltagemétricos é mostrado na figura 1a'. Observa-se aumento na quantidade de massa precipitada sobre a superfície do eletrodo à medida que a carga aumenta e mesmo quando ocorre diminuição da carga observa-se um acréscimo de massa precipitada sobre a superfície do eletrodo.

Heras et al. [6] têm sugerido que a eletro-oxidação de *p*-APh na faixa de pH de 4,5 até 10,3 envolve inicialmente uma reação de dissociação de espécies neutras de *p*-APh seguida pela primeira transferência de um elétron, produzindo um radical adsorvido. Esse radical adsorvido passa pela segunda transferência de um elétron e a perda de um segundo próton produzindo *p*-quinonaimina (QI) que difunde para o seio da solução e hidrolisa para *p*-benzoquinona (Q) (Esquema 1). Em pH maior que 10,3 os autores assumem que o íon *p*-aminofenolato é a espécie predominante em solução e assim a primeira etapa do esquema 1 passa a ser a primeira transferência de um elétron [6]. Hawley e Adams [5] sugerem um mecanismo similar só que estes autores apresentam apenas o resultado final da eletro-oxidação do *p*-APh e da hidrólise da QI (Esquema 2). Hawley e Adams [5] apresentam

valores para as constantes de velocidade de hidrólise da QI em vários meios ($0,051 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,1 \text{ s}^{-1}$, tampão pH 2,4 = $0,152 \text{ s}^{-1}$, tampão pH 4,0 = $0,129 \text{ s}^{-1}$ e em tampões com $\text{pH} > 5$ não foi medida a constante de velocidade de hidrólise da QI devido ao fato da predominância de reações químicas secundárias entre *p*-Aph e Q). Hawley e Adams [5] sugerem como reações químicas secundárias múltiplas reações de adição 1,4 postulando que 2,5-bis(4-hidroxianilina)-*p*-benzoquinona é o produto principal das reações de acoplamento 1,4 no caso da eletro-oxidação de *p*-APH (eles sugerem que estas reações podem acontecer em extensão apreciável em meios ácidos). Além disso, estes autores não descartam adições do tipo 1,4 de *p*-Aph em QI. Qin et al. [18] mostram que cátions ou íons positivos de *p*-Aph ocorrem em meios com baixos valores de pH, ou seja, o grupo de Lewis básico $-\text{NH}_2$ aparece como $-\text{NH}_3^+$, em meios com valores elevados de pH aparecem ânions ou íons negativos de *p*-Aph e em meios com valores de pH intermediários predominam moléculas neutras de *p*-Aph.



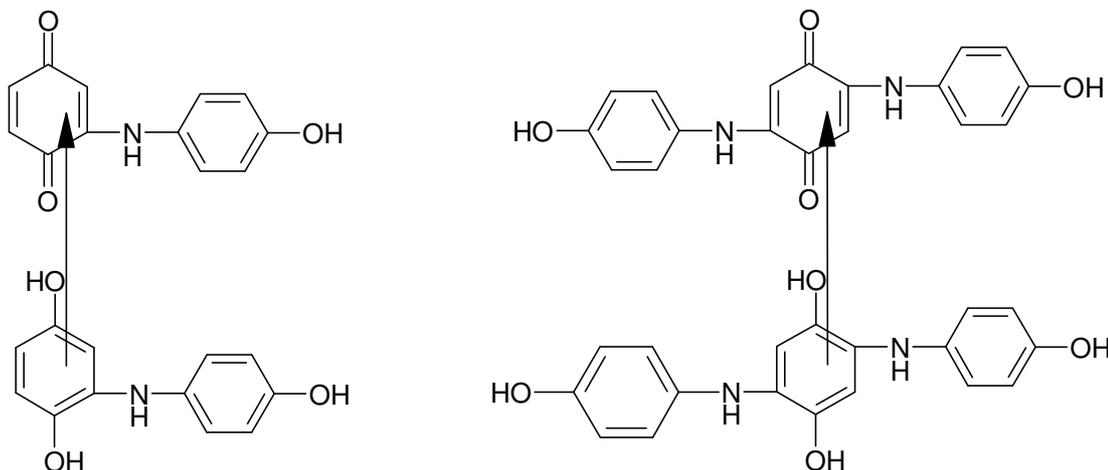
Esquema 1: Mecanismo de eletro-oxidação do *p*-APH sugerida por Heras e colaboradores [6].



Esquema 2: Mecanismo de eletro-oxidação do *p*-APH sugerido por Hawley e Adams [5].

Existem na literatura vários exemplos de reações de adição do tipo 1,4 (adição de Michael) [19-22] que ocorrem entre quinonas e aminas resultando em quinonas amino substituídas ou quinonas amino di-substituídas. Em fato a adição do tipo 1,4 resulta em hidroquinonas amino substituídas ou hidroquinonas amino di-substituídas que são oxidadas às

respectivas quinonas amino substituídas ou quinonas amino di-substituídas [20-22]. A presença em solução de quinonas e hidroquinonas amino substituídas ou quinonas e hidroquinonas amino di-substituídas resultam em complexos de transferência de carga (análogos quinidrônicos) [23-25], que são muito pouco solúveis, e que precipitam sobre a superfície do eletrodo (Esquema 3).



Esquema 3: Complexos de transferência de carga.

Baseados nas sugestões de Hawley e Admas [1] e Heras et al. [2] nós assumimos que na região do pico anódico, no caso dos resultados aqui apresentados para a eletro-oxidação do *p*-APh em pH 2, tem-se a oxidação do *p*-APh produzindo QI e que passa por uma reação de hidrólise, no seio da solução, para produzir Q e que é essa a espécie que está sendo reduzida na região do pico catódico. Provavelmente uma pequena parcela de Q passa por reações de adição do tipo 1,4 com *p*-APh catiônico ou ocorre alguma outra reação química secundária cujo produtos precipitam sobre a superfície do eletrodo. A precipitação desses produtos de reações secundários além de observado pelo acúmulo de massa é reforçado pela diminuição das densidades de correntes dos picos anódico e catódico bem como pelo deslocamento dos mesmos para potenciais mais positivos.

Fenômenos similares aos observados no pH de valor 2, durante a eletro-oxidação do *p*-APh, são observados nos pH de valores 10 e 12, ver figuras 6b, 6b', 6c e 6c', com exceção do deslocamento dos potenciais de pico para valores mais negativos. No entanto, o potencial do pico catódico está mais próximo do potencial de pico anódico quando comparado à diferença observada no pH de valor 2. Hawley e Admas [5] sugerem que em valores de pH igual ou maior que 8, Q é modificado para uma *p*-benzosemiquinona ânion radical, $Q^{\cdot-}$. No presente trabalho pode ser essa substância que está sendo reduzida nos casos de pH de valores 10 e 12. $Q^{\cdot-}$ deve necessitar de potenciais menos negativos para ser reduzida em comparação

com Q. Novamente somente uma pequena parcela de Q ou Q⁻ está passando por reações de adição do tipo 1,4 ou alguma outra reação química secundária cujo produtos precipitam sobre a superfície do eletrodo. Isso justifica a pequena quantidade de material precipitado na superfície do eletrodo, nos casos de pH de valores 10 e 12, fato também observado no caso do pH de valor 2.

Na figura 7 são apresentados os comportamentos potenciodinâmicos (j e Δm)/ E e Δm vs q para o 1^o e 2^o ciclos voltamétricos obtidos a uma velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} , para a eletro-oxidação do monômero de *p*-APh (6 mmol l^{-1}) em solução aquosa nos pH do meio de 4, 6 e 8 sobre a superfície de um eletrodo de ouro (cristal de quartzo).

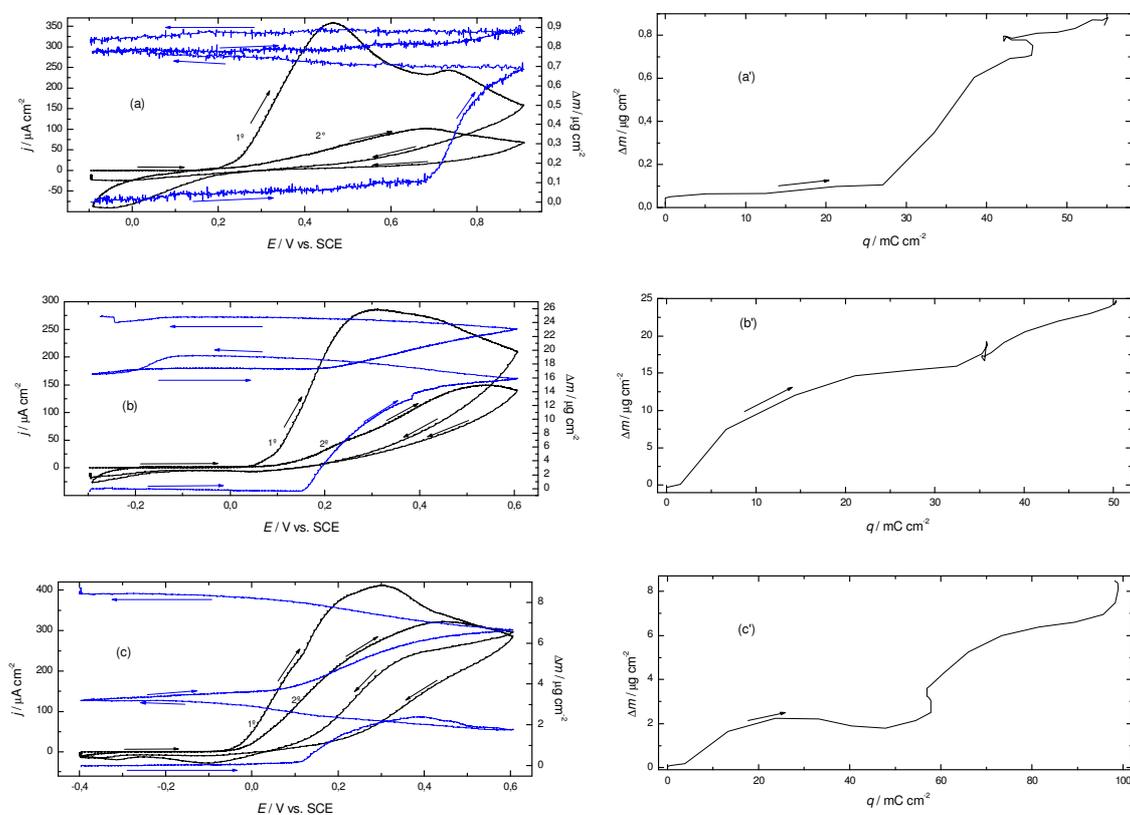


Figura 7: Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') para dois ciclos voltamétricos contínuos (primeiro e segundo ciclo), durante a eletro-oxidação de 6 mmol l^{-1} de *p*-APh em tampão pH 4 (a, a'), pH 6 (b, b') e pH 8 (c, c'), em eletrodo de ouro. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Em pH 4, figura 7a, observa-se durante a primeira varredura ciclovoltagemétrica a presença de dois picos anódicos (oxidações) em potenciais aproximados de 0,47 e 0,74 V vs. ECS, sendo o segundo pico (0,74 V) não muito bem definido. Observa-se ainda a presença de um pico catódico (redução), pouco pronunciado, durante a varredura reversa do primeiro ciclo, com potencial de pico de aproximadamente $-0,06 \text{ V}$ vs ECS, que desaparece durante a varredura reversa do segundo ciclo. Durante a varredura direta do segundo ciclo observou-se

ainda a presença de apenas uma onda anódica com potencial de pico em aproximadamente 0,68 V vs. ECS e densidade de corrente bastante inferior às ondas anódicas (picos) do primeiro ciclo. Em pH 6, figura 7b, observa-se durante a primeira varredura ciclovoltamétrica a presença, também, de dois picos anódicos (oxidações) em potenciais aproximados de 0,3 e 0,42 V vs. ECS, sendo o segundo pico (0,42 V) muito mal definido. Observa-se ainda a presença de um pico catódico (redução), muito pouco pronunciado, durante a varredura reversa do primeiro ciclo, com potencial de pico em aproximadamente -0,3 V vs ECS, que praticamente desaparece durante a varredura reversa do segundo ciclo. Durante a varredura direta do segundo ciclo observou-se ainda a presença de apenas uma onda anódica com potencial de pico em aproximadamente 0,47 V vs. ECS e densidade de corrente bastante inferior às ondas anódicas (picos) do primeiro ciclo. Em pH 8, figura 7c, observa-se durante a primeira varredura ciclovoltamétrica a presença, também, de dois picos anódicos (oxidações) em potenciais aproximados de 0,32 e 0,42 V vs. ECS, sendo o segundo pico (0,42 V) também muito mal definido. Observa-se ainda a presença de dois pico catódicos (redução), muito pouco pronunciados, durante a varredura reversa do primeiro ciclo, com potenciais de pico de aproximadamente -0,1 e -0,32 V vs ECS, que praticamente desaparecem durante a varredura reversa do segundo ciclo. Durante a varredura direta do segundo ciclo observou-se ainda a presença de apenas uma onda anódica com potencial de pico em aproximadamente 0,42 V vs. ECS e densidade de corrente não tão inferior às ondas anódicas (picos) do primeiro ciclo.

Simultaneamente aos experimentos ciclovoltamétricos foram realizados experimentos eletrogravimétricos com uma microbalança a cristal de quartzo, onde foi observado um acúmulo total de massa na superfície do eletrodo, em pH 4, de aproximadamente $0,9 \mu\text{g cm}^{-2}$ (Fig. 7a). Durante a varredura direta do primeiro ciclo foi observado um aumento de massa sobre a superfície do eletrodo na região de potencial do segundo pico anódico. Durante a varredura reversa do primeiro ciclo praticamente não ocorre variação de massa (Fig. 7a). A variação de massa durante o segundo ciclo é muito pequena. No caso do pH 6 foi observado um acúmulo total de massa de aproximadamente $25 \mu\text{g cm}^{-2}$ (Fig. 7b). Durante a varredura direta do primeiro ciclo foi observado um aumento de massa sobre a superfície do eletrodo na região de potencial do primeiro pico anódico. Durante a varredura reversa do primeiro ciclo observa-se um discreto aumento de massa e uma diminuição de massa no final da varredura (Fig. 7b). A variação de massa durante o segundo ciclo é menor que no primeiro, no entanto apresenta a mesma característica do primeiro. No caso do pH 8 foi observado um acúmulo total de massa de aproximadamente $9 \mu\text{g cm}^{-2}$ (Fig. 7c). Durante a varredura direta do

primeiro ciclo foi observado um aumento de massa sobre a superfície do eletrodo na região de potencial do primeiro pico anódico, no entanto, ocorre um decréscimo de massa no final da varredura de potencia. Durante a varredura reversa do primeiro ciclo observa-se um aumento discreto de massa (Fig. 7c). A variação de massa durante o segundo ciclo é um pouco maior que no primeiro, no entanto, apresenta a mesma característica do primeiro ciclo (não ocorre o decréscimo de massa no final da varredura de potencial direta).

O comportamento da variação de massa versus a quantidade de carga envolvida durante os experimentos ciclovoltamétricos são mostrados nas figuras 7a'-7c'. Observa-se, no caso do pH 4, aumento na quantidade de massa precipitada sobre a superfície do eletrodo à medida que a carga aumenta, após o consumo de 27 mC cm^{-2} , e mesmo quando ocorre diminuição da carga observa-se um acréscimo de massa precipitada sobre a superfície do eletrodo. No caso do pH 6 observa-se aumento na quantidade de massa precipitada sobre a superfície do eletrodo, à medida que a carga aumenta, muito superior ao observado no caso do pH 4. No caso do pH 8 observa-se duas regiões aproximadamente idênticas em termos do aumento na quantidade de massa precipitada sobre a superfície do eletrodo à medida que a carga aumenta, com exceção de uma região (30 até 47 mC cm^{-2}) de decréscimo na quantidade de massa precipitada. A quantidade de massa precipitada é muito superior ao observado no caso do pH 4, no entanto, inferior à quantidade observada no caso do pH 6. Uma comparação bastante ilustrativa e que pode ser observada na figura 7 é o fato que a efetiva precipitação (aumento de massa) só ocorreu depois que 27 mC cm^{-2} foram consumidos durante a eletro-oxidação do *p*-APh em pH 4, onde em pH 8 e 6, na mesma quantidade de carga consumida, as massa depositadas foram respectivamente 20 e 150 vezes maiores. Outra observação importante é que a carga consumida durante a eletro-oxidação do *p*-APh não é tão diferente em todos os pH estudados no presente trabalho (compare as quantidades de carga mostradas nas figuras 6 e 7).

