



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FRANKE MERO TESTE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO
POLIPIRROL/BOTRIOSFERANA:
UM ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO**

Londrina
2007

FRANKE MERO TESTE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO
POLIPIRROL/BOTRIOSFERANA:
UM ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química dos Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia.

Londrina
2007

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

T343s Teste, Franke Mero.

Síntese e caracterização de compósito polipirrol/botriosferana : um estudo físico-químico / Franke Mero Teste. – Londrina, 2007.
69 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.

Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, 2007.

Bibliografia: f. 58–69.

1. Físico-química – Teses. 2. Polissacarídeos – Teses. 3. Polímeros condutores – Teses. 4. Eletroquímica – Teses. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais. III. Título.

CDU 541.1

FRANKE MERO TESTE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO
POLIPIRROL/BOTRIOSFERANA:
UM ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO**

BANCA EXAMINADORA

Luiz Henrique Dall'Antonia
Orientador

Gizilene Maria de Carvalho

Susana Inês Córdoba de Torresi

Londrina, 15 de Fevereiro de 2007.

DEDICATÓRIA

A Deus, aos meus pais, a minha irmã, a minha noiva e aos meus amigos e professores que me ajudaram na compreensão deste projeto...

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar sabedoria e saúde para a conclusão de meu trabalho.

Aos meus pais Alcidinei teste e Lilian Deise Fronteira Teste, pela confiança e apoio nas horas difíceis e a minha irmã Mônica Licimere Teste pelo respeito e incentivo.

A Paula Renata Guimarães, minha noiva e futura esposa, pela compreensão, apoio e incentivo nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia pela amizade, profissionalismo, compreensão, dedicação, paciência e pela confiança de que poderíamos realizar esse trabalho.

A Profa Dra Aneli de Melo Barbosa e sua equipe pela gentileza e cooperação em ceder o material EPS utilizado na realização desse projeto.

Aos professores do Depto. de Química da UEL por toda a ajuda, incentivo e apoio durante o Mestrado.

Aos Técnicos e funcionários do Depto. de Química pela colaboração nas diversas etapas do trabalho.

A todos os meus amigos e companheiros de curso que compartilharam comigo as difíceis etapas do projeto.

Aos amigos Jader Scapin Anizelli, Vitor Leite Martins, Marcelo Rodrigues Da Silva e Eliana França, que me auxiliaram em algum momento com meu projeto, à dedicação e vontade em trabalharmos juntos.

TESTE, Franke Mero. **Síntese e Caracterização de Compósito Polipirrol/Botriosferana**: Um Estudo Físico-Químico. 2007. 62f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

RESUMO

Os filmes de polipirrol foram eletropolimerizados em superfície de FTO. Em duas soluções: (i) pirrol 0,025 M e KCl 0,1 M; (ii) pirrol 0,025 M e botriosferana 0,5 mg ml⁻¹ aplicando um potencial de + 0,7 V, o filme polimérico foi depositado até alcançar uma espessura relativa de 20 $\mu\text{C cm}^{-2}$. As medidas espectrofotométricas foram feitas com o Genesys 2, para UV-vis, e Bomen, para FTIR, ambos da Shimadzu. Os experimentos eletroquímicos foram feitos em um potenciostato (MQPG01 Microquímica). O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl (1,0 M) e como contraeletrodo uma chapa de Pt. A comparação dos voltamogramas cíclicos, em solução de KCl 1,0 M, para filmes de polipirrol eletropolimerizados em uma solução com KCl (PPI/Cl) e outra em uma solução que contém o botriosferana (PPI/EPS) observa-se uma mudança significativa no perfil, indicando que o polissacarídeo (EPS) tem uma influência significativa no comportamento eletroquímico do filme de polipirrol. Os resultados do FTIR, para ambos filmes de polipirrol, são muito semelhantes. Nos espectros uma banda é observada mais pronunciada em 1619 cm⁻¹, característica da vibração angular N-H, em 1373 cm⁻¹ presença de uma banda característica do estiramento C-N de amina, e a banda entre 3200 a 3500 cm⁻¹ é característico de OH. Para o filme de PPI/EPS duas bandas, uma em 1384 cm⁻¹ e outra em 1163 cm⁻¹, característica do grupamento C-O de fenol, foi atribuída a incorporação do polissacarídeo à matriz polimérica. Além disso para o processo de oxidação nos filmes do polímero foi observado um efeito eletrocromático, pela promoção de uma mudança na coloração do filme de azul escuro (oxidado) para amarelo (reduzido). Esta mudança de cor foi acompanhada pela variação de transmitância. Os resultados apresentaram mudança de aproximadamente 30% em valor de transmitância. Além disso, uma análise da transmitância em função do tempo, mostrou que nem todas as densidades de corrente envolvidas no processo redox, foram utilizadas para a mudança de cor no filme polímero.

Palavras-chave: Polipirrol. Botriosferana. Eletropolimerização.

TESTE, Franke Mero. **Synthesis and Characterization of the Composite Polypyrrole/Botriospheran**: A Physical-Chemistry Study. 2007. 62p. Dissertation (Master Degree in Chemistry of the Natural Resources) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

ABSTRACT

The polypyrrole films were electropolymerized on the surface of FTO. From two solutions: (i) pyrrole 0.025 M and KCl 0,1 M; (ii) pyrrole 0.025 M and botriospherana 0,5 mg ml⁻¹ applying a potential of + 0,7 V, the polymeric film was deposited until reach a relative thickness of 20 $\mu\text{C cm}^{-2}$. The spectrophotometric measurements were carried out with the Genesys 2, for UV-vis, and Bomen, for FTIR, both from Shimadzu. The electrochemical experiments were carried out in a potenciostat (MQPG01 Microquimica). The electrode of reference utilized was Ag/AgCl (1.0 M) and as counter electrode a Pt foil. The comparison of the cyclic voltammograms, in KCl 1.0 M solution, for the polypyrrole films electropolymerized in a solution with KCl (PPy/Cl) and another in a solution containing the botriospherana (PPy/EPS) observes a significant change in the profile, indicating that the polysaccharide (EPS) has a significant influence in the electrochemistry behavior of the polypyrrole film. The FTIR results, for both polypyrrole films, were awfully similar. In the spectra is observed a band more pronounced in 1619 cm⁻¹, characteristic of the angular vibration N-H, in 1373 cm⁻¹ presents a band characteristic of the C-N stretching from the anime, and the band between 3200 to 3500 cm⁻¹ is characteristic of the OH. For the film of PPy/EPS two bands, an in 1384 cm⁻¹ and another one in 1163 cm⁻¹, characteristic of C-O from the phenol group, were attributed the incorporation of the polysaccharide to the polymeric matrix. Furthermore to the oxi-reduction process in the polymer films was observed the electrochromic effect, by the promotion of a change in the coloring of the film from the blue dark (oxidized) to yellow (reduced). This color change was accompanied by the transmittance variation. The results presented change of approximately 30% in transmittance value. Moreover, an analysis of the transmittance as a function of time, shows that not all the current densities involved in the redox process, was utilized for the color change in the polymeric film.