Como já abordamos anteriormente e baseados nas sugestões de Hawley e Adams [5] e Heras et al. [6] nós assumimos que na região do primeiro pico anódico tem-se a oxidação do *p*-APh produzindo QI, que passa por uma reação de hidrólise, no seio da solução, para produzir Q e que é uma pequena quantidade dessa espécie (densidade de corrente infinitamente menor para o pico catódico em relação ao pico anódico) que está sendo reduzida na região do pico catódico (casos da eletro-oxidação de *p*-APh em pH 4 e 6). Hawley e Adams [5] sugerem que em valores de pH igual ou maior que 8, Q é modificado para uma *p*-benzosemiquinona ânion radical, $Q^{\cdot-}$, e pode ser essa substância que está sendo reduzida na região do pico catódico em aproximadamente $-0,1 \text{ V vs ECS}$ pois $Q^{\cdot-}$ deve necessitar de

potenciais menos negativos para ser reduzida em comparação com Q. No caso do pH 4 uma parcela de Q passa por reações de adição do tipo 1,4 [5, 19-22] com *p*-APh neutro (pequena fração existente neste pH em relação às espécies *p*-APh catiônicas [18]) cujo produtos precipitarão sobre a superfície do eletrodo. A precipitação ocorrendo principalmente na região do segundo pico anódico pode ser atribuída ao fato de que nessa região de potencial ocorre oxidação dos produtos resultantes da adição do tipo 1,4 (hidroquinonas amino substituídas ou hidroquinonas amino di-substituídas), resultando em quinonas amino substituídas ou quinonas amino di-substituídas, e que formarão complexos de transferência de carga com as hidroquinonas amino substituídas ou hidroquinonas amino di-substituídas resultantes da adição do tipo 1,4 os quais são bastante insolúveis em solução [23-25]. A oxidação dos produtos resultantes da adição do tipo 1,4 também pode ocorrer quimicamente em solução pela própria presença da Q conforme proposto por Hassan e colaboradores [26]. A precipitação desses complexos de transferência de carga é corroborada pelo acúmulo de massa observado na varredura reversa do primeiro ciclo voltamétrico e é totalmente reforçado pela diminuição da densidade de corrente do pico anódico bem como pelo deslocamento do mesmo para potenciais mais positivos. No segundo ciclo voltamétrico, no caso da eletro-oxidação do *p*-APh em pH 4, a quantidade de Q formada é menor que a quantidade formada no primeiro ciclo voltamétrico e tem-se uma quantidade ainda menor de *p*-APh neutro disponível para reações de adição do tipo 1,4 e que podem resultar na formação de complexos de transferência de carga, daí a menor quantidade de massa precipitada durante o segundo ciclo voltamétrico. No caso da eletro-oxidação do *p*-APh em pH 6 uma grande parcela de Q passa por reações de adição do tipo 1,4 com *p*-APh neutro (fração elevada neste pH em relação às espécies *p*-APh catiônicas [18]) cujo produtos precipitarão sobre a superfície do eletrodo. Nesse caso a precipitação inicia-se na região do primeiro pico anódico devido a eletro-oxidação da elevada quantidade de produtos resultantes da adição do tipo 1,4 e que formarão complexos de transferência de carga em muito maior quantidade nesse pH. A precipitação desses complexos de transferência de carga é corroborada pelos mesmos motivos já abordados com relação a eletro-oxidação do *p*-APh em pH 4. No segundo ciclo voltamétrico, no caso da eletro-oxidação do *p*-APh em pH 6, a quantidade de Q formada é elevada e tem-se uma quantidade também elevada de *p*-APh neutro disponível para reações de adição do tipo 1,4 e que podem resultar na formação de complexos de transferência de carga, daí uma quantidade apreciável de massa precipitada durante o segundo ciclo voltamétrico. O desprendimento de massa ocorrido ao final dos dois ciclos no caso da eletro-oxidação de *p*-APh em pH 6 pode ser atribuído ao desprendimento dos complexos de transferência de

carga devido à redução eletroquímica de uma parcela deles. No caso da eletro-oxidação do *p*-APh em pH 8 uma parcela de Q está na forma de Q^- e estas duas espécies podem passar por reações de adição do tipo 1,4 com *p*-APh neutro (única espécie presente neste pH [18]) ou alguma outra reação química secundária cujo produtos precipitarão sobre a superfície do eletrodo. Nesse caso a precipitação também inicia-se na região do primeiro pico anódico devido a oxidação de quantidade razoável de produtos resultantes da adição do tipo 1,4 e que formarão complexos de transferência de carga que precipitarão sobre a superfície do eletrodo. A precipitação desses complexos de transferência de carga é corroborada pelo mesmo argumento já exposto anteriormente. O decaimento de massa ocorrido ao final da varredura direta do primeiro ciclo, no caso da eletro-oxidação de *p*-APh em pH 8, pode ser atribuído ao desprendimento de complexos de transferência de carga ou alguma outra reação química secundária envolvendo Q^- e que são oxidados nessa região de potencial. No segundo ciclo voltamétrico, no caso da eletro-oxidação do *p*-APh em pH 8, tem-se a mesma situação já descrita anteriormente justificando uma quantidade apreciável de massa precipitada durante o segundo ciclo voltamétrico. A quantidade inferior de massa precipitada durante a eletro-oxidação de *p*-APh em pH 8 em relação a quantidade obtida em pH 6 pode ser atribuída ao fato que uma fração de Q é modificada em Q^- , e Q^- não deve formar complexos de transferência de carga similares aos obtidos com Q.

Visto que os comportamentos mais diferenciados de material precipitado ocorrem nos pH de valores 4, 6 e 8 nós mostramos na figura 8 os comportamentos potenciodinâmicos (j e Δm)/E e Δm vs q para a eletro-oxidação do *p*-APh obtidos nas mesmas condições da figura 7 sobre eletrodo de platina (cristal de quartzo).

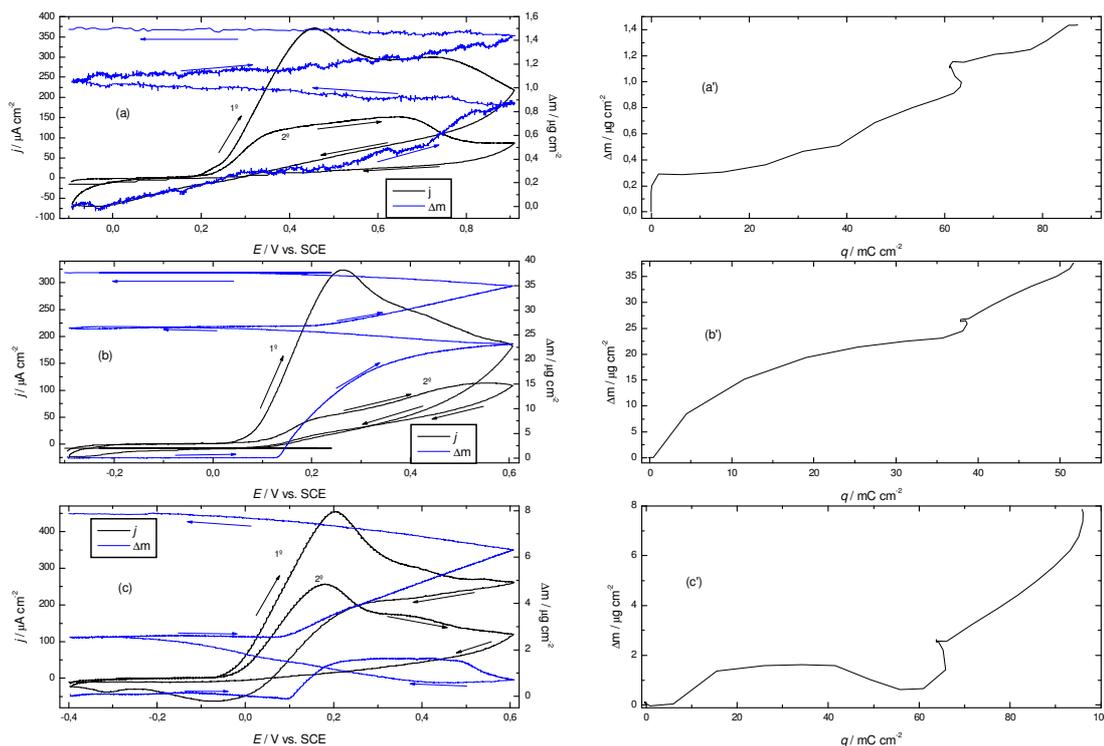


Figura 8: Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') para dois ciclos voltamétricos contínuos (primeiro e segundo ciclo), durante a eletrooxidação de 6 mmol l^{-1} de $p\text{-APh}$ em tampão pH 4 (a, a'), pH 6 (b, b') e pH 8 (c, c'), em eletrodo de platina. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

O comportamento do $p\text{-APh}$ quando eletro-oxidado em eletrodo de platina é muito parecido ao observado no eletrodo de ouro, com um incremento de massa maior em pH 4 e 6 e uma melhor definição dos picos anódicos em todos esses pH. No eletrodo de platina, em pH 4, a precipitação dos complexos de transferência de carga ocorre apenas depois de serem consumidos aproximadamente 22 mC cm^{-2} durante a eletro-oxidação do $p\text{-APh}$ (Figura 8), enquanto que em pH 6 e 8 a quantidade de massa precipitada é, respectivamente, 60 e 4,5 vezes maior que a precipitada em pH 4 após serem consumidos 22 mC cm^{-2} . Todas as considerações de mecanismo de eletro-oxidação do $p\text{-APh}$, formação e precipitação de complexos de transferência de carga, e outras condições assumidas para explicar as respostas potenciodinâmicas obtidas em eletrodos de ouro podem ser usadas para explicar as respostas potenciodinâmicas obtidas em eletrodos de platina.

3.1.2. EXPERIMENTOS A POTENCIAL CONTROLADO

Sabendo-se que os comportamentos mais diferenciados de material precipitado ocorreram nos pH de valores 4, 6 e 8, durante os experimentos ciclovoltagemétricos, nós realizamos experimentos a potencial controlado nesses pH. Na figura 4 são apresentados os comportamentos de j e Δm vs. t para a eletro-oxidação de 6 mmol l^{-1} de p -Aph nos pH de valores 4, 6 e 8.

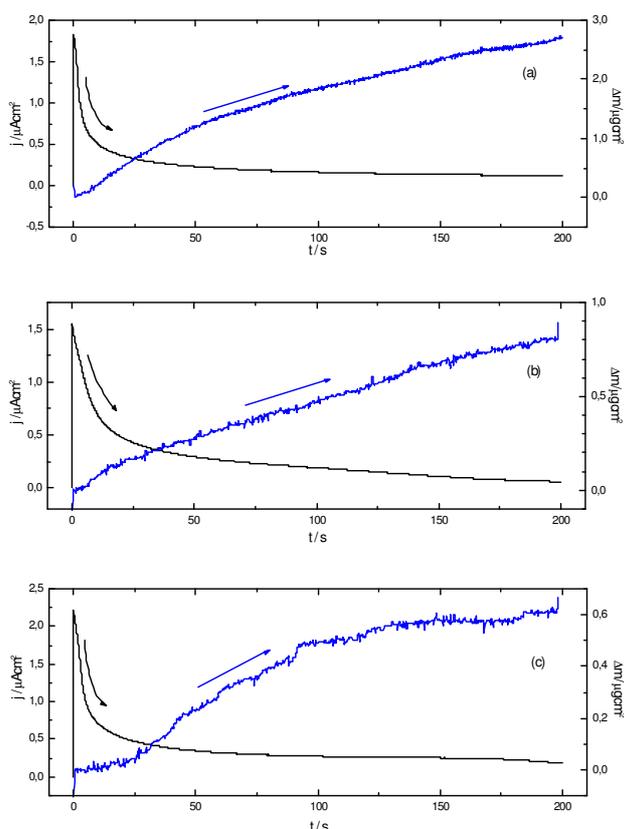


Figura 9: Perfis dinâmicos de j/t (a-c) e $\Delta m/t$ (a-c) para eletro-oxidação do p -Aph, 6 mmol l^{-1} , a potencial controlado de $0,9 \text{ V}$ vs. ECS em tampão pH 4 (a), $0,6 \text{ V}$ vs. ECS em tampão pH 6 (b) e tampão pH 8 (c), em eletrodo de ouro, durante 200 segundos.

Para todos os pH apresentados na figura 9 observa-se decaimento da densidade de corrente e aumento de massa precipitada com o tempo, ambos comportamentos não lineares. Apesar das densidades de carga totais envolvidas nesses experimentos a potencial controlado durante a eletro-oxidação do p -Aph (pH 4 = $44,52$; pH 6 = $50,56$ e pH 8 = $69,94 \text{ mC cm}^{-2}$) estarem relativamente próximas as densidades de carga totais envolvidas nos experimentos ciclovoltagemétricos, as massas precipitadas são bastante distintas, principalmente com relação aos pH 6 e 8, onde observa-se uma quantidade de massa precipitada muito inferior a

quantidade precipitada nos experimentos ciclovoltagemétricos e relativamente próximas a quantidade precipitada no meio de pH 4. Uma explicação para esse tipo de comportamento pode ser atribuída ao fato que a quantidade de hidroquinonas amino substituídas ou hidroquinonas amino di-substituídas é muito pequena nas proximidades do eletrodo devido a oxidação das mesmas para quinonas amino substituídas ou quinonas amino di-substituídas o que diminui drasticamente a quantidade de complexos de transferência de carga (Esquema 3) que podem precipitar sobre a superfície do eletrodo. Nós observamos que em experimentos a potencial controlado em tempos mais longos (1600 s), em superfície de eletrodo de vidro recoberto com FTO (discutido no item 3.7), ocorre maior formação de complexos de transferência de carga e tem-se uma maior quantidade dos mesmos precipitados na superfície de FTO, no caso dos pH 6 e 8, em comparação com o caso do pH 4.

3.2. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E ELETROGRAVIMÉTRICO DA OXI-REDUÇÃO DOS FILMES DE *p*-Aph

Nas figuras 10, 11 e 12 são apresentados os perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') do quinto ciclo voltamétrico contínuo, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, para os filmes de *p*-Aph, formados nas condições descritas nas figuras 6, 7 e 8 sobre eletrodos de ouro (Figuras 6 e 7) e platina (Figura 8), respectivamente.

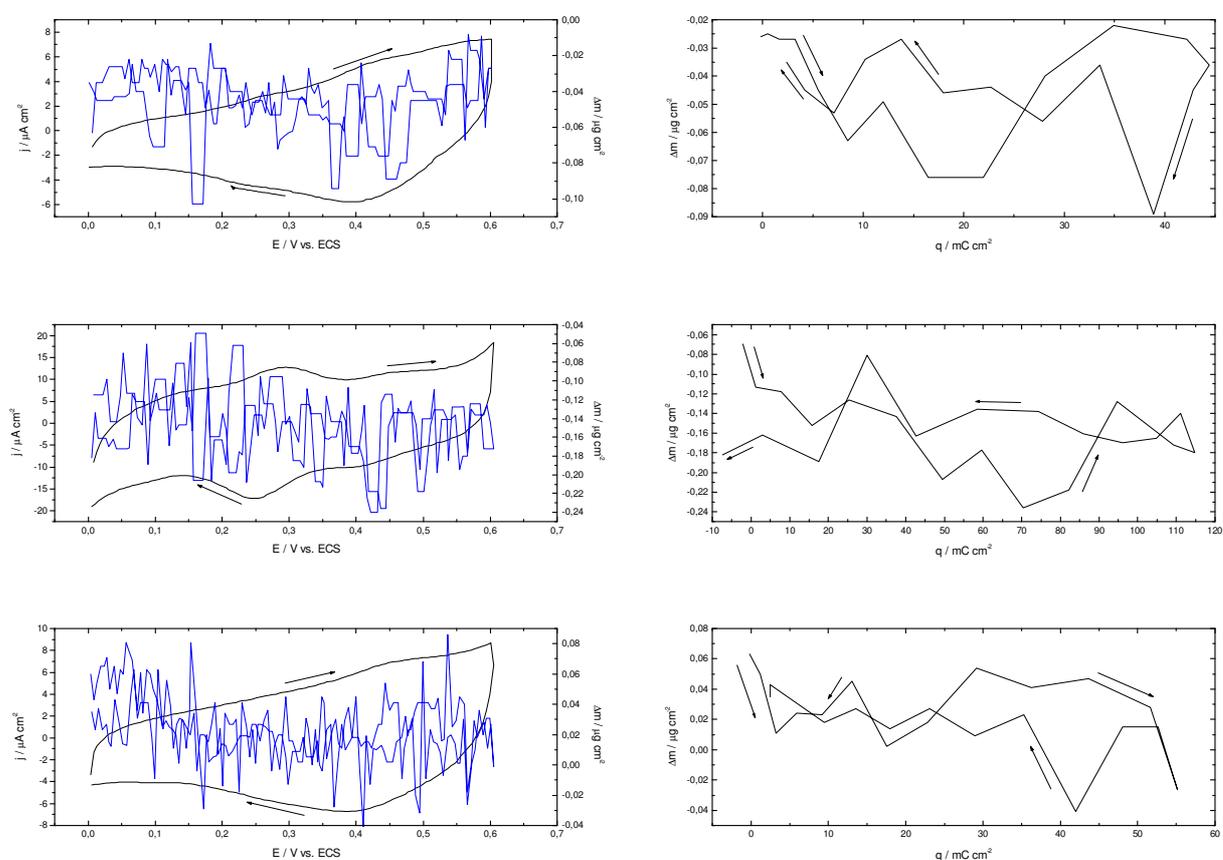


Figura 10: Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') do quinto ciclo voltamétrico contínuo durante o processo redox dos filmes de *p*-Aph em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Filmes formados em tampão pH 2 (a, a'), pH 10 (b, b') e pH 12 (c, c'), em eletrodo de ouro. (Condições descritas na figura 6). Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

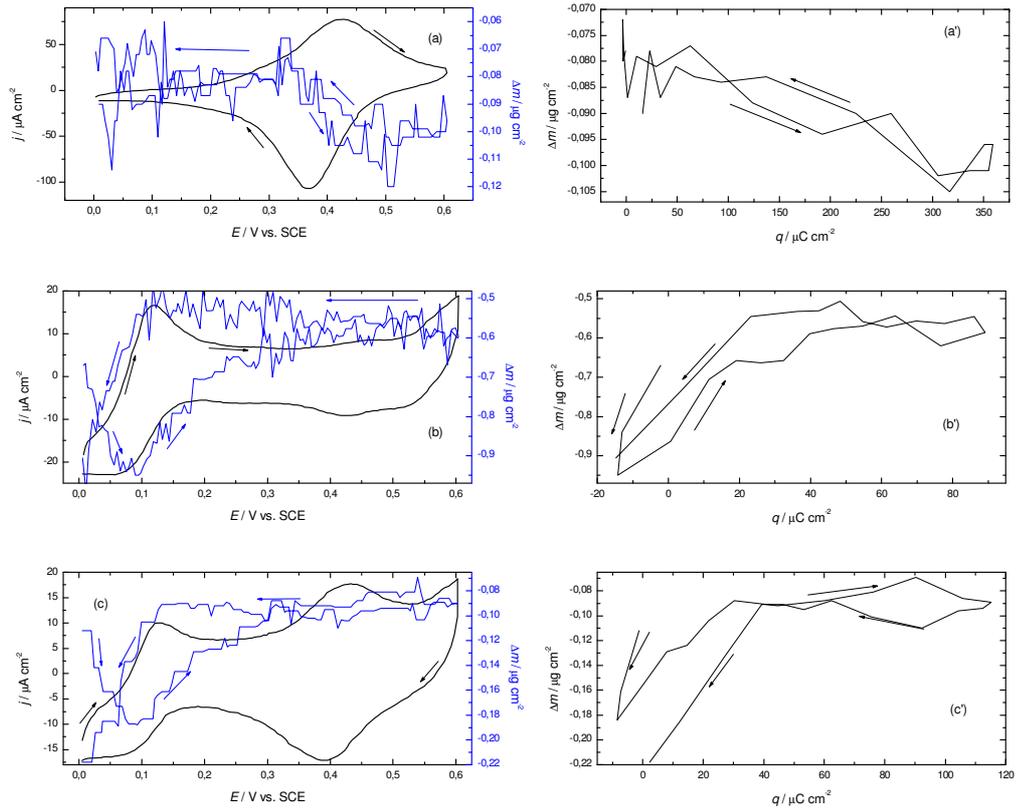


Figura 11: Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') do quinto ciclo voltamétrico contínuo durante o processo redox dos filmes de *p*-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Filmes formados em tampão pH 4 (a, a'), pH 6 (b, b') e pH 8 (c, c'), em eletrodo de ouro. (Condições descritas na figura 7). Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

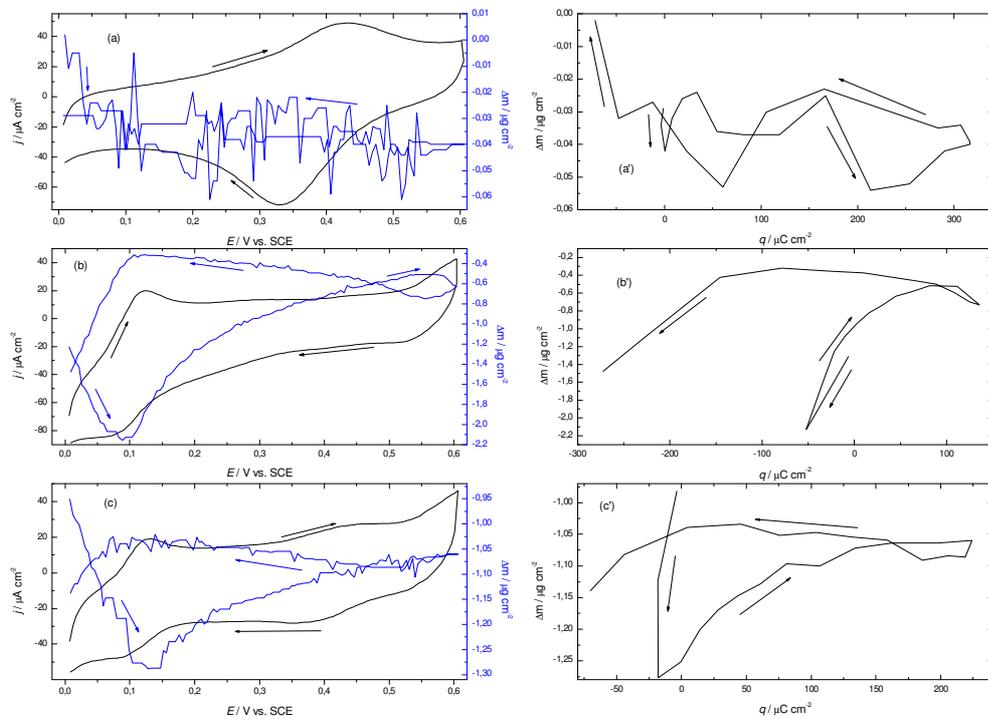


Figura 12: Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') do quinto ciclo voltamétrico contínuo durante o processo redox dos filmes de *p*-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Filmes formados em tampão pH 4 (a, a'), pH 6 (b, b') e pH 8 (c, c'), em eletrodo de platina (Condições descritas na figura 8). Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Observa-se na figura 10 a presença de um par redox, pouco definido, que ocorre aproximadamente em 0,42 V vs. ECS, para os filmes formados em pH 2 e 12 (Figuras 10a e 10c), e em aproximadamente 0,26 V vs. ECS (Figura 10b), para o filme formado em pH 10. O comportamento da variação de massa versus a densidade de carga (no geral, diminuição de massa com o aumento de carga acumulada e aumento de massa com a diminuição de carga acumulada) apresenta-se aproximadamente idêntico para os filmes formados nos diferentes pH (Figuras 10a'-10c'). No entanto a variação de massa e a quantidade de carga armazenada no filme formado em pH 10 é um pouco maior em comparação aos filmes formados em pH 2 e 12.

A presença do par redox caracteriza a presença de filmes na superfície do eletrodo de ouro que passam por reações de oxidação e redução, podendo assim acumular carga. No entanto, esses filmes devem ser muito pouco espessos, ver massa acumulada durante a formação dos mesmos (Figura 6).

Observa-se na figura 11 a presença de um par redox, bem definido, que ocorre aproximadamente em 0,40 V vs. ECS, para o filme formado em pH 4 (Figura 11a). Para o filme formado em pH 6 observa-se um par redox, melhor definido, em aproximadamente 0,1 V vs. ECS (Figura 11b). Já para o filme formado em pH 8 observa-se dois pares redox em aproximadamente 0,1 e 0,4 V vs. ECS, respectivamente (Figura 11c). O comportamento da variação de massa versus a densidade de carga, diminuição de massa com o aumento de carga acumulada (varredura direta) e aumento de massa com a diminuição de carga acumulada (varredura reversa de potencial), no caso do filme formado em pH 4 (Figura 11a'), é bastante diferente do referido comportamento para os filmes formados em pH 6 e 8 (Figuras 11b'-11c'). Além disso, a densidade de carga acumulada no filme formado em pH 4 é muito maior que a densidade de carga armazenada nos filmes formados em pH 6 e 8. Para os filmes formados em pH 6 e 8 observa-se, durante a voltametria cíclica em H_2SO_4 0,5 mol l^{-1} , que a massa não varia na região de potencial entre 0,3 e 0,6 V vs. ECS, tanto no processo anódico quanto no catódico. No entanto, observa-se diminuição de massa na região de potencial entre 0 e 0,1 V vs. ECS, tanto na varredura direta quanto na varredura reversa de potencial, além de um aumento de massa durante a varredura direta, na região de potencial entre 0,1 e 0,3 V vs. ECS. Nessa mesma região de potencial (0,1 e 0,3 V vs. ECS) não se observou variação de massa durante a varredura reversa de potencial. Os filmes formados em pH 4 apresentam uma pequena variação de massa em relação aos formados em pH 6 e pH 8. Os filmes formados em pH 6 e 8 apresentam, em geral, uma grande variação de massa apenas em regiões de pequenas variações de densidade de carga (região entre -10 e $-30 \mu\text{C cm}^{-2}$, figuras 11b' e 11c').

Novamente, a presença dos pares redox caracterizam a presença de filmes na superfície do eletrodo de ouro que passam por reações de oxidação e redução, podendo assim acumular carga. No caso do filme formado em pH 4 a capacidade de acumular carga é muito maior quando comparado aos filmes formados em pH 6 e 8 mesmo envolvendo uma movimentação menor de massa e apresentando-se menos espesso em comparação com os filmes formados em pH 6 e 8, ver massa acumulada na superfície do eletrodo durante a formação dos mesmos (Figura 7). A maior variação de massa observada nos filmes formados em pH 6 e 8 atrelado a menor capacidade de acumular carga pode ser explicada pela maior espessura desses filmes o que dificulta a movimentação de íons e solvente para compensar as cargas que por ventura os mesmos venham a armazenar.

Os perfis potenciodinâmicos j/E , $\Delta m/E$ e $\Delta m/q$ para o quinto ciclo voltamétrico contínuo, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, para os filmes de *p*-Aph formados em eletrodo de platina em pH 4, 6 e 8 (pH onde foram observados as maiores variações no caso do eletrodo de ouro), nas condições da figura 8, são apresentados na figura 12.

Em filmes formados em pH 4 existe um par redox bem definido em aproximadamente $0,35 \text{ V vs. ECS}$. Em filmes formados em pH 6 existe um par redox, pouco definido, por volta de $0,1 \text{ V vs. ECS}$. Em filmes formados em pH 8 existem dois pares redox, mal definidos, em aproximadamente $0,12$ e $0,4 \text{ V vs. ECS}$. Esses comportamentos são muito parecidos com os comportamentos mostrados na Figura 11 para os filmes formados em eletrodo de ouro. Novamente, a variação na massa para os filmes formados em pH 4 claramente diferem das variações de massa dos filmes formados em pH 6 e 8. Em filmes formados em pH 4 observa-se um pequeno decréscimo de massa durante a varredura direta de potencial e um aumento de massa durante a varredura reversa de potencial, melhor visualizado no gráfico de Δm vs q (figura 12a'). Nos filmes formados em pH 6 e 8, o decréscimo/aumento de massa ocorre na região de potencial entre 0 e $0,5 \text{ V vs. ECS}$. Na varredura reversa de potencial ocorre um decréscimo de massa na região de potencial de $0,1$ e 0 V vs. ECS . Assim como para os filmes formados sobre eletrodo de ouro, os filmes de *p*-Aph formados sobre platina, em pH 6, apresentam maior variação de massa, comparado aos filmes formados em pH 4 e 8, quando submetidos as mesmas condições de oxi-redução. Os filmes gerados em pH 6 ou 8 apresentam variação de massa mais pronunciada na região de densidade de carga entre -270 e $80 \mu\text{C cm}^{-2}$. O acúmulo de carga negativa é muito mais acentuado nos filmes formados em pH 6 e 8 no eletrodo de platina em comparação ao eletrodo de ouro. Isso pode ser explicado pela maior espessura do filme formado em pH 6 no eletrodo de platina em relação ao eletrodo de

ouro (compare as massas depositadas mostradas nas figuras 8b e 7b). No caso do filme formado em pH 8, no eletrodo de platina, a massa total depositada é a mesma em relação ao eletrodo de ouro (compare figuras 8c e 7c), no entanto, a quantidade de complexo de transferência de carga despreendido no final da varredura direta do primeiro ciclo é maior no eletrodo de platina em relação ao eletrodo de ouro, o que pode estar resultando em filmes com características morfológicas diferentes nos dois eletrodos.

Na figura 13 são apresentados os perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') do quinto ciclo voltamétrico contínuo, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, para os filmes de *p*-APh, formados nas condições descritas na figura 9 sobre eletrodo de ouro.

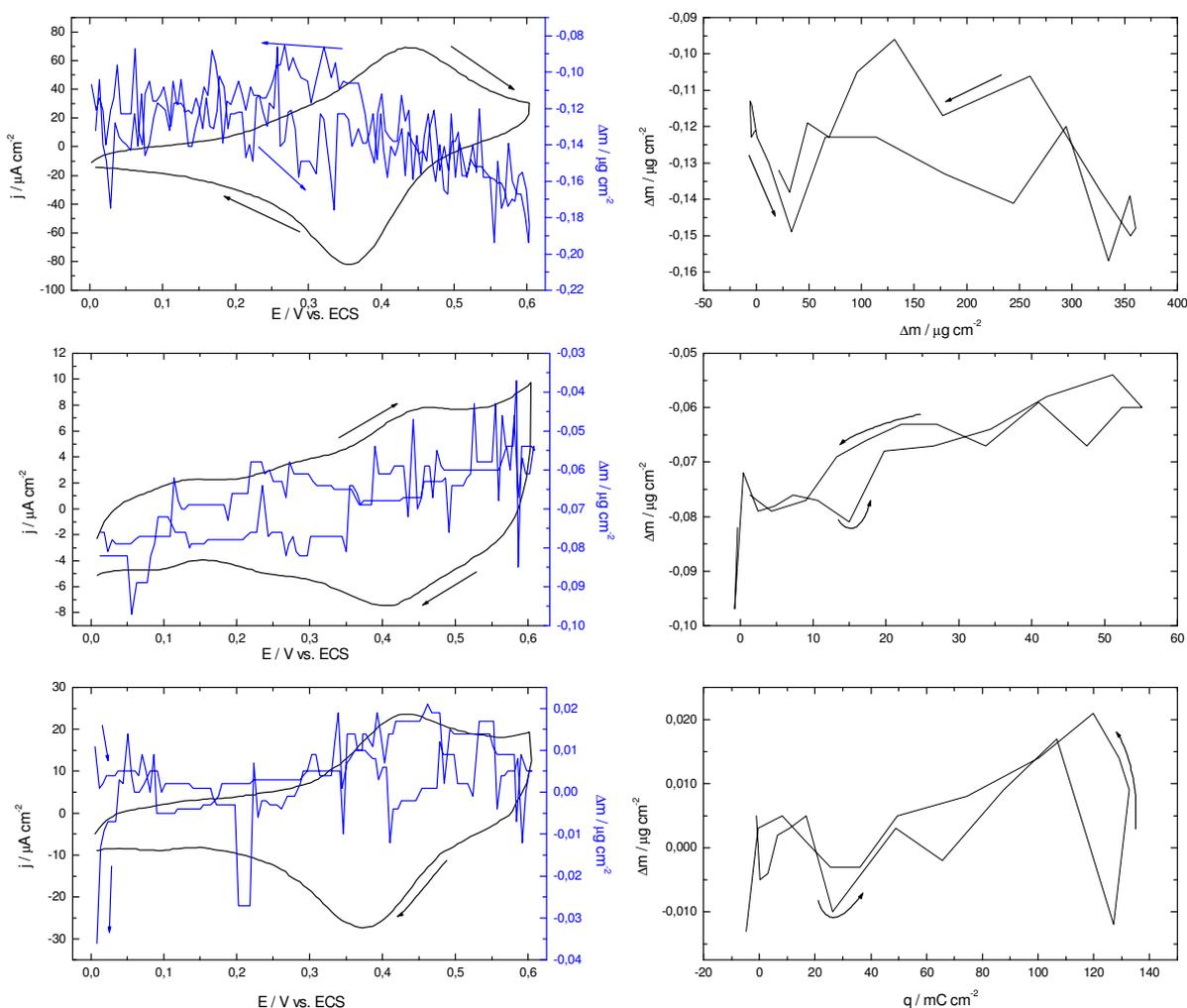


Figura 13: Perfis potenciodinâmicos j/E (a-c), $\Delta m/E$ (a-c) e $\Delta m/q$ (a'-c') do quinto ciclo voltamétrico contínuo durante o processo redox dos filmes de *p*-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Filmes formados em tampão pH 4 (a, a'), pH 6 (b, b') e pH 8 (c, c'), em eletrodo de ouro. (Condições descritas na figura 9). Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Observa-se na figura 13 a presença de um par redox, bem definido, que ocorre aproximadamente em 0,40 V vs. ECS, para todos os filmes formados nos diferentes pH. Para os filmes formados em pH 6 e 8 observa-se, adicionalmente, um par redox muito pouco pronunciado em 0,1 V vs. ECS (Figuras 13b e 13c). A variação da massa com a densidade de carga é muito pequena, principalmente para os filmes formados em pH 6 e 8 (Figuras 13a'-13c'). Este tipo de comportamento é característico dos filmes formados em pH 4, inclusive em experimentos ciclovoltamétricos. No entanto, a densidade de carga acumulada no filme formado em pH 4 continua sendo bem maior que a densidade de carga armazenada nos filmes formados em pH 6 e 8. Assim, estas respostas sugerem que os filmes formados em pH 6 e 8 devem ter características diferentes dos filmes formados em pH 4, fato que é abordado no item 3.9.