Keywords: Polypyrrole. Botriospheran. Electropolymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Mecanismo de eletro-polimerização de polipirrol	19
Figura 2	– Esquema da estrutura da botriosferana	20
Figura 3	– Botriosferana liofilizado produzido pelo fungo Botryosphaeria Rhodina	26
Figura 4	– Botriosferana geleificado produzido pelo fungo	26
Figura 5	– Filmes depositados sobre a superfícies do eletrodo para análise e estudo da absorção em espectroscopia UV-vis	27
Figura 6	– Exemplo ilustrativo de um voltamograma registrado pela aplicação de uma onda triangular de potenciais	28
Figura 7	– Amostra do compósito obtido contendo polipirrol e recolhido para futura análise em espectroscopia de infravermelho	30
Figura 8	– Cronoamperograma de crescimento no filme de polipirrol/EPS em solução aquosa sobre superfície de eletrodo de FTO	31
Figura 9	– Cronoamperograma de crescimento no filme de polipirrol/EPS em solução aquosa sobre superfície de eletrodo de platina	32
Figura 10	– Voltamogramas de filmes PPI/Cl, PPI/EPS/NaCl e PPI/EPS liofilizado depositados em soluções aquosas. Eletrólito: 0,5 mol.L ⁻¹ KCl e $v=25 \text{ mV.s}^{-1}$	34
Figura 11	– Superfícies do eletrodo de Platina (A) observados durante a transição da coloração do filme depositado oxidado (B) e reduzido (C)	34
Figura 12	– Espectro-potencial dos filmes (a) Filme PPI/KCl, (b) Filme PPI/EPS, (c) Filme PPI/NaCl/EPS	37
Figura 13	– Exemplo ilustrativo de um Espectro-Voltamograma cíclico para um filme de PPI/EPS depositado em ITO a partir de uma solução aquosa, pirrol e EPS. $\lambda = 420 \text{ nm}$	38
Figura 14	– Voltamograma cíclico e $d[\text{Abs}]/dt$ para um filme de PPI/EPS depositado em ITO a partir de uma solução aquosa, monômero pirrol e EPS. $\lambda = 420 \text{ nm}$	40
Figura 15	– Gráficos de corrente e derivada da absorvância por potencial dos filmes de PPI / EPS (A) 400 nm, (B) 420 nm, (C) 550 nm, (D) 800 nm, (E) 950 nm.....	41

Figura 16 – Gráficos de corrente e derivada da absorvância por potencial dos filmes de PPI / NaCl / EPS (A) 400 nm, (B) 420 nm, (C) 550 nm, (D) 650 nm, (E) 800 nm, (F) 950 nm	41
Figura 17 – Gráficos de corrente e derivada da absorvância por potencial dos filmes de PPI / KCl (A) 400 nm, (B) 420 nm, (C) 550 nm, (D) 650 nm, (E) 800 nm, (F) 950 nm	42
Figura 18 – Diferenças significativas entre os espectro infravermelho dos filmes de polipirrol obtidos em solução aquosa (a) PPI/KCl; (b) PPI/NaCl/EPS; (c) PPI/EPS.....	42
Figura 19 – Espectro infravermelho apenas do EPS	44
Figura 20 – Espectro infravermelho do EPS obtido de 400 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹	44
Figura 21 – Espectro infravermelho do filme de PPI/KCl de 400 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹	45
Figura 22 – Espectro infravermelho do filme de PPI/EPS de 400 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹	46
Figura 23 – Espectro infravermelho do filme de PPI/NaCl/EPS de 400 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹	46
Figura 24 – Espectro infravermelho do filme de PPI/KCl de 2000 cm ⁻¹ a 4000 cm ⁻¹	48
Figura 25 – Espectro infravermelho do filme de PPI/EPS de 2000 cm ⁻¹ a 4000 cm ⁻¹	48
Figura 26 – Espectro infravermelho do filme de PPI/NaCl/EPS de 2000 cm ⁻¹ a 4000cm ⁻¹	49
Figura 27 – Morfologia da superfície dos filmes de PPI - Vista geral, (a) parte porosa e parte lisa do filme PPI/KCl – Mag 80x, (b) parte porosa do filme PPI/NaCl/EPS – Mag 160x, (c) parte lisa do filme PPI/EPS – Mag 160x, (d) parte lisa do filme PPI/KCl – Mag 160x....	51
Figura 28 – Morfologia da superfície dos filmes de PPI - Mag 2400x, (a) parte porosa do filme PPI/NaCl/EPS, (b) parte lisa do filme PPI/EPS, (c) parte lisa do filme PPI/KCl.....	53
Figura 29 – Morfologia da superfície dos filmes de PPI – outras Magnitudes, (a) parte lisa do filme PPI/EPS – Mag 8750x, (b) parte lisa do filme (b) PPI/KCl – Mag 5000x, (c) parte lisa do filme PPI/KCl – Mag 10000x	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DP – Grau de Polimerização (“Degree of. Polymerization”)

EPS – Exopolissacarídeo Botriosferana

EPS liof. – Exopolissacarídeo Botriosferana Liofilizado

EPS gel. – Exopolissacarídeo Botriosferana Geleificado

FTO – Óxido de Estanho tratado com Flúor

ITO – Óxido de Estanho tratado com Índio

LEMA – Laboratório de Eletroquímica e Materiais

Pt – Platina

PPy/PPi – Polipyrrole (inglês)/Polipirrol (português)

PPi/EPS – Compósito de Polipirrol dopado com Botriosferana

PPi/EPS/NaCl – Compósito de Polipirrol dopado com Botriosferana em solução de Cloreto de sódio