3.3. COMPORTAMENTO DO FLUXO MOLAR INSTANTÂNEO DE ESPÉCIES DURANTE A OXI-REDUÇÃO DOS FILMES DE *p*-A_{Ph}

Nas figuras 14 e 15 são mostrados os fluxos molares instantâneos ($d\xi_i/dt$ em $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, [17]) das espécies *i* (prótons e ânions do H₂SO₄) versus o potencial para os filmes formados em pH 4, 6 e 8 (filmes com comportamentos diferenciados) nos eletrodos de ouro e platina, respectivamente. A variação de massa registrada na microbalança bem como a quantidade de carga armazenada no filme, dados usados para calcular $d\xi_i/dt$ (verificar equações 6 e 7 no item 2.7.3.), são utilizadas para identificar os íons que participam no processo redox e a contribuição de prótons e ânions na compensação da carga injetada/ejetada nesses filmes.

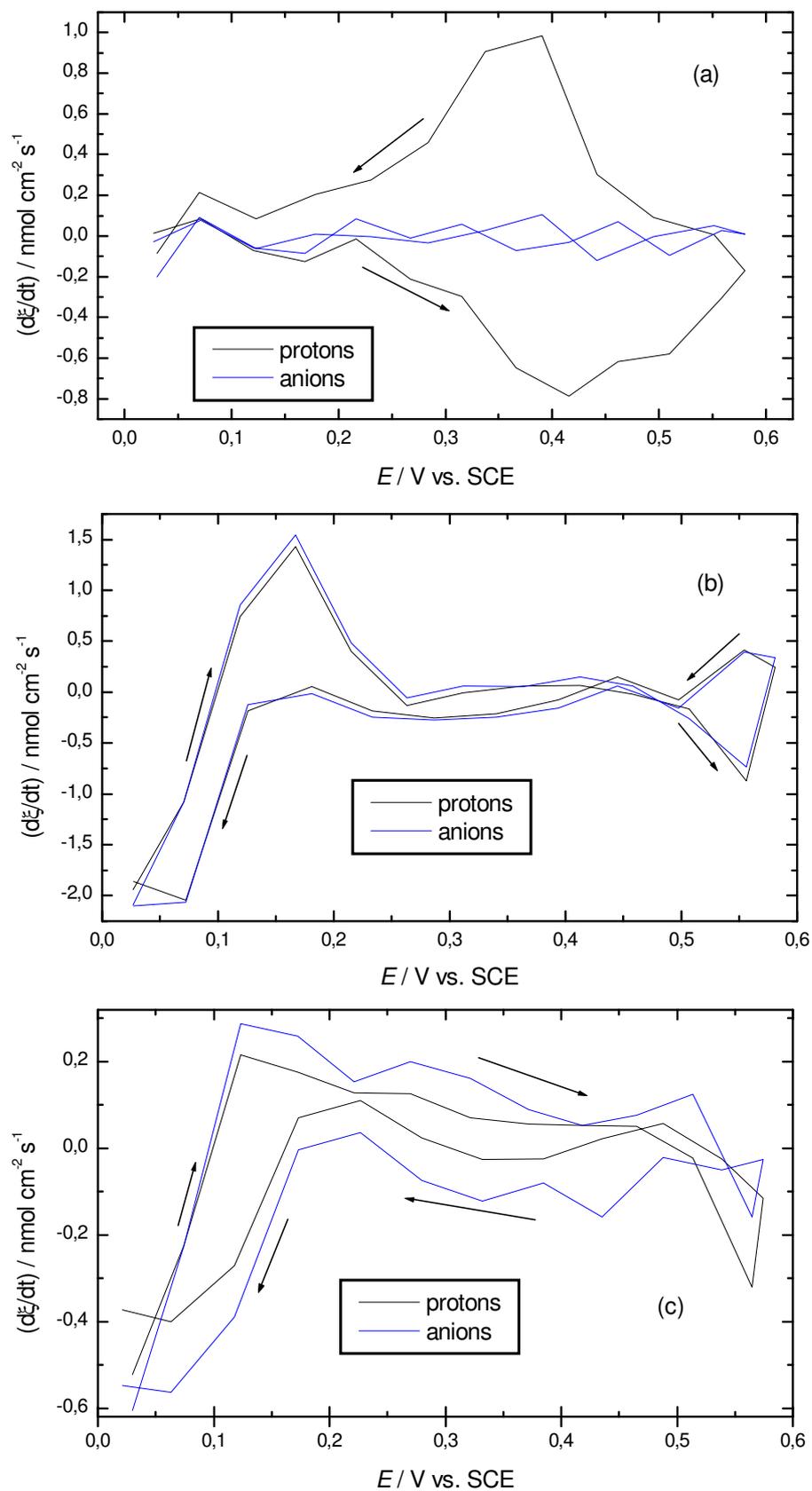


Figura 14: Fluxos potenciodinâmicos/ E durante o processo redox dos filmes de *p*-Aph em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, durante o 5° ciclo voltamétrico contínuo. Filmes formados em tampão pH 4 (a), pH 6 (b) e pH 8 (c), em eletrodo de ouro. Dados calculados a partir da figura 11.

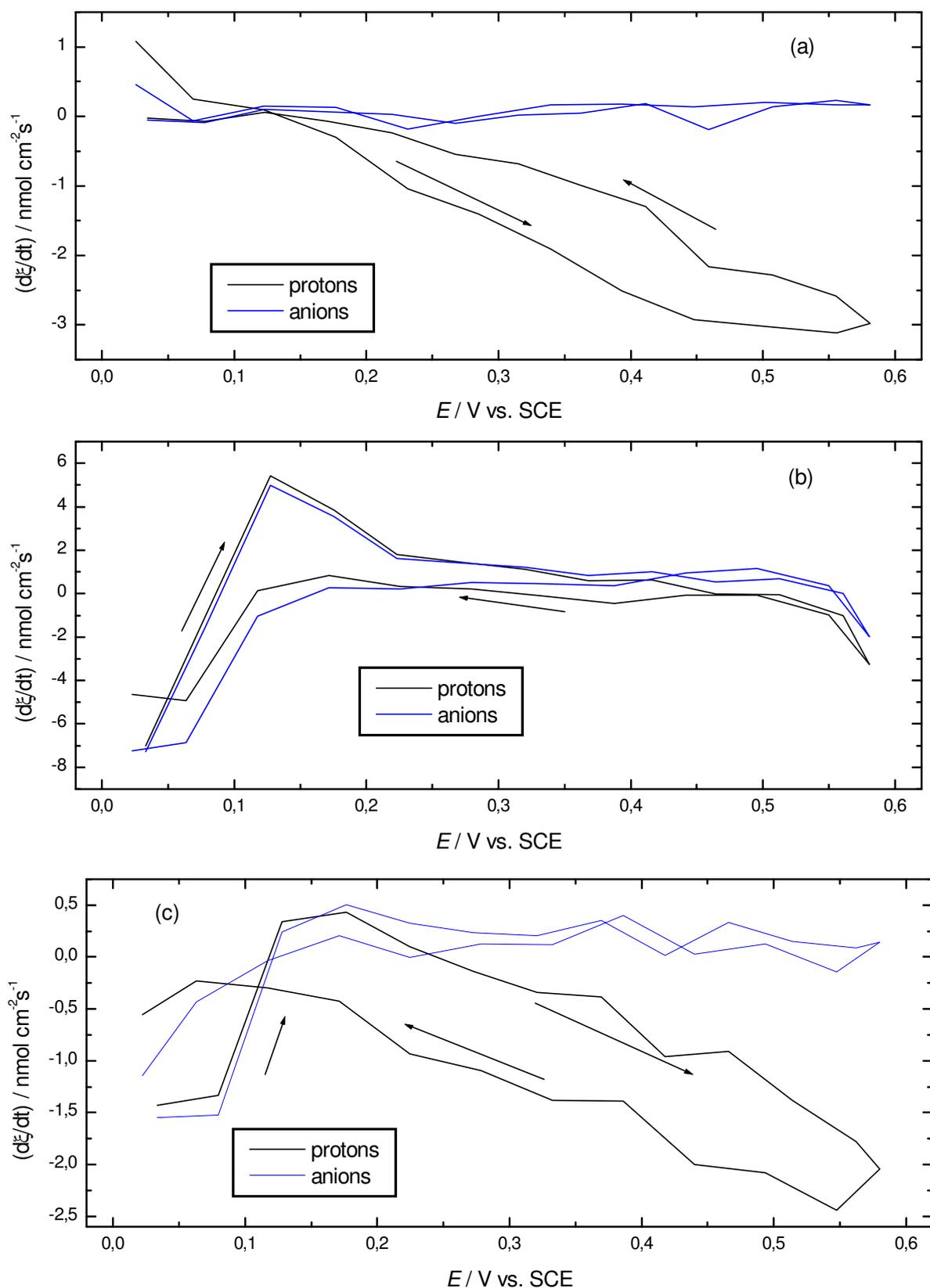


Figura 15: Fluxos potenciodinâmicos/ E durante o processo redox dos filmes de p -Aph em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, durante o 5º ciclo voltamétrico contínuo. Filmes formados em tampão pH 4 (a), pH 6 (b) e pH 8 (c), em eletrodo de platina. Dados calculados a partir da figura 12.

Nos filmes formados em pH 4, sobre eletrodo de ouro, ocorre a saída de prótons do H_2SO_4 (valores de $d\xi_i/dt$ mais negativos) durante o processo anódico de carregamento do filme e a saída se intensifica na região de potencial coincidente com o máximo anódico de densidade de corrente (comparar figuras 14a e 11a). Durante o processo catódico ocorre a entrada de prótons (valores de $d\xi_i/dt$ mais positivos) e o máximo de entrada de prótons coincide com o mínimo catódico de densidade de corrente (comparar figuras 14a e 11a). Ânions de H_2SO_4 não movimentam-se durante o processo cíclico de carga/descarga nesse filme formado em pH 4. Os filmes formados sobre eletrodo de platina apresentam o mesmo comportamento dos filmes formados sobre eletrodo de ouro com relação à movimentação de ânions (Figura 15a). No entanto, no que diz respeito à movimentação de prótons, há uma diminuição na entrada de prótons (diminuição dos valores positivos de $d\xi_i/dt$) na região inicial de potencial para a varredura direta (0 – 0,1 V vs. ECS), onde após esta região de potencial ocorre uma forte saída de prótons até o final da varredura direta (o fluxo muda linearmente com a varredura de potencial). Durante o processo catódico detecta-se entrada de prótons (valores mais positivos para $d\xi_i/dt$), também aproximadamente linear durante quase toda a varredura reversa de potencial, que diminui no final do processo catódico (0 – 0,1 V vs. ECS), como pode ser observado na figura 15a.

Nos filmes formados em pH 6, sobre eletrodo de ouro, ocorre uma forte saída de prótons e ânions na região de potencial entre 0 e 0,1 V vs. ECS durante o início do processo anódico, posteriormente ocorre a entrada de ânions e prótons até a região de 0,25 V vs. ECS, depois deste potencial mantem-se um pequeno fluxo de prótons e ânions até o final do processo anódico o mesmo ocorrendo durante quase todo o processo catódico subsequente (na faixa de potencial de 0,5 até 0,6 V vs. ECS ocorre uma ampliação no fluxo de prótons e ânions). No final do processo catódico ocorre uma grande saída de prótons e ânions. Durante todo o processo redox dos filmes de *p*-Aph formados em pH 6 a intensidade da movimentação de prótons e ânions é praticamente a mesma (Figura 14b). Filmes formados sobre eletrodo de platina em pH 6, figura 15b, apresentam comportamento semelhante ao comportamento dos filmes formados sobre eletrodo de ouro, no entanto, observa-se uma movimentação maior das espécies (maiores variações de $d\xi_i/dt$).

Comportamento similar aos filmes formados em pH 6, do fluxo de íons para os filmes formados em pH 8 sobre eletrodo de ouro, foi obtido, principalmente para os prótons, embora os ânions passem por modificações mais pronunciadas que aquelas ocorrendo com os prótons durante as varredura de potencial anódico e catódico (Figura 14c). Também foi obtido comportamento similar aos filmes formados em pH 6, do fluxo de íons para os filmes

formados em pH 8 sobre eletrodo de platina, no início da varredura anódica (de 0 a 0,2 V vs. ECS), embora os prótons movam-se entrando e saindo linearmente na continuação das varreduras anódica/catódica, onde os ânions aparentam não mover-se nesta região de potencial. No final da varredura catódica ocorre saída de prótons e mais intensamente de ânions (Figura 15c).

Os filmes formados sobre superfície de platina apresentam uma movimentação maior de íons quando comparado aos filmes formados sobre superfície de ouro, para todos os pH apresentados, sugerindo morfologias diferentes nos diferentes filmes formados. Em geral os filmes formados em pH 4 mostram um fluxo muito maior de prótons e os filmes formados em pH 6 e 8 apresentam fluxos aproximadamente semelhantes de prótons e ânions, com exceção do filme formado em pH 8 sobre eletrodo de platina. Estes diferentes comportamentos no fluxo da espécie iônica só reforçam a idéia anteriormente proposta da formação desses filmes ocorrer principalmente a partir da precipitação de complexos de transferência de carga e/ou de produtos de outras reações químicas secundárias conduzindo a precipitações heterogêneas.

Em geral, os filmes que apresentam maior fluxo de prótons em relação ao de ânions, apresentam maior capacidade de armazenagem de carga.

3.4. COMPORTAMENTO DA ESPESSURA E RESISTIVIDADE DURANTE A FORMAÇÃO DOS FILMES DE *p*-A_{Ph}

Na figura 16 são mostradas as variações da espessura e da resistividade (calculadas usando-se as equações 2-5 mostradas no item 2.7.) vs. q dos filmes sendo precipitados durante dois ciclos voltamétricos contínuos (primeiro e segundo ciclos, 5 mV s^{-1}) da eletro-oxidação de 6 mmol l^{-1} de *p*-A_{Ph} em diferentes pH sobre um eletrodo de platina.

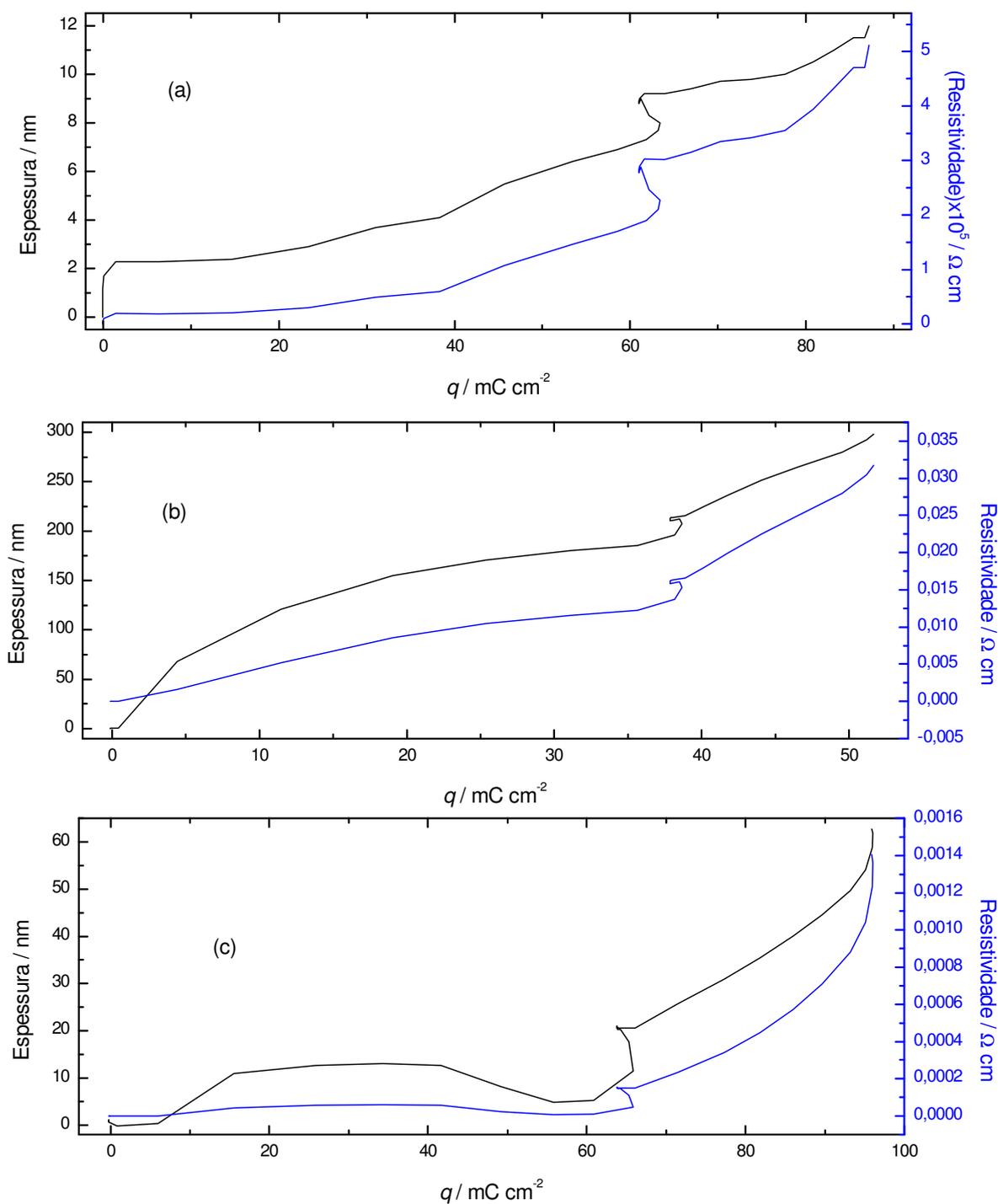


Figura 16: Variações da espessura e da resistividade (calculadas) vs. q dos filmes sendo precipitados durante dois ciclos voltamétricos contínuos (primeiro e segundo ciclo) da eletro-oxidação de 6 mmol l^{-1} de $p\text{-APh}$ em tampão pH 4 (a), pH 6 (b) e pH 8 (c) sobre um eletrodo de platina.

Em pH 4, a espessura do depósito de filme de *p*-Aph aumenta quase linearmente com a carga depois de $22 \mu\text{C cm}^{-2}$ ter sido consumido, e o mesmo comportamento é observado para a variação de resistividade. Em pH 6, dois estágios para os aumentos da espessura e da resistividade podem ser identificados, depois de serem consumidos 2 e $40 \mu\text{C cm}^{-2}$. No entanto, as mudanças na espessura e na resistividade são muito mais pronunciadas em pH 6 do que em pH 4. Em pH 8, novamente, ocorrem dois estágios de aumento, ambos em espessura e resistividade, depois de serem consumidos 8 e $67 \mu\text{C cm}^{-2}$, adicionalmente, ocorre decréscimo nessas variáveis depois de $42 \mu\text{C cm}^{-2}$ terem sido consumidos. As mudanças em ambas as variáveis são menores que aquelas que ocorrem em pH 6, no entanto, bem maiores que aquelas que ocorrem em pH 4. Por exemplo, após o consumo de $40 \mu\text{C cm}^{-2}$, espessuras de 4,2; 255 e 12 nm foram calculadas para os valores de pH 4, 6 e 8, respectivamente, já no final do segundo ciclo voltamétrico os valores calculados foram 12, 300 e 64 nm, respectivamente. Ao final do segundo ciclo voltamétrico as resistividades calculadas foram, 5×10^{-5} , 0,032 e $0,0014 \Omega \text{ cm}$ para os valores de pH 4, 6 e 8, respectivamente. Filmes mais espessos mostram maior resistividade como é o caso em pH 6.

3.5. COMPORTAMENTO DA ESPESSURA E RESISTIVIDADE DURANTE A OXI-REDUÇÃO DOS FILMES *p*-Aph

Com base nos dados apresentados na figura 12 e utilizando-se as equações 3 e 5 foi possível calcular as variações na espessura e na resistividade, durante o quinto ciclo voltamétrico contínuo, para o processo redox dos filmes de *p*-Aph formados em tampão pH 4 (a), pH 6 (b) e pH 8 (c) sobre eletrodo de platina, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ (Figura 17).

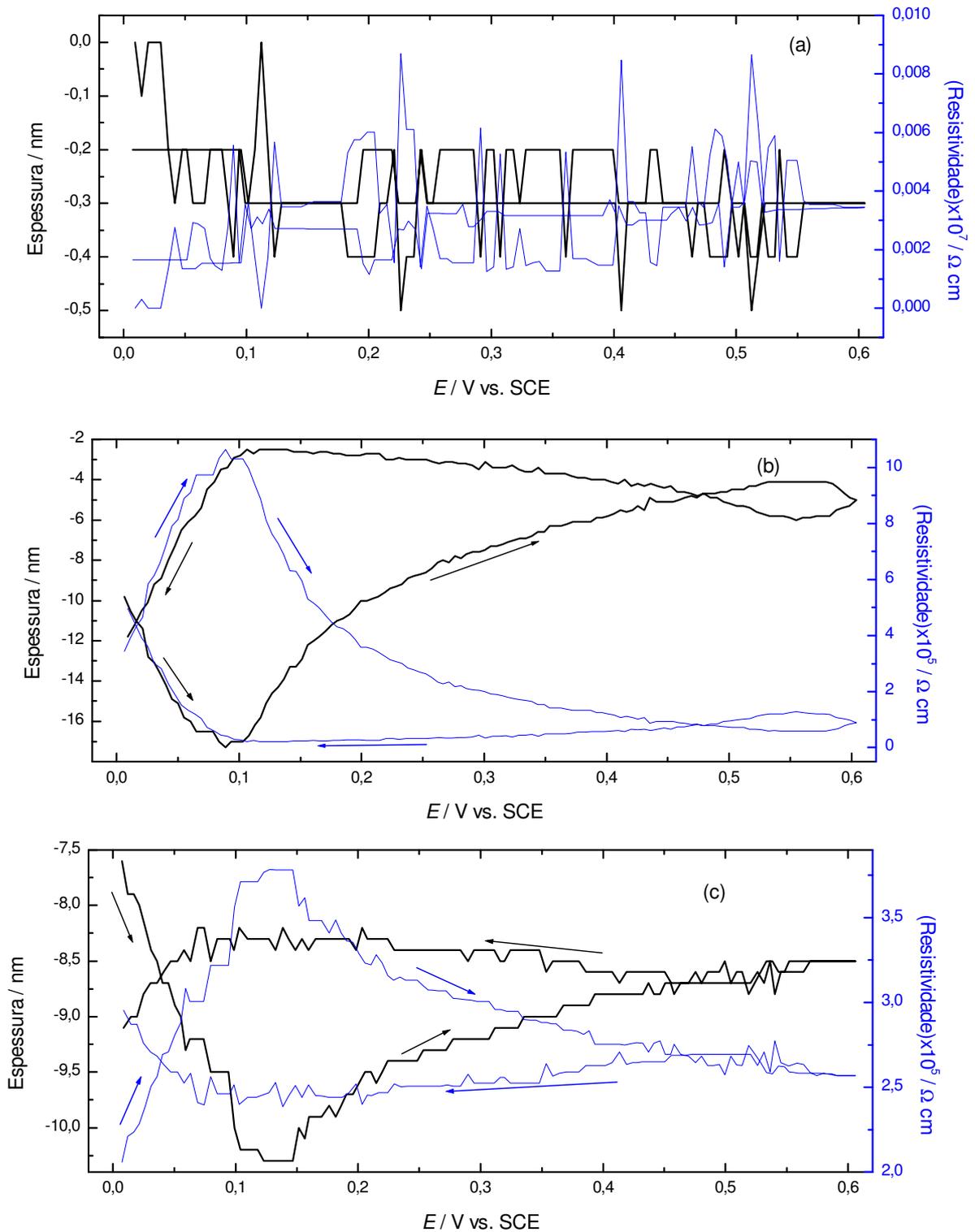


Figura 17: Variações da espessura e da resistividade vs. E calculadas para quinto ciclo voltamétrico contínuo durante o processo redox dos filmes de p -APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Filmes formados em tampão pH 4 (a), pH 6 (b) e pH 8 (c), sobre eletrodo de platina (condições descritas na figura 8). Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

A espessura e resistividade dos filmes formados em pH 4 não variam durante o quinto ciclo voltamétrico em H_2SO_4 (Figura 17a), no entanto, nos filmes formados em pH 6 ou 8, ocorreram mudanças acentuadas em ambas as variáveis. Em filmes formados em pH 6 ou 8 a espessura do filme diminui durante a varredura direta de potencial até aproximadamente 0,1 V vs. ECS e aumenta à medida que o potencial é deslocado para valores mais positivos, alcançando um valor aproximadamente constante em potenciais bastante positivos. Por outro lado, a resistividade mudou em sentido oposto ao da espessura, para ambos os filmes de *p*-Aph formados em pH 6 e 8, ou seja, até 0,1 V vs. ECS a resistividade aumenta, decrescendo na continuação da varredura direta de potencial até alcançar um valor aproximadamente constante em potenciais bastante positivos. Durante a varredura reversa de potencial há um pequeno aumento na espessura até a região de potencial de 0,1 V vs. ECS seguido por um decréscimo considerável, na espessura, entre 0,1 e 0 V vs. ECS, onde a resistividade mudou no sentido oposto, para os filmes formados em pH 6 e 8 (Figuras 17b e 17c). Os filmes formados em pH 4, 6 e 8 apresentaram mudanças totais na espessura de 0,5, 14 e 2,5 nm, respectivamente, e mudanças totais na resistividade, respectivamente, de 9×10^{-8} , 1×10^{-4} e $1,75 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$, durante o quinto ciclo voltamétrico de oxidação-redução dos filmes em H_2SO_4 0,5 mol l^{-1} .

Nós podemos relacionar diretamente o comportamento do fluxo de prótons e ânions com o comportamento das mudanças na espessura e na resistividade. Em filmes formados em pH 4 observou-se que apesar do fluxo considerável de prótons apresentado na figura 15a, não há uma mudança significativa com relação à espessura e a resistividade do filme (figura 17a), sugerindo pouca influência do fluxo de prótons no comportamento das mudanças na espessura e na resistividade do filme. Este fato é esperado pois a movimentação principalmente de prótons (íons de tamanho diminuto) deve afetar muito pouco a espessura e por sua vez a resistividade no caso desse filme.

Em filmes formados em pH 6 um fluxo elevado de prótons e ânions foi detectado no início e no final da varredura cíclica de potencial (Figura 15b) coincidente com mudanças acentuadas na espessura e na resistividade (Figura 17b). Observa-se uma diminuição na espessura na região inicial da varredura direta de potencial, exatamente onde ocorre saída de ânions e de prótons para solução. Na região entre 0,1 e 0,2 V vs. ECS ocorre um aumento acentuado na espessura à medida que o potencial é deslocado para valores mais positivos provocado pela entrada de ânions e prótons no filme. Após 0,2 V vs. ECS há um fluxo menor de ânions produzindo uma menor variação na espessura (aumento). Na região final da varredura direta de potencial (inicial da varredura reversa) há saída tanto de prótons quanto de

ânions produzindo um pequeno decréscimo na espessura logo no início da varredura reversa de potencial. Em continuação a varredura reversa de potencial ocorre um fluxo de ânions e prótons da solução para o filme, o que proporciona uma pequena variação positiva na espessura do filme até a região próxima a 0,1 V vs. ECS. Após essa região há um fluxo negativo de ânions e prótons, ou seja, saída de ânions e prótons e conseqüentemente uma diminuição da espessura do filme. A resistividade do filme é aumentada nas situações onde ocorrem expulsão de prótons e principalmente de ânions. Novamente, a expulsão de íons maiores (ânions de H_2SO_4) produz diminuição acentuada na espessura do filme.

O comportamento do fluxo de prótons e ânions nos filmes formados em pH 8 podem também ser correlacionados com as mudanças na espessura e na resistividade, mesmo quando o fluxo de prótons predomina na região de potenciais mais positivos (compare figuras 15c e 17c). Durante o início do processo anódico ocorre a saída de ânions e prótons até a região 0,12 V vs. ECS produzindo uma diminuição na espessura do filme. Após essa região há entrada de ânions e prótons até 0,2 V vs. ECS e após este potencial ocorre uma pequena entrada de ânions e saída de prótons resultando em um aumento na espessura do filme até o final da varredura direta de potencial. Este comportamento reforça a influência da movimentação dos íons maiores para a mudança na espessura do filme, ou seja, a elevada saída de prótons não contribuí para a diminuição da espessura do filme. Na varredura reversa há um pequeno fluxo positivo de ânions (e elevado de prótons) até a região de 0,12 V vs. ECS, o que provoca um pequeno aumento na espessura até essa região de potencial. Após 0,12 V vs. ECS ocorre uma grande saída de ânions (e pequena de prótons) do filme para a solução provocando nova diminuição na espessura do filme. A resistividade do filme é aumentada nas situações onde ocorrem expulsões de ânions.

3.6. COMPORTAMENTO DA ESPESSURA E RESISTIVIDADE DURANTE A OXI-REDUÇÃO DOS FILMES DE *p*-APh EM 30 CICLOS VOLTAMÉTRICOS CONTÍNUOS

A figura 18 mostra as variações na espessura e na resistividade calculadas, para os filmes de *p*-APh formados em pH 6 e 8 conforme condições descritas na figura 8, durante trinta ciclos voltamétricos contínuos. Não são apresentados os resultados da ciclagem do filme formado em pH 4, porque não há variação na resistividade e na espessura calculadas.

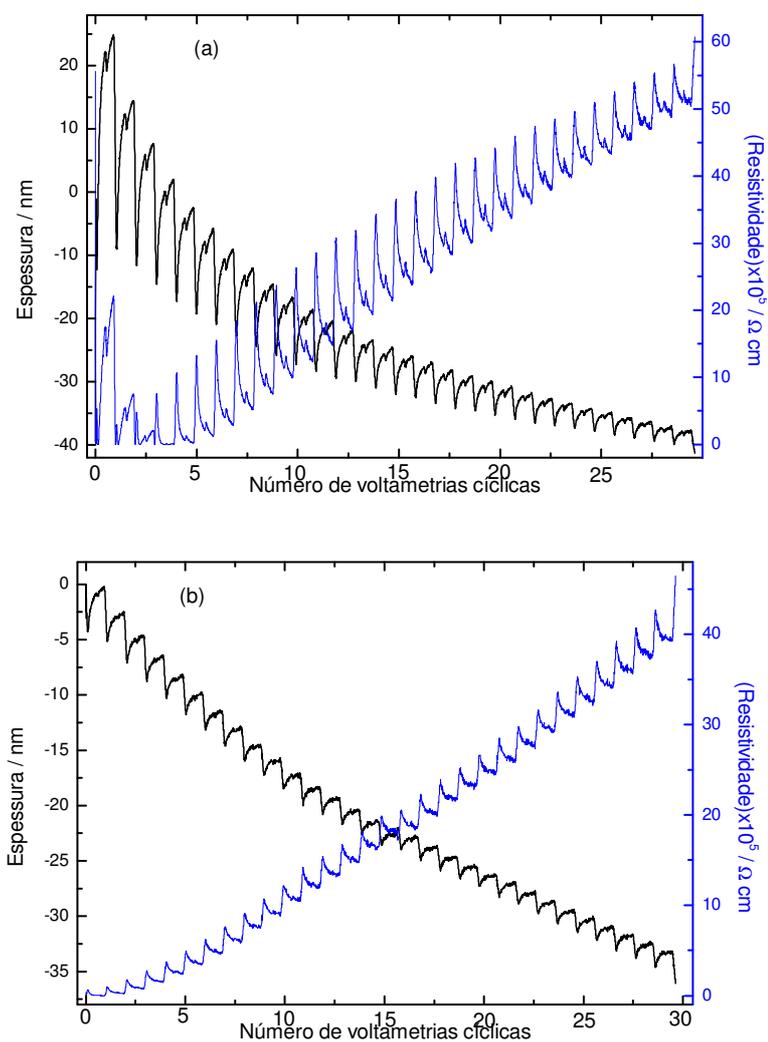


Figura 18: Variações da espessura e da resistividade calculadas vs. o número de ciclos voltamétricos contínuos durante o processo redox dos filmes de *p*-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Filmes formados em tampão pH 6 (a) e pH 8 (b), sobre eletrodo de platina, nas condições descritas na figura 8.

Nos filmes formados em pH 6 observa-se uma variação acentuada de espessura durante os ciclos voltamétricos iniciais e um decaimento global na espessura do filme ao final dos

trinta ciclos (Figura 18a). Mudanças similares na espessura ocorrem em filmes formados em pH 8 embora não tão intensas durante os ciclos iniciais.

A resistividade dos filmes varia, em cada ciclo, de maneira mais acentuada em pH 6 do que em pH 8 (compare figuras 18a e 18b), no entanto, o aumento global na resistividade foi similar para ambos os filmes formados nos diferentes valores de pH. Esse aumento na resistividade com o número de ciclos voltamétricos diminui a mobilidade dos íons e a espessura dos filmes formados em pH 6 e 8.

3.7. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO NA REGIÃO DO VISÍVEL DURANTE A ELETRO-OXIDAÇÃO DO *p*-APh

Na figura 19 são mostradas as respostas de absorbância para a eletro-oxidação de 6 mmol l^{-1} de *p*-APh em diferentes pH após 1600 s de experimentos a potencial controlado em um eletrodo de vidro recoberto de FTO.