PPi/KCl – Compósito de Polipirrol em solução de cloreto de potássio

BV – Banda de Valência BC Banda de Condução BCL cátion ligante

BDL – dicátion ligante

ACL – cátion antiligante

ADL – dicátion antiligante

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 POLIMEROS CONDUTORES	15
2.1 POLIPIRROL	17
3 BOTRIOSFERANA: ESTRUTURA E ORIGEM	20
4 JUSTIFICATIVA	21
5 OBJETIVOS	22
5.1 OBJETIVO GERAL	22
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
6 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	23
6.1 REAGENTES	23
6.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	23
6.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
6.3.1 Soluções	24
6.4 PRODUÇÃO DO EPS BOTRIOSFERANA	25
6.5 PROCEDIMENTOS ELETROQUÍMICOS	27
6.5.1 Síntese Eletroquímica do Compósito PPI/EPS	27
6.5.2 Voltametria Cíclica	28
6.6 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	29
6.6.1 Espectroscopia UV-vis	29
6.6.2 Espectroscopia Infravermelho	29
6.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	30
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
7.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO COMPÓSITO PPI/EPS	31
7.1.1 Superfície Condutora de FTO	31
7.1.2 Superfície Condutora de Platina	32
7.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA	33

7.3 COMPORTAMENTO ELETROCRÔMICOS DOS FILMES DE PPI/EPS	36
7.4 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO	42
7.5 DIFERENÇAS ENTRE OS BANDAS DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DE SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO EPS LIOFILIZADO E KCL.....	50
7.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	51
8 CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS.....	56

1 INTRODUÇÃO

Como doenças neurodegenerativas tornam-se mais comuns entre os membros de uma sociedade aumenta-se a necessidade de eficientes métodos de tratamento. [Possibilidades terapêuticas variam de interações elétricas com os circuitos neuronais danificados até o uso de células tronco na substituição do tecido lesado (WHITE; HAWKE, 2003; SUGAYA, 2003; DEUSCHL *et. al.* 2003). Um desafio está em encontrar materiais que eficientemente interajam com tecido neural para estas aplicações. A estabilidade e biocompatibilidade de polímeros diferentes foram estudadas para examinar os efeitos nas adjacências do tecido depois do implante (FULZELE *et. al.*, 2003; HSU; LIN. 2004; MALMSTROM *et. al.* 1998; LEHLE, 2004; QUESTER *et. al.* 2003). Um subconjunto destes materiais, os polímeros condutores, tem ganhado destaque em suas investigações para o uso em aplicações de biomédicas (MALINAUSKAS, 2001; ZELIKIN; LYNN *et. al.* 2002; ZELIKIN; SHASTRI *et. al.*, 2002).

Através de uma nova combinação do conhecimento da biologia molecular e a biofísica, correlacionando às propriedades superficiais de diferentes materiais (KASEMO, 1998; CASTNER; RATNER, 2002; TIEFENAUER; ROS 2002), as interações locais entre células e seus microambientes adjacentes estão sendo melhor entendidas e sendo recapituladas para o desenvolvimento de novos biomateriais (DISCHER *et al.*, 2005; LIU; CHEN, 2005; STEVENS; GEORGE 2005). A engenharia de tecidos (LANGER; VACANTI, 1993) é provavelmente um dos caminhos possíveis para fazer um uso produtivo na geração de novos materiais em conjunto com outras áreas de nicho, tais como neurocirurgias, biossensores e liberação controlada de drogas.

Na engenharia de tecidos, especialmente com referência a bioreatores para crescimento ideal de tecidos construídos artificialmente antes de implantação, a maioria dos suportes de crescimento celular atualmente usado são os polímeros porosos e degradáveis (SEAL *et al.*, 2001). Tais estruturas podem ser fabricadas de materiais naturais, tal como colágeno ou fibrina ou polímeros sintéticos tal como poliglicolideo ou polilactideo. No entanto, tais suportes (ou substratos) e sua bio- funcionalidade associada, agora é visto com importância no crescimento de tecido e na direção além de qualquer organização mesoscópica. Por exemplo, sua

topografia (CURTIS; WILKINSON 1997), mecânica (WONG et al., 2004) e fatores controlados, incorporados de crescimento de liberação sinalizam moléculas (SALTZMAN; OLBRICHT, 2002) e podem ter efeitos profundos no comportamento de células.

Idealizando propriedades específicas de materiais, volume bem como superfície, pode fornecer soluções singulares para sistemas de engenharia de tecidos incluindo colônias celulares (superfícies micro e nanoestruturadas), liberação de drogas (polímeros degradáveis), liberação de tecido (polímeros com resposta térmica) e biossensoriamento integrado (polímeros eletroativos). Além do mais, tais materiais fornecem uma plataforma para o estudo do fundamento, apoiando ciência e relacionando as interações tecido-materiais de superfície. Em reconhecimento destes requisitos especiais que pesquisadores empenharam classes raras de materiais para uso de julgamento em aplicações biológicas. Polímeros condutores, tal como polipirrol (PPI), oferece uma nova classe de material a ser considerada.

O polipirrol (PPI) é um material promissor a ser usado em aplicações deste tipo, uma vez que é eficiente como uma camada para estudos de crescimento de células neurais, em ambos os casos *in vitro* e *in vivo* (SCHMIDT et. al., 1997, CUI et. al., 2001; ALIKACEM et. al., 1999). PPI também mostrou-se propício como um material suporte para regeneração de nervo (CHEN et. al., 2000). O PPI eletrodepositado pode ser dopado com diferentes agentes alterando suas propriedades elétricas, químicas e físicas (CUI et. al., 2002; MASUDA; ASANO. 2003; MAW et. al., 2001; KEMP et. al., 1999).

A habilidade em controlar as propriedades de superfícies do PPI, tal como molhabilidade e densidade de carga, cria a potencialidade para modificar as interações neurais com o polímero (WONG et. al., 1994). Dois dopantes bastante comuns que podem ser co-depositados com PPI são poliestireno-sulfonado (PSS) e dodecilbenzenosulfonado de sódio (NaDBS). O PSS/PPI e polímeros de NaDBS/PPI foram usados em muitas aplicações tais como, acionadores neurais de eletrodo à membranas de substratos neural (SCHMIDT et. al.; 1997; MAW et. al., 2001; CUI et. al., 2001). Outra eficácia do PPI é essa forma erodível (de erosão) desenvolvidas que aumenta a abrangência de aplicações biomédicas incluindo dispositivos poliméricos e suportes neurais (ZELIKIN et.al., 2002; SCHMIDT, 1997). A facilidade de deposição e a capacidade de controlar o crescimento tanto horizontal como em dimensões verticais (LAVAN, 2003) capacita flexibilidade no *design* tri-dimensional

do polímero implantado.