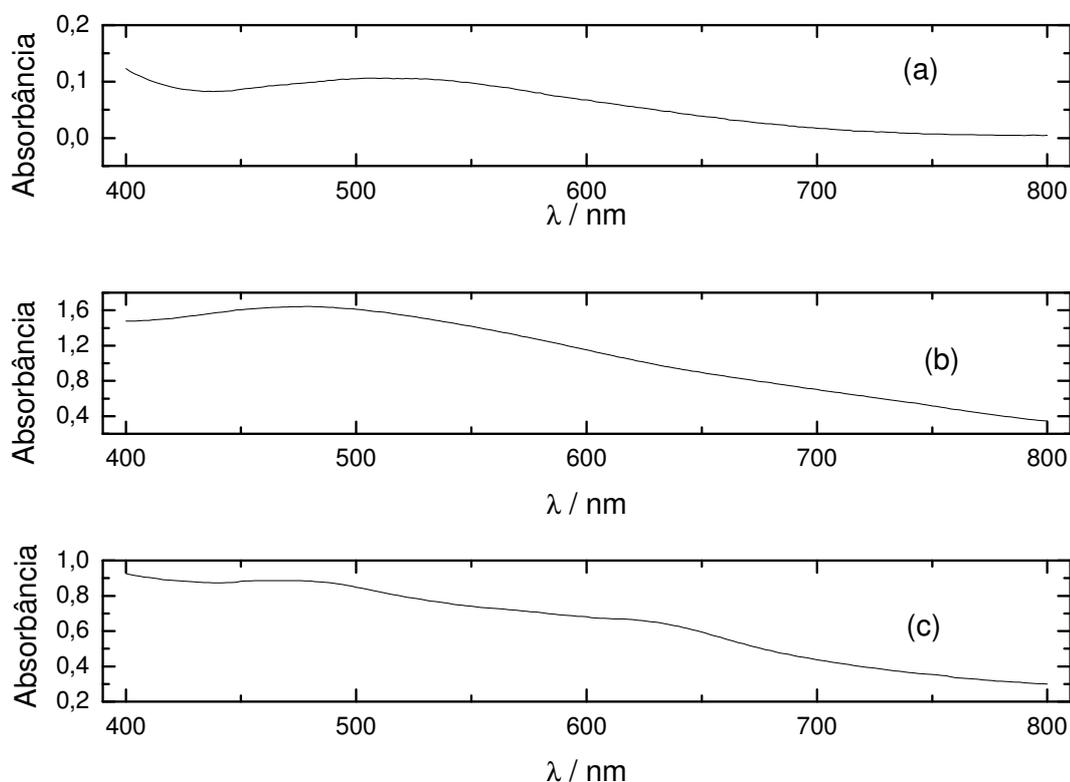


Figura 19: Espectros de absorção ($\text{absorbância}/\lambda$) da eletro-oxidação do *p*-APh, 6 mmol l^{-1} , a potencial controlado de 0,9 V vs. ECS em tampão pH 4 (a), 0,6 V vs. ECS em tampão pH 6 (b) e tampão pH 8 (c), em eletrodo de vidro recoberto de FTO, após 1600 segundos.

No caso do pH 4 observa-se uma onda de absorbância com máximo em aproximadamente 510 nm, já em pH 6 o máximo da onda apresenta-se deslocado para aproximadamente 470 nm e em pH 8 observa-se dois máximos em aproximadamente 470 e 620 nm. Observamos ainda que em pH 6 ocorre a maior variação na absorbância total (aproximadamente 1,6), seguida pelo pH 8 (aproximadamente 0,9) e finalmente pH 4 (aproximadamente 0,1). A presença dessas absorbâncias na região do visível corroboram a formação de complexos de transferência de carga e/ou a formação de algum outro produto em solução onde ambas categorias devem envolver a combinação de monômeros aromáticos incluindo quinonas e/ou hidroquinonas [27-28]. A maior variação na absorbância observada em pH 6 também corrobora a formação de um maior número de complexos de transferência de carga e/ou a formação de algum outro produto em relação aos pH 8 e 4, levando em consideração que em pH 8 ocorre uma maior formação complexos de transferência de carga e/ou a formação de algum outro produto em relação ao pH 4, fato já abordado e descrito anteriormente. Vale ressaltar que o tempo do experimento a potencial controlado no eletrodo de vidro recoberto com FTO é 8 vezes maior que o tempo envolvido no experimento a potencial controlado no eletrodo de ouro o que muito provavelmente conduz a uma maior produção de complexos de transferência de carga e/ou a formação de algum outro produto.

3.8. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO NA REGIÃO DO VISÍVEL DURANTE A OXI-REDUÇÃO DOS FILMES DE *p*-A_{Ph}

Na figura 20 são mostradas as respostas de absorbância para a oxidação de filmes de *p*-A_{Ph}, formados em pH 4 e 8, em diferentes potenciais controlados e na figura 21 são mostradas as respostas de absorbância para a oxi-redução de filmes de *p*-A_{Ph}, formados em pH 4, em condições ciclovoltamétricas, ambas em um eletrodo de vidro recoberto de FTO. Não são apresentadas respostas de absorbância para os filmes formados em pH 6 pois os mesmos apresentam respostas similares as dos filmes formados em pH 8. Estas respostas permitem-nos entender as propriedades eletrocromicas destes filmes.

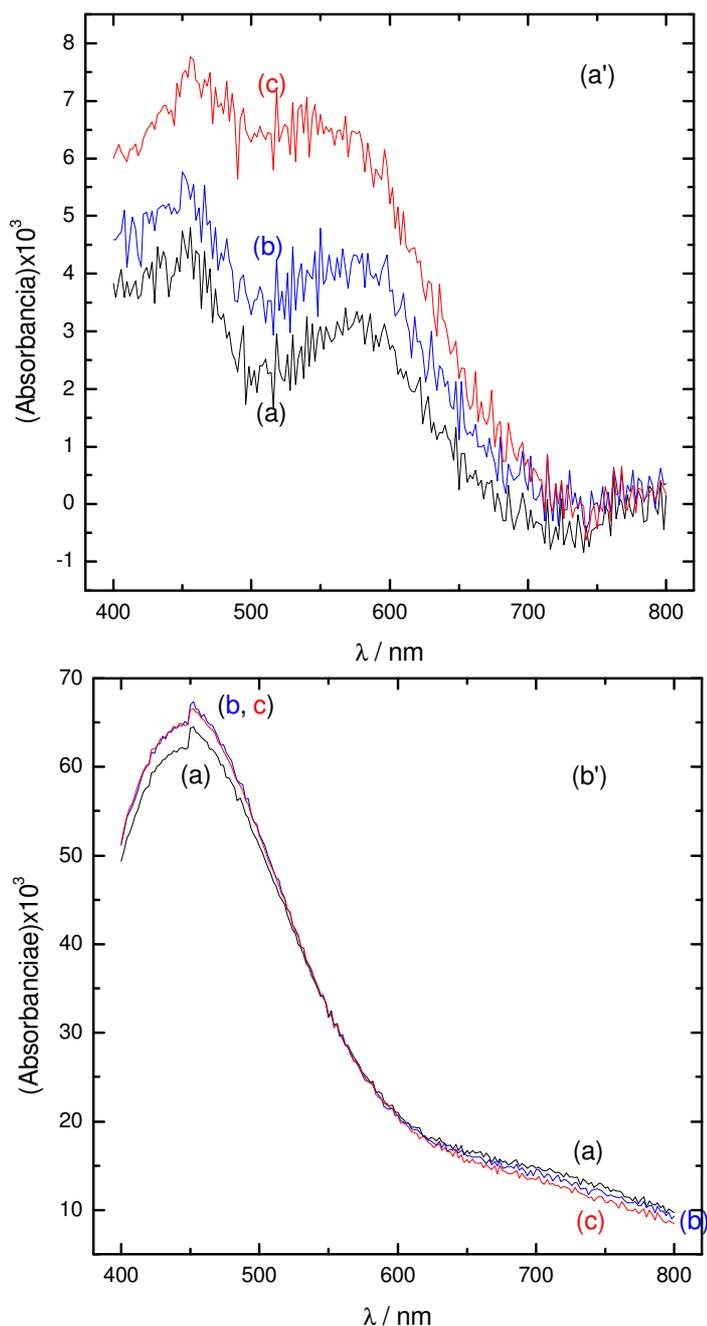


Figura 20: Espectros de absorção dos filmes de *p*-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ em diferentes potenciais, formados em pH 4 (a') e pH 8 (b') nas condições descritas na figura 19, em eletrodo de vidro recoberto com FTO. (a) 0, (b) 0,3 e (c) 0,6 V vs. ECS.

Observa-se dois máximos de absorbância em 450 e 576 nm para os filmes formados em pH 4 e um máximo em 450 nm para aqueles formados em pH 8 (Figura 20). Os máximos de absorbância ocorrem na região de λ próxima aos máximos de absorbância observados durante a eletro-oxidação do *p*-APh. Note que a absorbância é 10 vezes maior para filmes formados em pH 8 (fato também observado durante a eletro-oxidação do *p*-APh) e que a absorbância é mais acentuada na faixa de 400 até 570 nm (Figura 20), sugerindo que os filmes

produzidos neste pH são mais espessos (fato também já abordado anteriormente). No caso dos filmes formados em pH 4, a absorvância aumenta quando o potencial controlado é deslocado na direção positiva vs. ECS (fato não observado claramente nos filmes formados em pH 8). Este comportamento pode ser relacionado a formação de polaróns na cadeia do filme devido ao processo de oxidação [30].

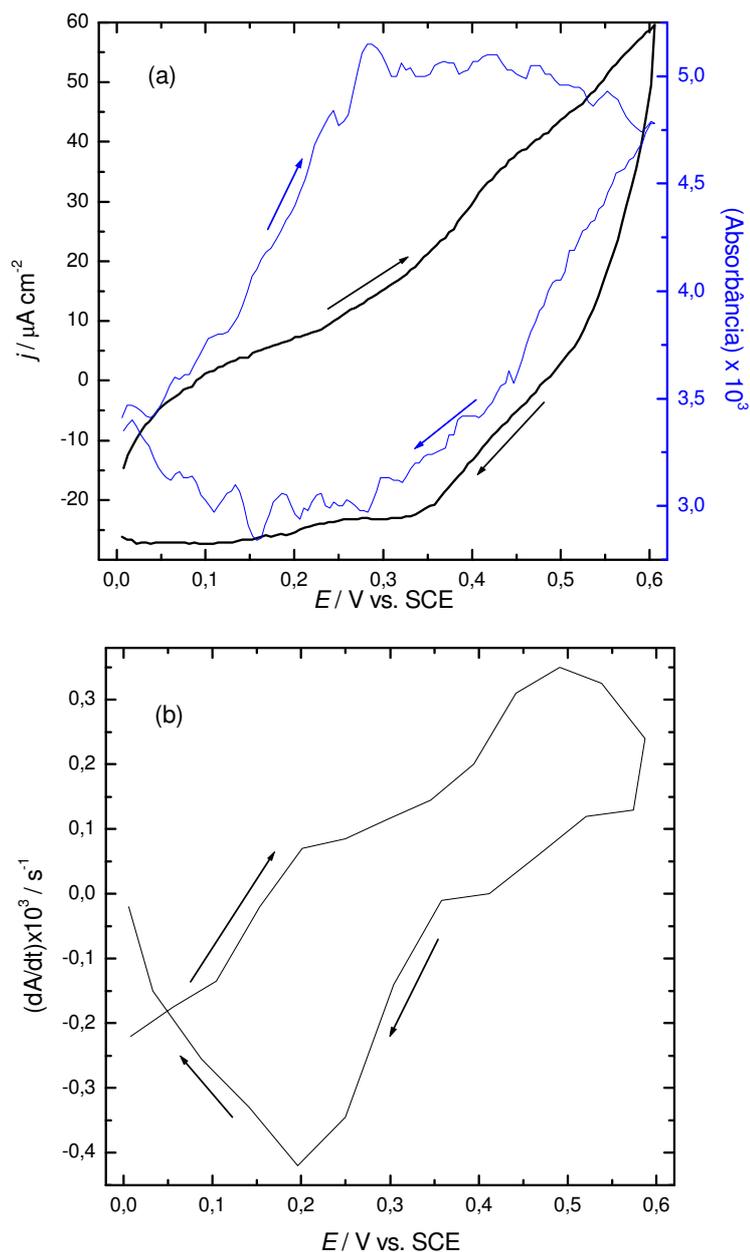


Figura 21: Perfis potenciodinâmicos j/E (a) e Absorvância/ E (a) em 576 nm (a) e $(dA/dt)/E$ (dados calculados da absorvância em a) em 576 nm (b) para a oxi-redução do filme de *p*-Aph em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. O filme foi formado nas condições descritas na figura 19, em eletrodo de vidro recoberto com FTO.

Note na figura 21 que quando o filme foi oxidado (varredura anódica) a absorbância aumentou, o máximo de absorbância sendo melhor visualizado no gráfico de dA/dt vs. E (Figura 21b), o qual detalha o máximo alcançado na curva anódica de j/E (Figura 21a). Durante o processo catódico, o decréscimo na absorbância resultou em um mínimo em 0,2 V vs. ECS (Figura 21b), melhor definindo o mínimo de j (Figura 21a), depois do qual a variação vai para zero (Figura 21b). Estas características não foram encontradas para os filmes formados em pH 6 ou 8. A diferencial da absorbância calculada durante o processo eletroquímico é proporcional a carga elétrica consumida e associa eletrocromismo com injeção/ejeção de elétrons e íons [29].

Mudanças na absorbância mostram que filmes formados em pH 4 podem reter mais carga (aumento/decrécimo na absorbância ocorrendo durante a ejeção/injeção de carga) e não são tão espessos (absorbância 10 vezes menor) quanto aqueles formados em pH 6 ou 8.

3.9. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) DURANTE A OXIDAÇÃO DOS FILMES DE *p*-APh

A oxidação de filmes formados durante dois ciclos voltamétricos em eletrodos de platina foram estudados, em diferentes potenciais controlados, por reflectância de FTIR in situ (Figura 22).

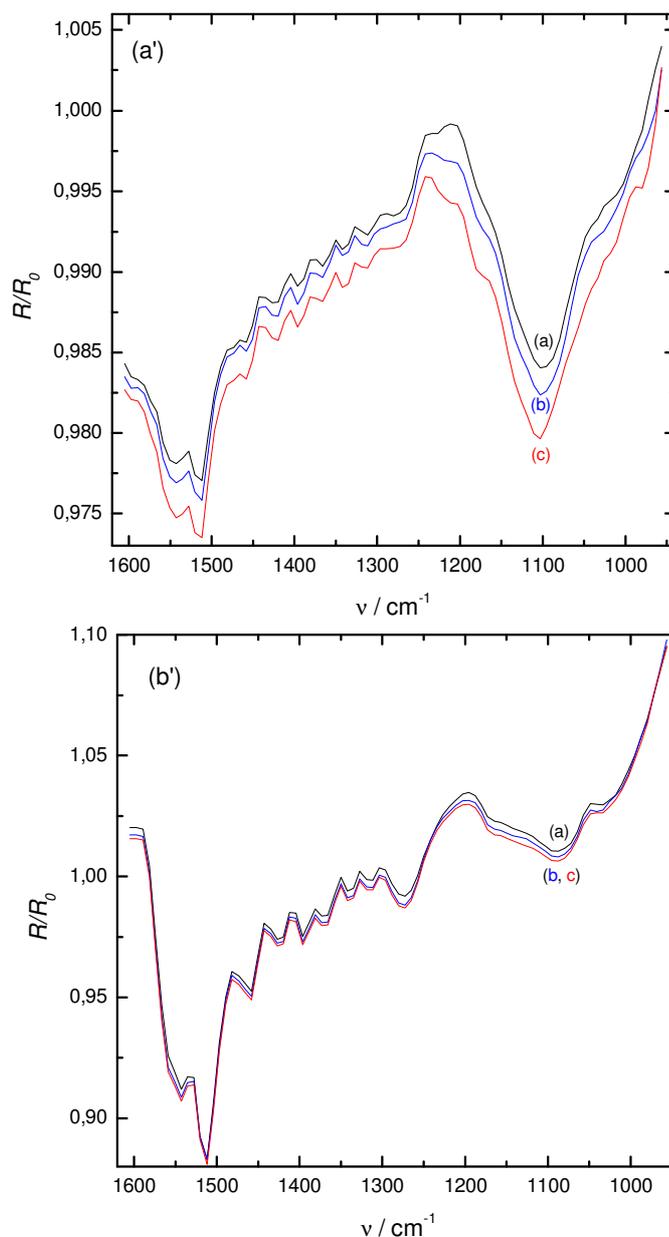


Figura 22: Espectros de reflectância de FTIR *in situ* dos filmes de *p*-APh em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ em diferentes potenciais, formados em pH 4 (a') e pH 8 (b') nas condições descritas na figura 8, em eletrodo de platina. (a) 0, (b) 0,3 e (c) 0,6 V vs. ECS.

Os filmes formados em pH 4 diferem daqueles formados em pH 6 ou 8. A principal diferença é a banda com absorção pronunciada por volta de 1104 cm^{-1} para os filmes formados em pH 4 (Figura 22a') quando comparados com uma banda de absorção menor em 1089 cm^{-1} e uma banda com absorção melhor definida em 1274 cm^{-1} para os filmes gerados em pH 8 (Figura 22b'). O comportamento dos filmes formados em pH 6 foi o mesmo como aquele dos filmes formados em pH 8 e que também foi observado nos experimentos envolvendo variações de absorbância na região espectral do visível.