A procura por materiais que possam ser implantados nos seres vivos, os materiais biocompatíveis têm aguçado a curiosidade e criatividade dos cientistas na descoberta de novos biomateriais. Desta forma, a engenharia de tecidos tem se desenvolvido rapidamente desde a década passada e a cada dia surgem novas tecnologias para a utilização de tecidos vivos em aplicações terapêuticas. Uma das maneiras de obtenção desses novos materiais dá-se através da incorporação de moléculas biológicas em matrizes sintéticas (MAIA *et al.*, 2000).

Uma rota para obtenção desses novos materiais é por via síntese eletroquímica de compósitos baseados em polímeros condutores e exopolissacarídeos, são um caminho interessante na regeneração de nervos e aplicações terapêuticas (CUI *et al.*, 2003; GEORGE *et al.*, 2005). Esse novo material poderá ter características específicas, inclusive no desenvolvimento de vasos sanguíneos e estimulação de tecidos como ossos e nervos (KOTWAL *et al.*, 2001; CUI *et al.*, 2001).

No presente trabalho atenção especial foi dada a membranas produzidas eletroquimicamente com polipirrol e o exopolissacarídeo botriosferana.

2 POLÍMEROS CONDUTORES

Letheby em 1862 em seu trabalho, primeiramente informou a oxidação anódica de anilina em ácido sulfúrico diluído, levando a um depósito insolúvel azul escuro e brilhante na superfície de um eletrodo de platina. Outros experimentos dirigidos por Goppelsroeder em 1876 estabeleceram que os oligômeros foram formados pela oxidação da anilina (HEINZE, 1989). Natta et al. (1958) sintetizaram poliacetileno e Dall'olio et al. (1968) descobriram mais outro composto, que na época chamaram de pirrol preto (PPi). No entanto, em 1977 que Shirakawa e seus colaboradores escreveram em um artigo apresentado durante um seminário que o poliacetileno dopado com halogênio aumentou dramaticamente sua condutividade (em cerca de 10^3 S m^{-1} no caso de trans-poliacetileno dopado com I). O avanço importante com referência à síntese de rotina de polímeros condutores, no entanto, foi alcançado por Diaz e colaboradores (DIAZ; KANAZAWA, 1979; KANAZAWA et al., 1979; DIAZ, 1981) quando informaram a formação de uma película manejável, estável e altamente condutiva de PPi crescida sob condições eletroquímicas controladas. Desde então, no contexto de estudos de material celular o PPi foi principalmente produzido por via síntese eletroquímica. No entanto, os polímeros condutores podem ser sintetizados por três métodos diferentes: químico, eletroquímico e fotoeletroquímico. Dentre estes métodos, a síntese química é a mais utilizada e industrialmente é a mais vantajosa por possibilitar a produção de grandes quantidades de material. Algumas rotas de síntese são muito simples e podem ser adaptadas para escala piloto ou industrial (poli (p- fenilvinileno), polipirrol e polianilina). Outras requerem ambientes isentos de umidade (polifenilenos e politiofenos) (KUMAR; SHARMA 1998).

Atualmente existem diversos polímeros condutores estudados e apresentados na literatura (Skotheim 1986) cujo fator em comum é que eles têm uma estrutura conjugada de alternar, na cadeia polimérica, ligações duplas carbono-carbono (Figura 1). É esta estrutura peculiar que confere propriedades eletrônicas, baixa-energia em transições óticas e potenciais de ionização, assim como alta afinidade eletrônica. O aspecto bem importante de um polímero conjugado, do ponto de vista eletroquímico, é sua capacidade de agir como um condutor eletrônico. Esta propriedade é controlada por comportamento redox em potenciais específicos

acompanhado pelo movimento de íons de dopante para dentro ou para fora do material polimérico. Polímeros conjugados quimicamente sintetizados são inicialmente isolantes (isto é, num estado neutro) e unicamente por oxidação (p - dopagem) e menos freqüentemente redução (n -dopagem) por substância química ou eletroquímica, que os portadores de carga móveis, necessários para condutibilidade, são formados. No caso de PPI por exemplo, a cadeia é neutra no estado reduzido e positivamente carregada no estado oxidado. Portanto, manter eletroneutralidade, algum contra-íon é necessário difundir no polímero durante o processo de neutralização. O processo de oxidação também pode ser acompanhado por mudança significativa no volume do polímero sobre ingresso da espécie aniônica móvel, uma característica explorada em aplicações como acionadores (OTERO; SANSINENA, 1995). A sobreoxidação de polímeros condutores, notavelmente PPI, onde o polímero está mantido num potencial acima do valor de oxidação, leva a perda de condutividade e dopagem (GAO et al., 1994; FARRINGTON; SLATER 1997; SHIIGI et al., 2002).

Vários estudos focalizam o desenvolvimento de polímeros condutores para aplicações práticas. Assim, estes materiais foram investigados para baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromicos, memória de informação, materiais antiestáticos, eletrocatalisadores, anticorrosivo, sensores, dispositivos eletromecânicos, polarizadores de infravermelho e radar (STENGER-SMITH, 1998). As aplicações biomédicas também foram consideradas incluindo os biossensores (LILLIE et al., 2001; GERARD et al., 2002) e também como substratos para crescimento de células. A aplicação como biomaterial é arranjada pela possibilidade de substituição do dopante por macromoléculas biologicamente funcionais, tais como proteínas, polissacarídeos e até mesmo por células vivas, durante o processo de polimerização (ADEJOLU; WALLACE, 1996). Além do mais, com evidência recente na descoberta do importante papel fisiológico dos campos elétricos *in vivo* como os criados por camadas de células para fornecerem cura de feridas ou desenvolvimento de novas células assinala por exemplo (MARTINDALE, 2004), assim polímeros condutores oferecem novas vantagens como biomateriais.

Em experiências realizadas, pequenas correntes elétricas estimularam respostas de tecido, tal como re-crescimento de osso e cura de feridas (LINDSEY et al., 1987; KOHAVI et al., 1992; KLOTH; MCCULLOCH, 1996; REGER et al., 1999). Estes experimentos foram realizados utilizando eletrodos metálicos

inerentemente incompatíveis com tecidos biológicos. Com polímeros condutores orgânicos existe a possibilidade de um relacionamento mais íntimo com sistemas biológicos (KANE-MAGUIRE; WALLACE, 2001). Em particular, certos tecidos, tal como do sistema nervoso (Velasco 2000) ou músculo liso do esqueleto (GRANDJEAN et al., 1996) podem estar particularmente suscetíveis à modulação via estímulo elétrico. Com estas possibilidades e aplicações em foco o polipirrol, tornou-se um forte atrativo para ser estudo nessas condições.