Na tabela 1 são resumidas as atribuições para *p*-APh (em pastilha com KBr) [31] e para os filmes formados nos pH 4 e 8.

Tabela 1. Absorção arbitrária (cm^{-1}) dos modos normais vibracionais do *p*-APh (pastilha de KBr) e filmes de *p*-APh formados ciclovoltametricamente nos pH 4 e 8.

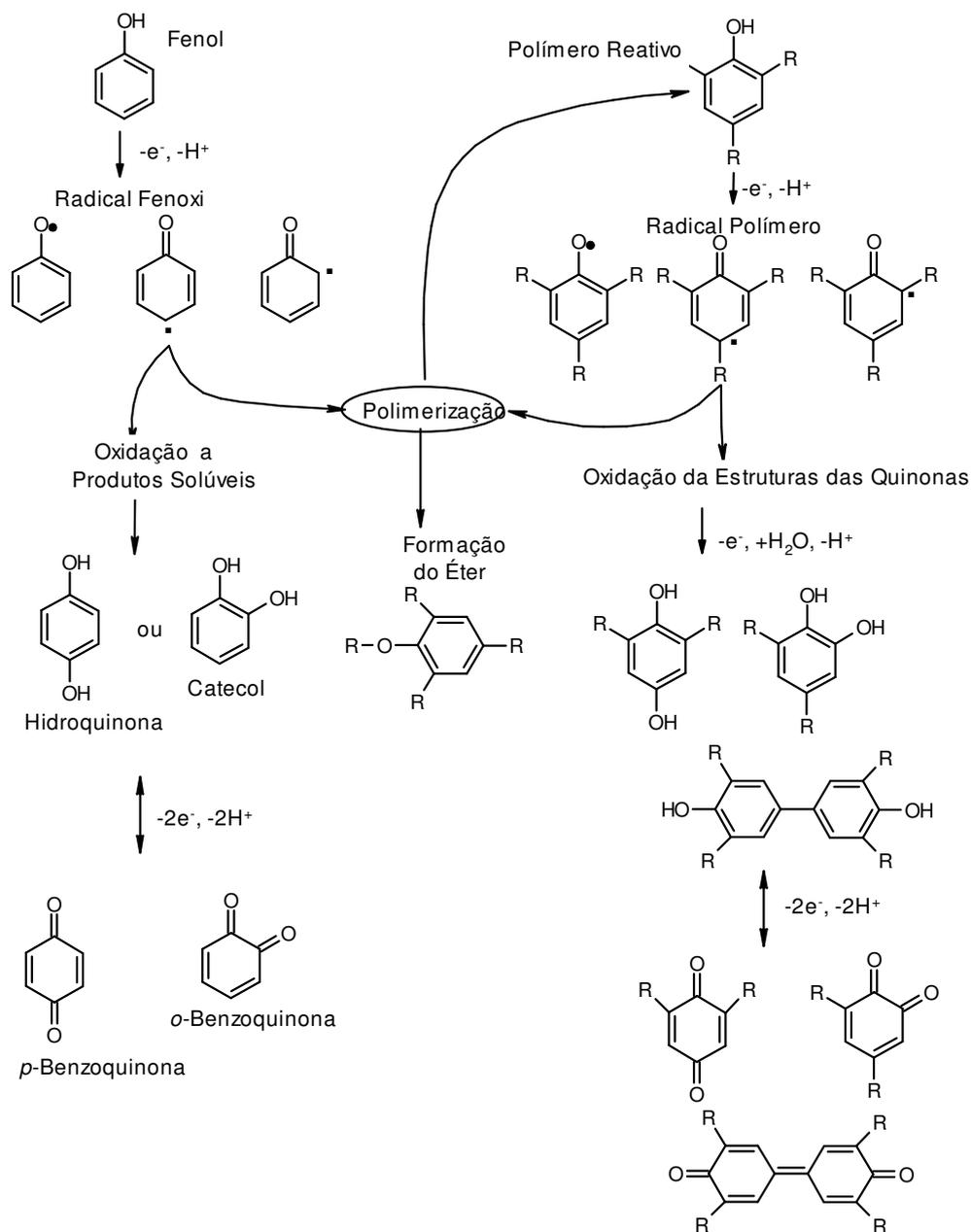
		<i>p</i> -APh		
Vibração		(pastilha de KBr)	Filme formado em pH 4	Filme formado em pH 8
vPh	Vibração de estiramento do anel fenólico	1615	Ausente (banda larga de água)	Ausente (banda larga de água)
vPh	Vibração de estiramento do anel fenólico	1599	Ausente (banda larga de água)	Ausente (banda larga de água)
vPh	Vibração de estiramento do anel fenólico	1510	1540	1543
vPh	Vibração de estiramento do anel fenólico	1476	1512	1514
vPh	Vibração de estiramento do anel fenólico	1387	Pouco pronunciada em 1395	Pouco pronunciada em 1397
vC-O	Vibração de estiramento de C do anel fenólico com O	1238	1270	1274
δ CH	Deformação no plano da ligação CH	1169	Pouco pronunciada em 1177	Pouco pronunciada em 1164
vC-N	Vibração de estiramento de C do anel fenólico com N	1093	1104	1089
δ CH	Deformação no plano da ligação CH	1011	Pouco pronunciada em 980	Pouco pronunciada em 1040

O decréscimo acentuado nas intensidades arbitrárias encontradas para as bandas por volta de 1387, 1169 e 1011 cm^{-1} (a outra modificação na vibração de estiramento do anel fenólico deve estar ocorrendo em uma das duas bandas que estão encobertas pela banda larga de água) para os filmes formados a partir da eletro-oxidação de *p*-APh sugerem a ocorrência de duas substituições de ligações nos grupos CH aromáticos do *p*-APh e que podem ser ligações envolvendo grupos CN e/ou CO. A forte intensidade arbitrária da banda por volta de 1104 cm^{-1} sugere que um elevado número de novas ligações CN em vez de ligações CO estão presentes no caso dos filmes formados em pH 4. As intensidades arbitrárias iguais das bandas por volta de 1089 e 1274 cm^{-1} sugerem a ocorrência de aproximadamente igual número de novas ligações tipo CO e CN no anel aromático do *p*-APh no caso dos filmes formados em pH 8. Aparentemente, nos filmes formados em pH 4 as ligações envolvendo anel aromático-N-anel aromático estão em maior número que aquelas envolvendo anel aromático-O-anel aromático, onde ambos os tipos aparentam estar em aproximadamente igual quantidade em filmes formados em pH 6 e 8.

A maior capacidade de retenção de carga e formação de polaróns nos filmes formados em pH 4 pode ser atribuído ao maior número de ligações anel aromático-N-anel aromático (um sistema mais ressonante) em vez de ligações anel aromático-O-anel aromático. Isto justifica inclusive a menor resistividade calculada para os filmes formados em pH 4. Filmes produzidos principalmente pela precipitação de complexos de transferência de carga e uma pequena participação de monômeros oxidados de *p*-APh ou a própria participação do OH fenólico oxidado presente no complexo de transferência podem justificar esta suposição. Por outro lado, a menor capacidade de retenção de carga nos filmes formados em pH 6 e 8 pode ser atribuído a aproximadamente igual número de ligações anel aromático-N-anel aromático e ligações anel aromático-O-anel aromático. Isto justifica inclusive a maior resistividade calculada para os filmes formados em pH 6 e 8. Filmes produzidos pela precipitação de complexos de transferência de carga e elevada participação de monômeros oxidados de *p*-APh ou elevada participação do OH fenólico oxidado presente no complexo de transferência podem justificar esta suposição.

3.10. PROVÁVEIS ESTRUTURAS DOS FILMES DE *p*-APh

No esquema 4 são apresentadas as prováveis formas de produção de filmes de fenol, obtidos a partir da eletro-oxidação do mesmo [2].

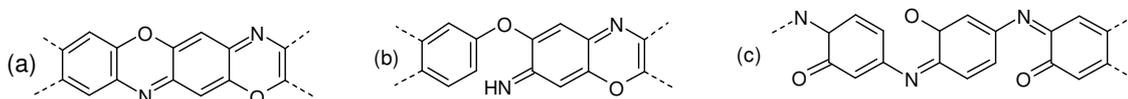


Esquema 4: Caminhos de reação do fenol (onde R = hidrogênio ou anel adjacente na estrutura polimérica) [2].

Na proposição do esquema 4 o fenol é oxidado a um radical o qual pode ser oxidado adicionalmente a quinonas ou pode reagir para formar produtos diméricos. Tais unidades fenólicas acopladas (polímero reativo no esquema 4) podem passar por eletro-oxidação em

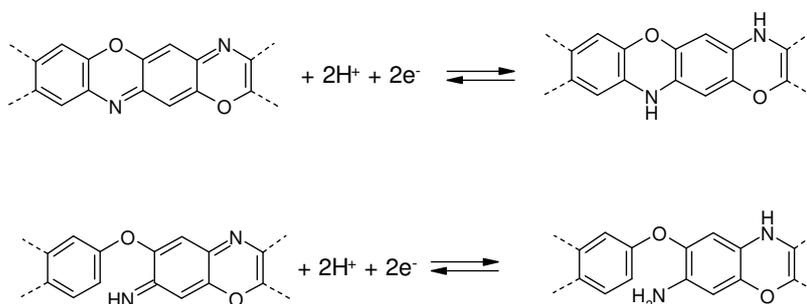
potenciais menores quando comparados à própria molécula de fenol e são prontamente oxidados a radicais. Ambos fenol e radicais poliméricos podem passar por reações de acoplamento resultando na formação de novos dímeros, resultando na adição de unidades fenólicas à cadeia polimérica existente ou inter cruzamento de cadeias poliméricas. Algumas reações de acoplamento podem produzir ligações do tipo éter, resultando em estruturas menos reativas que o fenol. Os radicais poliméricos, igual aos radicais fenólicos, podem ser oxidados para estruturas do tipo hidroquinona e benzoquinona [2].

Nos esquemas 5 e 6 são mostradas as mais prováveis estruturas para o poli-*o*-aminofenol, inclusive com as prováveis modificações nas referidas estruturas durante o processo redox do referido filme (esquema 6) [32-33].



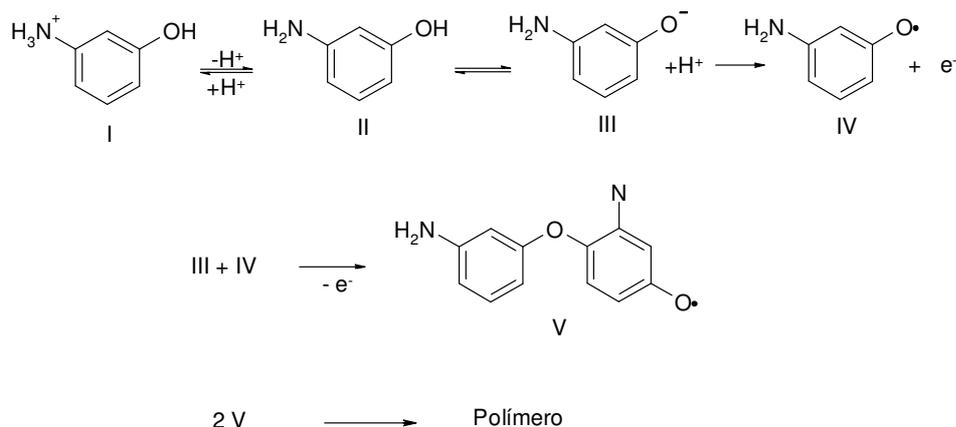
Esquema 5: Prováveis estruturas de cadeia fechada (a) e de cadeia aberta (b e c) para o poli-*o*-aminofenol [32].

Segundo Ortega [32] a reação de polimerização do *o*-aminofenol (oAP) é iniciada pela oxidação do respectivo monômero para um cátion radical. Assim que o cátion radical de oAP é formado ele pode dimerizar por acoplamentos carbono-carbono, nitrogênio-nitrogênio, carbono-nitrogênio e ainda carbono na posição para e o grupamento amino. O último acoplamento da origem a um dímero cíclico formado por uma reação de ciclização relativamente lenta. Este composto é conhecido como 3APZ (3-aminofenoxizona). Adicional oxidação de 3APZ conduz a polímeros com estruturas fenoxizonas (Esquema 5).



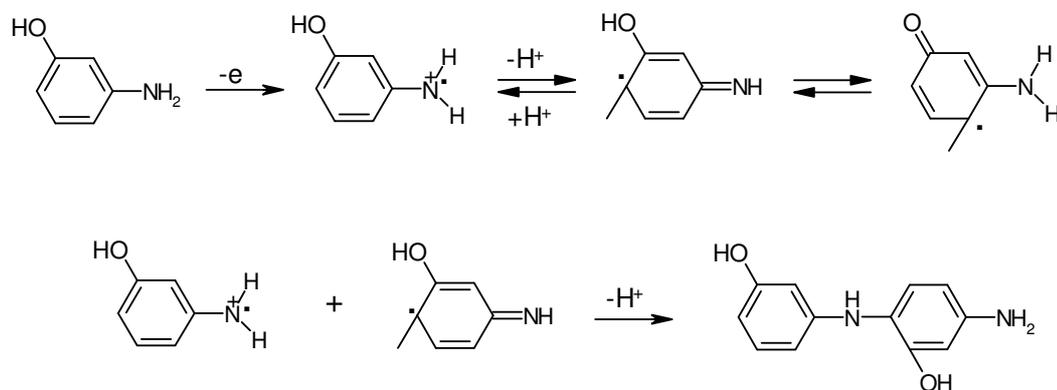
Esquema 6: Prováveis comportamentos redox para as estruturas de cadeia fechada (a) e de cadeia aberta (b) para o poli-*o*-aminofenol [33].

Nos esquemas 7 e 8 são mostrados os prováveis mecanismos de eletropolimerização do poli-*m*-aminofenol [4 e 34].



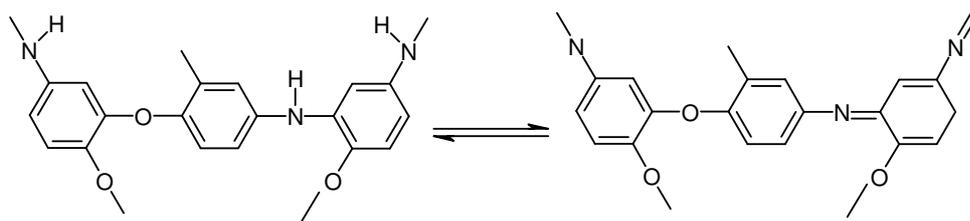
Esquema 7: Mecanismo de eletropolimerização do *m*-aminofenol [4].

Taj e colaboradores [4] propõe que o monômero de *m*-aminofenol pode existir em um equilíbrio $\text{I} \leftrightarrow \text{II} \leftrightarrow \text{III}$ (Esquema 7) e a polimerização pode ocorrer via os grupos $-\text{NH}_2$ ou $-\text{OH}$ ou ambos. Plyusnina e colaboradores [34] assumem o caminho via grupos $-\text{NH}_2$ (Esquema 8).



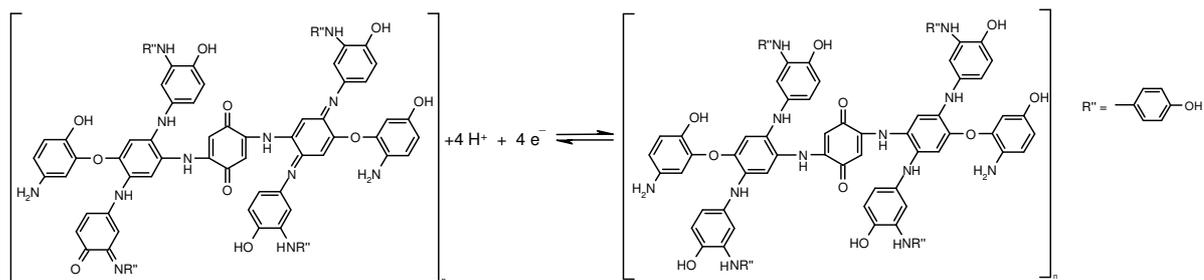
Esquema 8: Mecanismo de eletropolimerização do *m*-aminofenol [34].

Taj e colaboradores [7] assumem que o filme polimérico de *p*-aminofenol apresenta a estrutura mostrada no esquema 9.