2.1 POLIPIRROL

Os polímeros condutores, particularmente o polipirrol, trazem um grande interesse no caso da preparação, eletrônica espacial, propriedades eletroquímicas e ópticas, apresentando uma via para aplicações práticas promissoras (WANG, *et al.*, 2001).

Dentre os polímeros condutores, o polipirrol é o mais empregado em pesquisas de biomateriais. Collier *et al.*, sinterizaram e caracterizaram compósito de polipirrol-ácido hialurônico (PP/HA) para aplicações de engenharia de tecidos e constataram que este biomaterial é um candidato promissor para aplicações de tecidos modificados e em cicatrização de ferimentos, pois pode beneficiar a estimulação elétrica e o aumento de vascularização.

O polipirrol geralmente é obtido por síntese química ou eletroquímica. Síntese química é usada quando quantidades grandes de material são exigidas e envolve a mistura com um agente oxidante forte (tipicamente FeCl₃) com uma solução de monômero (ARMES, 1987; DUCHET et al., 1998). A síntese eletroquímica é preferida para propósitos de pesquisa devido à simplicidade da técnica, controle espessura sobre material, geometria, a facilidade para diferentes dopagens durante síntese e a geração de filmes de boa qualidade (KUMAR; SHARMA, 1998; INZELT et al., 2000). Além de que, há o desenvolvimento de depósitos aderentes à superfície, isto é, filmes finos sólidos. A eletrodeposição no eletrodo de trabalho positivamente polarizado se procede via uma reação de adição entre as unidades de monômero do pirrol (figura 1). No mecanismo de eletropolimerização de pirrol, como mostrado na Figura 1, a primeira etapa envolve a

oxidação do monômero I para dar o cátion radical II. Esse cátion radical pode reagir com um segundo cátion radical e dar o dímero III, ou pode reagir com um monômero neutro para, depois de sofrer oxidação, dar também o dímero III. A perda de dois prótons produz então o dímero IV. A posterior oxidação deste dímero, e a propagação das reações resultam na deposição do polímero sobre o eletrodo (FIORITO, 2001; RATNER, 1996). Concomitantemente, contra-íons negativamente carregados devem estar presentes na solução para manter equilíbrio de carga dentro do polímero uma vez que cargas positivas são geradas ao longo da cadeia polimérica. Este último processo é referido como dopagem e a escolha do contra-íon, incluindo biomoléculas, afeta as propriedades formadas do polímero.

O crescimento do PPI depende de suas características elétricas; se ele não for condutor, seu crescimento deve ser limitado a um filme fino, como no caso de polifenol e seus derivados (EDDY et al., 1995). Por contraste, o crescimento de PPI é praticamente ilimitado devido a condutividade inerente. Há um grande número de formulações experimentais para a preparação de PPI cada um significativamente modifica as propriedades fenomenológicas do polímero.

Geralmente, a polimerização eletroquímica é feita aplicando potenciais acima de + 600 mV contra um eletrodo de referência de Ag/AgCl. A morfologia do filme formado depende, em particular, da natureza do eletrólito suporte, do processo cinético (relacionado ao material de eletrodo), o potencial usado para deposição, à natureza do dopante e a concentração da solução original de monômero. A temperatura e pH também têm um efeito no filme de polímero formado (FIORITO, 2001).

Para os filmes formados, a condutividade é devida à transferência eletrônica ao longo da cadeia molecular conjugada com orbitais π seguindo o movimento de portadores de carga no material. Sofrendo oxidação, um elétron é retirado do orbital π da cadeia produzindo um cátion e uma deformidade local devido a uma mudança na geometria a cada quatro unidades de pirrol. Este cátion radicalar junto com a deformação local constitui um polaron (cátions). Sofrendo mais oxidação, em mais alto nível de cargas, pares de polarons combinam para formar bipolarons (dications), uma vez que estes são energeticamente mais favoráveis. Os bipolarons são capazes de migrar ao longo da cadeia conjugada do polímero e fornecem o mecanismo principal de transporte de carga dentro do polímero condutor

(HEINZE, 1989; INZELT et al., 2000). A condutividade final reflete a transferência de carga entre o dopante e o segmento de polímero, mobilidade do portador de carga dentro dos segmentos conjugados de uma única cadeia de polímero e transferência de carga (ou "pulando") entre correntes individuais (BHATTACHARYA et al., 1996). Pesquisas ainda continuam a serem realizadas, com o objetivo de alcançar um mais pleno e detalhado conhecimento a respeito do armazenamento de carga e mecanismos de transporte em polímeros conjugados (PAPATHANASSIOU et al., 2005).

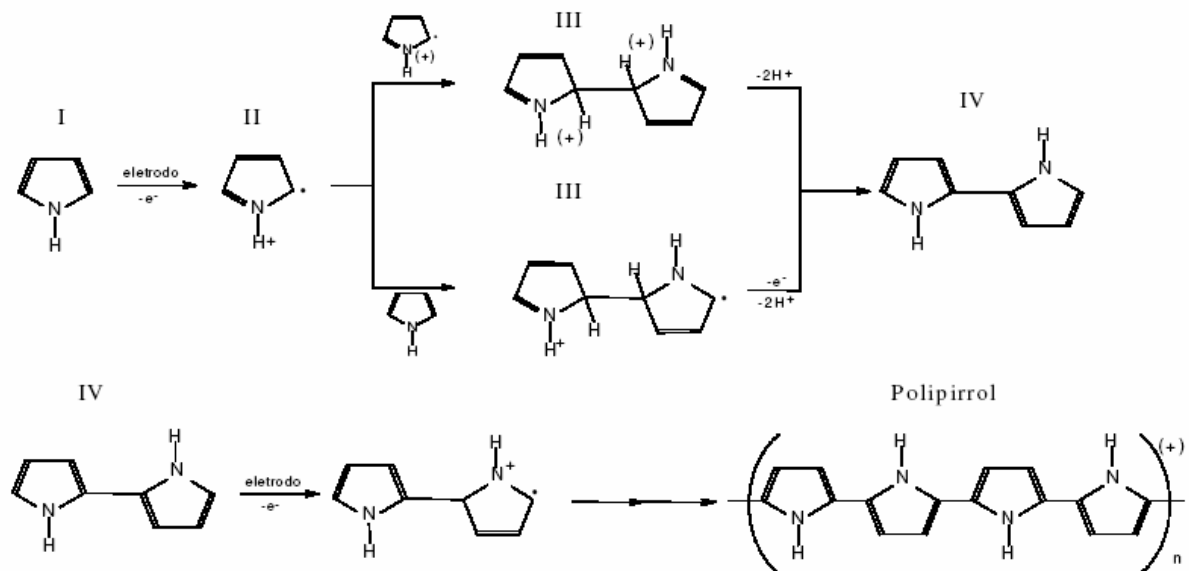


Figura 1 – Mecanismo de eletro-polimerização de polipirrol. As unidades do monômero são adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho resultando em uma oxidação para formar o cátion radical II. Esse cátion radical pode reagir com um segundo cátion radical e dar o dímero III, ou pode reagir com um monômero neutro para, depois de sofrer oxidação, dar também o dímero III. A perda de dois prótons produz então o dímero IV. A posterior oxidação deste dímero, e a propagação das reações resultam na deposição do polímero sobre o eletrodo.

3 BOTRIOSFERANA: ESTRUTURA E ORIGEM

Botriosferana é um exopolissacarídeo (EPS) (que são definidos como polissacarídeos extracelulares, produzidos por alguns fungos e bactérias, os quais são encontrados ligados à superfície das células ou são excretados para o meio extracelular), produzido pelo fungo ascomiceto *Botryosphaeria rhodina* é isolado do fluido extracelular por precipitação com etanol. Os fungos *Botryosphaeria Rhodina* são reconhecidos como patógenos de plantas causando várias doenças em plantas de importância comercial. *Botryosphaeria Rhodina* demonstra-se lignolítico, produzindo enzimas que degradam a parede celular lignificada de plantas (BARBOSA *et al.*, 2003).

Existe agora, um aumento no interesse em EPS derivados de fungos, especialmente de basidiomicetos, que são usados terapêuticamente na medicina tradicional da China e do Japão para o tratamento de certas doenças, inclusive câncer.

O EPS botriosferana possui estrutura (1→3; 1→6)-β-D-glucana, Figura 2, esse tipo de complexo polissacarídico é considerado útil em imunoterapias (BARBOSA *et al.*, 2003).

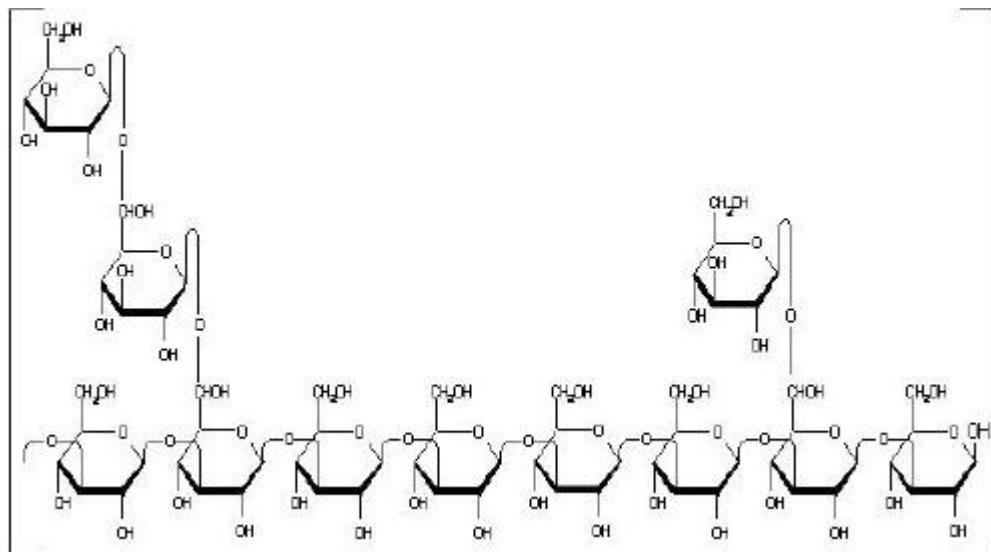


Figura 2 – Esquema da estrutura da botriosferana mostrando a estrutura (1→3; 1→6)-β-D-glucana.

4 JUSTIFICATIVA

Não obstante que a literatura apresente variadas aplicações para polímeros condutores e exopolissacarídeos, não há registro de estudo do compósito PPI/EPS. Assim espera-se que este trabalho contribua para o estudo da síntese e caracterização de membranas biocompatíveis produzidas a partir de polipirrol e botriosferana, por suas características condutoras e possíveis aplicações terapêuticas.

5 OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GERAL

- Sintetizar e caracterizar membranas biocompatíveis de compósitos baseados em polipirrol – botriosferana

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de polipirrol em meio de KCl;
- Síntese de polipirrol/botriosferana em meio de NaCl;
- Síntese de polipirrol/botriosferana;
- Caracterização eletroquímica (voltametria cíclica);
- Caracterização espectroscópica (UV-vis, IV) e
- Microscopia eletrônica de varredura

6 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

6.1 REAGENTES

- Ácido Clorídrico procedente da CHEMCO com pureza de 37%, $d=1,18 \text{ g.mL}^{-1}$ ($PM = 36,46 \text{ g.mol}^{-1}$);
- Cloreto de Sódio procedente da ANIDROL Produtos Químicos Ltda. Com grau P.A. ($PM = 58,44 \text{ g.mol}^{-1}$)
- Cloreto de potássio procedente da DINÂMICA[®] Reagentes Analíticos com grau P. A. e pureza mínima de 98% ($PM = 74,56 \text{ g.mol}^{-1}$);
- Água deionizada;
- EPS liofilizado produzido no Lab. de Bioquímica pelo grupo de pesquisa da Professora Dra. Aneli de Melo Barbosa.
- Pirrol destilado procedente da MERCK[®]

6.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

- Balões volumétricos de volumes variados (50 a 500 mL);
- Erlenmeyers de 125 mL;
- Béqueres de 250 mL de capacidade;
- Pipetas volumétricas de 5 e 10 mL;
- Pipeta graduada de 10 mL;
- Proveta de 20 mL;
- Placas de Petri;
- Funil de vidro;
- Funil de Büchner;
- Papel filtro pregueado;
- Parafilm[®] "M" laboratory film procedente da American National Can[™];

- Barra de agitação magnética;
- Pistilo;
- Pinça metálica;
- Eletrodos de platina;
- Eletrodos de Ag/AgCl;
- Cubetas de quartzo;
- Estufa retilínea FANEM;
- Balança analítica AND modelo H-200;
- pHmetro Tecnal modelo TEC-2;
- Mesa de agitação magnética com aquecimento FISATOM modelo 752-A;
- Incubadora orbital (Shaker) Tecnal;
- Ultrassom THORNTON modelo T7;
- Potenciostato MICROQUÍMICA MQPG modelo 01;
- Espectrofotômetro FTIR SHIMADZU.
- Espectrofotômetro THERMOSPECTRONIC GENESYS modelo 2;
- Micro pipeta de precisão LabMate LM10/10 -100 μ L
- Eletrodo FTO 102-020 (FLUORINE-DOPED TIN OXIDE) $11 \leq R_{\square} \leq 20 \Omega/\square$
- Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200

6.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.3.1 Soluções

Foram preparadas as seguintes soluções:

– Foi dissolvido aproximadamente 0,01 g de EPS sob aquecimento (100°C) em 25 mL de solução de NaCl 0,1M com agitação contínua por 2 horas, após dissolução, foi adicionado o pirrol.