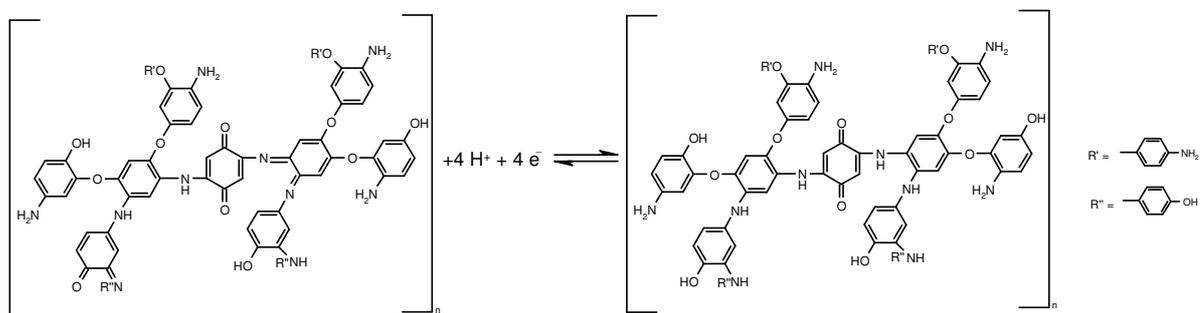


Esquema 9: Estrutura do poli-*p*-aminofenol [7]

Baseado na descrição dos prováveis mecanismos de produção eletroquímica de filmes de fenol, *o*-aminofenol, *m*-aminofenol e *p*-aminofenol apresentada anteriormente se pode ter uma noção da complexidade de formação dos referidos filmes. Levando-se em consideração todos os resultados e conclusões obtidas neste trabalho e mais efetivamente os fatos assumidos que o filme de *p*-aminofenol é formado a partir da precipitação de complexos de transferência de carga (principalmente nos casos dos filmes formados em pH 4, 6 e 8); e/ou que pode estar ocorrendo alguma outra reação química secundária cujos produtos precipitam sobre a superfície do eletrodo; e/ou ainda que pode estar ocorrendo a participação de monômeros oxidados de *p*-APh ou a própria participação do OH fenólico oxidado presente no complexo de transferência de carga para a produção dos filmes; e que ainda tais observações possam ser usadas como indícios para a formação de filmes de *p*-APh abordados no presente trabalho, propomos as prováveis estruturas (inclusive estruturas redox) abaixo mostradas, para os filmes formados em pH 4 (Esquema 10) e pH 6 e/ou 8 (Esquema 11).



Esquema 10: Prováveis estruturas (redox) do poli-*p*-aminofenol formado em pH 4. A maior capacidade de retenção de carga e formação de polarôns nos filmes formados em pH 4 pode ser atribuído ao maior número de ligações anel aromático-N-anel aromático (um sistema mais ressonante).



Esquema 11: Prováveis estruturas (redox) do poli-*p*-aminofenol formado em pH 6 e/ou 8. A menor capacidade de retenção de carga nos filmes formados em pH 6 e 8 pode ser atribuído a aproximadamente igual número de ligações anel aromático-N-anel aromático e ligações anel aromático-O-anel aromático.

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSÕES

O provável mecanismo de eletro-oxidação do *p*-APh produz, inicialmente, *p*-quinonaimina (QI), que passa por uma reação de hidrólise, no seio da solução, para produzir *p*-benzoquinona (Q). Esta seqüência provavelmente ocorre em toda a faixa de valores de pH (2-12) estuda no presente trabalho.

No caso da eletro-oxidação ciclovoltamétrica de *p*-APh em pH 2 provavelmente uma pequena parcela de Q passa por reações de adição do tipo 1,4 com *p*-APh catiônico ou ocorre alguma outra reação química secundária cujo produtos precipitam sobre a superfície do eletrodo. No caso da eletro-oxidação de *p*-APh em pH 10 e 12 provavelmente somente uma pequena parcela de Q ou $Q^{\cdot-}$ está passando por reações de adição do tipo 1,4 ou alguma outra reação química secundária cujo produtos precipitam sobre a superfície do eletrodo. No caso do pH 4 uma parcela de Q passa por reações de adição do tipo 1,4 com *p*-APh neutro (pequena fração existente neste pH em relação às espécies *p*-APh catiônicas), que em seguida passam por oxidação desses produtos (hidroquinonas amino substituídas ou hidroquinonas amino di-substituídas), resultando em quinonas amino substituídas ou quinonas amino di-substituídas, e que formarão complexos de transferência de carga com as hidroquinonas amino substituídas ou hidroquinonas amino di-substituídas resultantes da adição do tipo 1,4 os quais são bastante insolúveis em solução e precipitarão sobre a superfície do eletrodo. No caso da eletro-oxidação do *p*-APh em pH 6 uma grande parcela de Q passa por reações de adição do tipo 1,4 com *p*-APh neutro (fração elevada neste pH em relação às espécies *p*-APh catiônicas) cujo produtos precipitarão sobre a superfície do eletrodo. Neste caso, devido a eletro-oxidação e/ou oxidação da elevada quantidade de produtos resultantes da adição do tipo 1,4 e que formarão complexos de transferência de carga em muito maior quantidade nesse pH, resulta em maior precipitação sobre a superfície do eletrodo. No caso da eletro-oxidação do *p*-APh em pH 8 uma parcela de Q está na forma de $Q^{\cdot-}$ e estas duas espécies podem passar por reações de adição do tipo 1,4 com *p*-APh neutro (única espécie presente neste pH) ou alguma outra reação química secundária cujo produtos precipitarão sobre a superfície do eletrodo. Nesse caso a precipitação também ocorre devido a oxidação de quantidade razoável de

produtos resultantes da adição do tipo 1,4 e que formarão complexos de transferência de carga que precipitarão sobre a superfície do eletrodo. A quantidade inferior de massa precipitada durante a eletro-oxidação de *p*-APh em pH 8 em relação a quantidade obtida em pH 6 pode ser atribuída ao fato que uma fração de Q é modificada em Q⁻, e Q⁻ não deve formar complexos de transferência de carga similares aos obtidos com Q.

No caso da eletro-oxidação a potencial controlado, durante 200 s, de *p*-APh nos valores de pH 6 e 8, sobre eletrodo de ouro, pode estar ocorrendo o fato que a quantidade de hidroquinonas amino substituídas ou hidroquinonas amino di-substituídas é muito pequena nas proximidades do eletrodo devido a eletro-oxidação e/ou oxidação das mesmas para quinonas amino substituídas ou quinonas amino di-substituídas o que diminui drasticamente a quantidade de complexos de transferência de carga que podem precipitar sobre a superfície do eletrodo. No entanto, em experimentos a potencial controlado em tempos mais longos (1600 s), em eletrodo de vidro recoberto com FTO, ocorre maior formação de complexos de transferência de carga e tem-se uma quantidade maior dos mesmos precipitados na superfície do referido eletrodo.

A presença do par redox, em todos os filmes formados nos diferentes pH (2-12), caracteriza a presença de filmes na superfície de todos os eletrodos estudados no presente trabalho que passam por reações de oxidação e redução, podendo assim acumular carga. Em geral, os filmes formados em pH 2, 10 e 12 são pouco espessos e têm capacidade bastante reduzida de acumular carga, a maior capacidade de acumular carga, embora com pequena espessura, ocorre nos filmes formados em pH 4. Já os filmes formados em pH 6 e 8 apresentam-se bastante espessos porém com capacidade reduzida de armazenar carga.

Os filmes com características mais promissoras com relação a capacidade de acumular carga, espessura e resistividade são os filmes formados em valores de pH 4, 6 e 8.

Em geral, a movimentação de prótons (saída /entrada) é a responsável pelo processo de compensação de carga (ejetada/injetada), não resultando em variações na espessura e na resistividade dos filmes formados em pH 4. Já nos filmes formados em pH 6 e 8, a movimentação de ânions e prótons é responsável pelo processo de compensação de carga, resultando, principalmente a movimentação de ânions, em acentuada modificação na espessura e na resistividade dos referidos filmes. Esta alteração acentuada na espessura e resistividade produzida em cada experimento ciclovoltagemétrico conduz a uma diminuição/aumento acentuada na espessura/resistividade após 30 ciclos voltamétricos contínuos para os filmes formados em pH 6 e 8.

A presença de ondas de absorção na região do visível (400-620 nm), durante a eletro-oxidação a potencial controlado de *p*-APh em eletrodo de vidro recoberto com FTO, corroboram a formação de complexos de transferência de carga e/ou a formação de algum outro produto em solução onde ambas categorias devem envolver a combinação de monômeros aromáticos incluindo quinonas e/ou hidroquinonas. A maior variação na absorbância observada em pH 6 também corrobora a formação de um maior número de complexos de transferência de carga e/ou a formação de algum outro produto em relação aos pH 8 e 4, levando em consideração que em pH 8 ocorre uma maior formação de complexos de transferência de carga e/ou a formação de algum outro produto em relação ao pH 4.

A presença de ondas de absorção na região do visível (400-620 nm), durante a eletro-oxidação a potencial controlado de filmes de *p*-APh em eletrodo de vidro recoberto com FTO, reforçam a presença de complexos de transferência de carga precipitados na superfície do eletrodo. A maior variação na onda de absorção observada em filmes formados em pH 6 e 8 também reforça a presença de um maior número de complexos de transferência de carga precipitado na superfície do eletrodo em relação aos filmes formados em pH 4. Durante a oxidação dos filmes formados em pH 4 a absorbância aumentou/diminuiu durante o processo anódico/catódico, fato não observado para os filmes formados em pH 6 ou 8. A diferencial da absorbância calculada durante o processo eletroquímico, para os filmes formados em pH 4, é proporcional a carga elétrica consumida e pode ser associada diretamente com o comportamento eletrocromático de ejeção/injeção de elétrons e de prótons.

Aparentemente, nos filmes formados em pH 4, as ligações envolvendo anel aromático-N-anel aromático estão em maior número que aquelas envolvendo anel aromático-O-anel aromático, onde ambos os tipos de ligações aparentam estar em aproximadamente igual quantidade em filmes formados em pH 6 e 8.

A maior capacidade de retenção de carga e formação de polarons nos filmes formados em pH 4 pode ser atribuído ao maior número de ligações anel aromático-N-anel aromático (um sistema mais ressonante). Por outro lado, a menor capacidade de retenção de carga nos filmes formados em pH 6 e 8 pode ser atribuído a aproximadamente igual número de ligações anel aromático-N-anel aromático e ligações anel aromático-O-anel aromático.

4.1. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Espera-se que esta variada faixa de evidências apresentadas na presente dissertação, para formação de filmes de *p*-APh bem como para a eletro-oxidação do próprio *p*-APh, possa conduzir à realização de estudos básicos adicionais além de novas investigações de aplicações desses filmes como materiais eletrocromicos, condutores e não condutores, espessos e não espessos e com morfologias diferentes.

5. REFERÊNCIAS

1. A. F. Diaz e J. Bargon, Electrochemical Synthesis of Conducting Polymers em Handbook of Conduiting Polymers, Editado por T.A. Skotheim, Vol. I, Marcel Dekker, New York, 1986.
2. M. Gattrell e D.W. Kirk, A Study of Electrode Passivation During Aqueous Phenol Electrolysis, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 903-911.
3. C. Barbero, J.J. Silber e L. Sereno, Formation of a Novel Electroactive Film by Electropolymerization of *ortho*-Aminophenol, *J. Electroanal. Chem.*, **263** (1989) 333-352.
4. S. Taj, M.F. Ahmed e S. Sankarapapavinasam, Electro-oxidative Polymerization of *m*-Aminophenol, *Synthetic Metals*, **52** (1992) 147-158.
5. D. Hawley e R.N. Adams, Homogeneous chemical Reactions in Electrode Processes Measurement of Rates of Follow-Up Chemical Reactions, *J. Electroanal. Chem.*, **10** (1965) 376-386.
6. A.M. Heras, J.L. Avila, J.J. Ruiz e F. Garcia-Blanco, A Contribution to the Study of the Electrochemical Oxidation of *p*-Aminophenol on a Mercury Electrode, *Electrochem. Acta*, **29** (1984) 541-545.
7. S. Taj, M.F. Ahmed e S. Sankarapapavinasam, Poly(*para*-aminophenol): a New Soluble, Electroactive Conducting Polymer, *J. Electroanal. Chem.*, **338** (1992) 347-352.
8. S. Eddy, K. Warriner, I. Christie, D. Ashworth, C. Purkiss e P. Vadgama, The Modification of Enzyme Electrode Properties with Non-Conducting Electropolymerised Films, *Biosensors & Bioelectronics*, **10** (1995) 831-839.
9. E. Ekinçi, A.A. Karagözler e A.E. Karagözler, The Preparation and Sensor Application of Poly(*p*-Aminophenol), *Electroanalysis*, **8** (1996) 571-574.
10. L.I. Halaoui, H. Sharifian e A.J. Bard, Reduction of Nitric Acid to Hydroxylamine at Glass Carbon Surfaces Modified by the Reduction of *p*-Phenylenediamine and *p*-Aminophenol in 1.0 M Nitric Acid, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) E386-E393.
11. J. Schwarz, W. Oelßner, H. Kaden, F. Schumer e H. Hennig, Voltammetric and Spectroelectrochemical studies on 4-Aminophenol at Gold Electrodes in Aqueous and Organic Media, *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 2479-2486.

12. H.J. Salvagione, J. Arias, P. Garcés, E. Marallón, C. Barbero e J.L. Vázquez, Spectroelectrochemical Study of the Oxidation of Aminophenols on Platinum Electrode in Acid medium, *J. Electroanal. Chem.*, **565** (2004) 375-383.
13. Carmody, *J. Chem. Ed.*, **36** (1961) 559.
14. Operation and Service Manual RQCM Research Quartz Crystal Microbalance, Maxtek, Inc., Second Edition, Revision G, 2005.
15. C.S. Lu e O. Lewis, Investigation of Film-Thickness determination by Oscillating Quartz Resonators with Large Mass Load, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972) 4385-4390.
16. B. Hartmann, Acoustic Properties em Physical Properties of Polymers Handbook, J. E. Mark (Ed.), Aip Press - American Institute of Physics, Chapter 49, pg. 677, Woodbury, New York, 1996.
17. G. Maia, R.M. Torresi, E.A. Ticianelli e F.C. Nart, Charge Compensation Dynamics in the Redox Processes of Polypyrrole-Modified Electrodes, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 15910-15916.
18. W. Qin, D. Li e Y. Daí, Liquid-Liquid Equilibria of *p*-Aminophenol Between Water and Trialkylamine, Trialkylphosphine Oxide, and Di(2-ethylhexyl) phosphoric Acid in Heptane, *J. Chem. Eng. Data*, **48** (2003) 1606-1609.
19. J.V. Schurman, E.I. Becker, Synthesis of Naphthylaminonaphthoquinones, *J. Org. Chem.* **18** (1952) 211-217.
20. A.H. Crosby, R.E. Lutz, A study of an oxidative-amination Method for the Synthesis of Aminoquinones *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1233-1235.
21. K.A. Thorn, P.J. Pettigrew, W.S. Goldenberg e E.J. Weber, Covalent Binding Aniline to Humic Substances. 2. ¹⁵N NMR Studies of Nucleophilic Addition Reactions, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 2764-2775.
22. S.M. Golabi, F. Nourmohammadi, A. Saadnia, Electrosynthesis of Organic Compounds. Part II: Eletrooxidative Amination of 1,4-dihydroxybenzene Using Some Aliphatic Amines, *J. Electroanal. Chem.*, **548** (2003) 41-47.
23. D. Roberts, M.C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, Second Edition, W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California, 1977.
24. G. Inzelt, Z. Puskás, Adsorption and Precipitation During the Redox Transformations of Phenazine, *Electrochimica Acta*, **49** (2004) 1969-1980.
25. X. Tu, Q. Xie, C. Xiang, Y. Zhang, S. Yao, Scanning Electrochemical Microscopy in Combination with Piezoelectric Quartz Crystal Impedance

- Analysis for Studying the Growth and Electrochemistry as Well as Microetching of Poly(*o*-phenylenediamine) Thin Films, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 4053-4063.
26. G. N. R. Tripathi; Y. Su, The Origin of Base Catalysis in the ·OH Oxidation of Phenols in Water, *J. Phys. Chem. A.*, **108** (2004) 3478-3484.
27. S.S. Hassan, M.L. Iskander e N.E. Nashed, Spectrophotometric determination of Aliphatic Primary and Secondary Amines by Reaction With *p*-Benzoquinone, *Talanta*, **32** (1985) 301-305.
28. D. Gonçalves, R.C. Faria, M. Yonashiro e L.O.S. Bulhões, Electrochemical Oxidation of *o*-Aminophenol in Aqueous Acidic Medium: Formation of Film and Soluble Products, *J. Electroanal. Chem.*, **487** (2000) 90-99.
29. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, 2nd ed., Springer, New York, 1989.
30. R.M.Q. Mello, R.M. Torresi, S.I.C. Torresi e E.A. Ticianelli, Ellipsometric, Electrogravimetric, and Spectroelectrochemical Studies of the Redox Process of Sulfonated Polyaniline, *Langmuir*, **16** (2000) 7835-7841.
31. N.P.G. Roeges, A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
32. J.M. Ortega, Conducting Potential Range for poly(*o*-Aminophenol), *Thin Solid Films*, **371** (200) 28-35.
33. S. Kunimura, T. Ohsaka e N. Oyama, Preparation of Thin Polymeric Films on electrode Surfaces by Electropolymerization of *o*-Aminophenol, *Macromolecules*, **21** (1988) 894-900.
34. T.A. Plyusnina, E.I. Aksiment'eva e E.P. Koval'chuk, Functional Aminophenol Polymer Films: Production by Electrochemical Oxidation, *Russian Journal of Electrochemistry*, **30** (1994) 749-751.