– Foi dissolvido aproximadamente 0,01 g de EPS sob aquecimento (100°C) em 25 mL de água destilada com agitação contínua por 2 horas, após dissolução, foi adicionado o pirrol.

– Foi preparada uma solução de KCl de concentração 0,5 mol.L⁻¹, pesando 3,727g de KCl P.A em um balão volumétrico de 100 mL completando-se com água destilada o volume após isso foi adicionado o pirrol.

6.4 PRODUÇÃO DO EPS BOTRIOSFERANA

O fungo *Botryosphaeria rhodina* foi mantido em meio de cultivo BDA (batata-dextrose-ágar) inclinado, a 4°C e repicado (semeadura do microorganismo numa placa) para permanência no mesmo meio. Contudo, o preparo do pré-inóculo (cultivo em pequena escala que visa multiplicação das células) envolveu a transferência do microrganismo deste meio para uma placa de Petri contendo meio sólido de Vogel, a placa foi mantida à aproximadamente 28°C até o ponto em que hifas (tubos formados de células multinucleadas (cenócitos), um conjunto de hifas recebe o nome de micélio), do fungo cobriram toda a extensão da placa (cerca de 5 dias).

Em seguida, com o auxílio de uma alça de platina, transferiu-se uma pequena quantidade de hifas para 25 mL de um meio mínimo de Vogel contendo 0,5% (p/v) de glucose, contidos em um frasco de Erlenmeyer de 125 mL; deixando-se sob agitação constante, durante 48 horas a uma temperatura de aproximadamente 28°C.

Após estes procedimentos, interromperam-se os cultivos dializando-se as amostras contra água destilada durante 48 horas. As amostras foram armazenadas em congelador a 4°C a fim de obter apenas o material não solubilizado cuja denominação se deu por ser o polissacarídeo em sua forma de gel. Ao encaminhar este material para o liofilizador, obteve-se como produto o exopolissacarídeo em sua forma liofilizada.

Estes materiais EPS, na forma liofilizada (Figura 3) ou geleificada (Figura 4), foram gentilmente produzidos e cedidos para os estudos deste projeto pelo laboratório de pesquisa de Bioquímica de microrganismos do Departamento de

Bioquímica e Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina, pela Professora Dra. Aneli de Melo Barbosa.

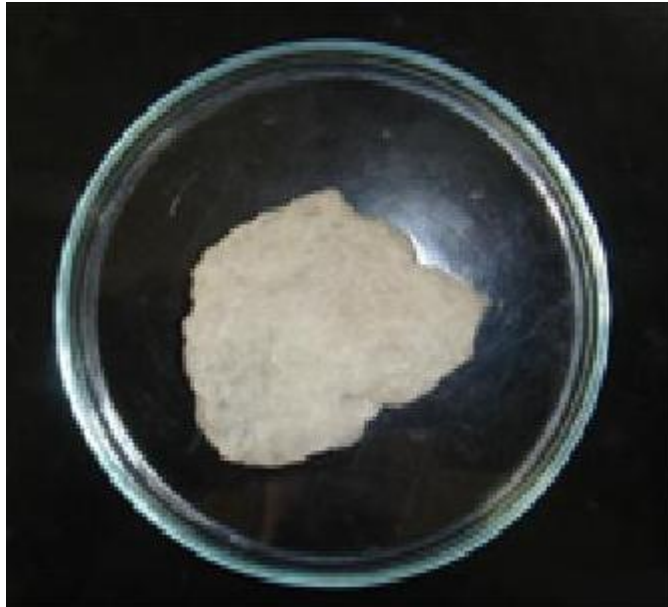


Figura 3 – Botriosferana liofilizado produzido pelo fungo *Botryosphaeria rhodina*.



Figura 4 – Botriosferana geleificado produzido pelo fungo

6.5 PROCEDIMENTOS ELETROQUÍMICOS

6.5.1 Síntese Eletroquímica do Compósito PPI/EPS

O compósito polipirrol/ botriosferana foi sintetizado eletroquimicamente através da utilização das soluções aquosas preparadas contendo EPS na forma liofilizada, em conjunto com o pirrol presente em cada solução. Através de uma célula eletroquímica composta de um eletrodo de trabalho (no caso o FTO, uma camada condutora de óxido de estanho dopado com flúor, ou também, um eletrodo de superfície lisa de platina), uma malha de contra-eletrodo (platina) como eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência do tipo Ag/AgCl. Aplicou-se um potencial de +0,7 V à célula em um período de tempo de aproximadamente 1200 segundos fazendo com que a reação de formação de radicais pirrol fosse iniciada induzindo a oxidação e ligação dos monômeros entre si, resultando em dímeros que, sucessivamente, sofreram oxidação e repetições das reações de acoplamento descritos na figura 1, resultando na formação de filmes do compósito depositados sobre a superfície do eletrodo de trabalho.

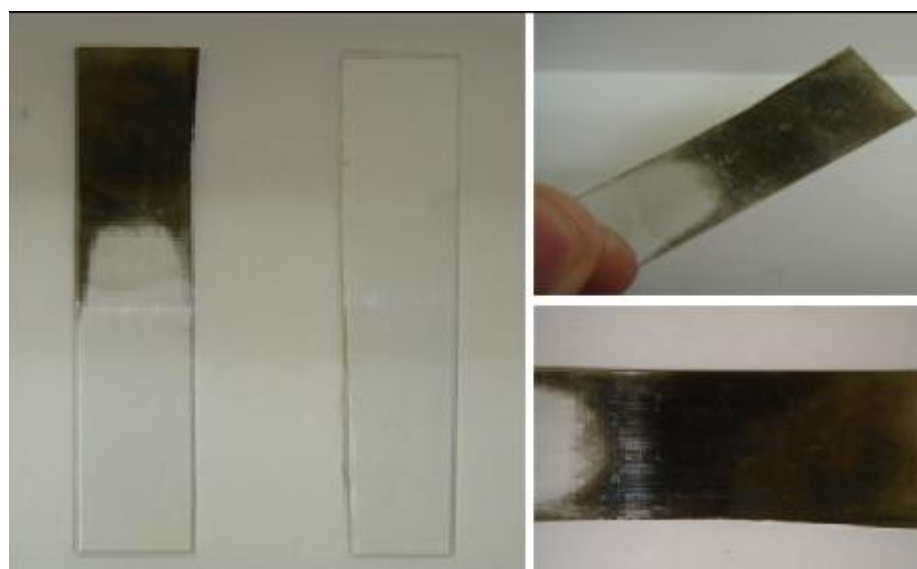


Figura 5 – Filmes depositados sobre a superfícies do eletrodo para análise e estudo da absorção em espectroscopia UV-vis.

6.5.2 Voltametria Cíclica

Esta técnica consiste na aplicação de uma onda triangular de potencial entre dois valores limites pré-estabelecidos, a uma determinada taxa de variação. Como resposta a esta aplicação, obtém-se uma corrente eletrônica gerada nos processos eletroquímicos que ocorrem na cela, ou avaliação de potenciais de oxidação e redução a uma taxa de velocidade de varredura variante de 100 a 25mV/s, em um potenciostato MPQ01 (Microquímica). A partir de um certo potencial de repouso $E_1(0,0 \text{ V})$, aplicou-se uma velocidade de varredura até o alcance de um valor de potencial negativo $E_3(-1,0 \text{ V})$, revertendo a um valor de potencial positivo $E_2(+0,5 \text{ V})$, que por sua vez, retorna ao potencial inicial (Figura 6).

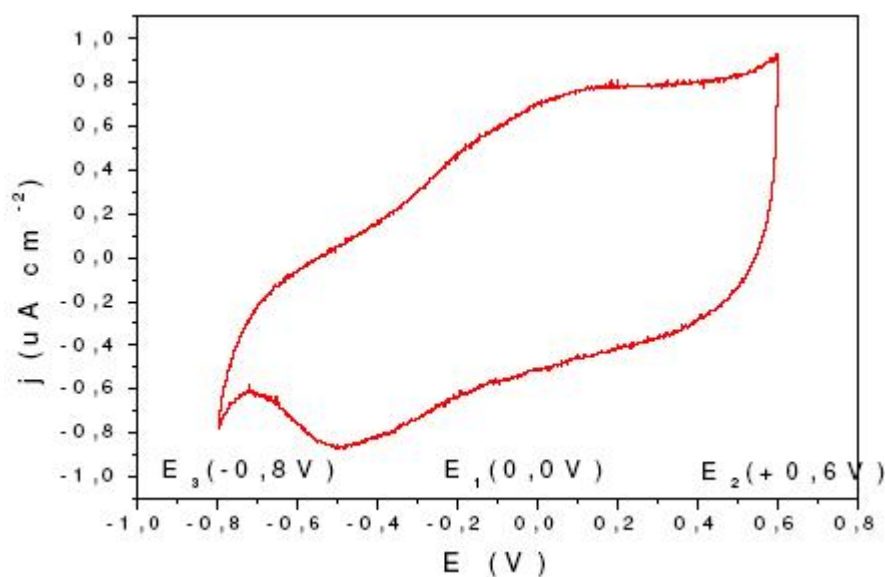


Figura 6 – Exemplo ilustrativo de um voltamograma registrado pela aplicação de uma onda triangular de potenciais.

A Figura 6 mostra um exemplo de voltamograma registrado para um eletrodo de superfície condutora de platina com área geométrica igual a $0,282 \text{ cm}^2$.

Os valores de densidade de corrente (j) foram obtidos a partir da divisão dos valores dos sinais de corrente pela respectiva área do eletrodo utilizado para realização da experiência.

Tal processo foi verificado após a deposição do filme PPI/EPS sobre a superfície do eletrodo de trabalho, num sistema de três eletrodos, com eletrodo de

platina sendo o contra-eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referênciã em eletrólito suporte de KCl 0,5 mol.L⁻¹. Foram registrados 5 ciclos para cada amostra analisada e os dados foram salvos em formato ASCII pelo software desenvolvido pela empresa Microquimica, o qual acompanha a potenciostato utilizado.

6.6 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

6.6.1 Espectroscopia UV-vis

O estudo da absorção ótica foi realizado usando espectrofotômetro UV- visível registrando espectros de varredura com comprimento de onda variável ou fixo na região de 420 nm, no qual foi observado o valor máximo para absorção na região do espectro. Tal procedimento consistiu na redissolução dos filmes de polipirrol/EPS obtidos, após secagem em estufa, por síntese eletroquímica a partir das soluções preparadas, em aparelhagem de ultra-som e com auxílio de cubetas de acrílico e vidro para a realização das devidas leituras espectrofotométricas.

6.6.2 Espectroscopia Infravermelho

O Infravermelho consiste no estudo do efeito da vibração de grupamentos funcionais característicos da composição de estruturas moleculares pela absorção de radiação.

Para a realização das leituras no espectro na região do infravermelho, os filmes de PPI, PPI/KCl, PPI/EPS, PPI/EPS/NaCl sintetizados eletroquimicamente foram colhidos, após secagem em estufa (Figura 7), e agregados com maceração para formação de pastilhas de KBr que permaneceram por um período de 24 horas na estufa a uma temperatura de 100°C para evitar a presença da umidade, contribuindo para a diminuição do erro experimental no estudo da análise com concentração de analito 1% para a verificação nas diferentes bandas observáveis do compósito.

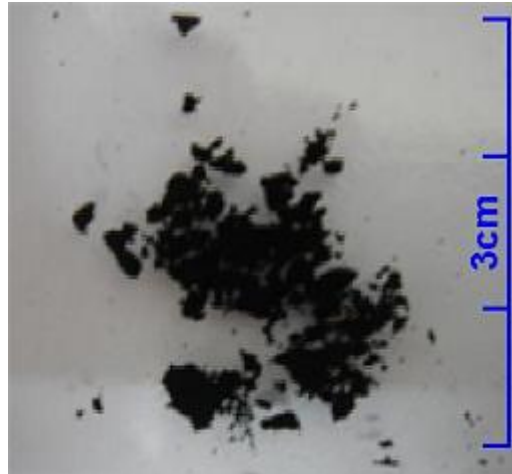


Figura 7 – Amostra do compósito obtido contendo polipirrol e recolhido para futura análise em espectroscopia de infravermelho.

O estudo de absorção pelo infravermelho foi realizado utilizando uma varredura na região entre 400 e 4000 cm^{-1} .

6.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) usa um feixe de 2 a 3nm de elétrons, que varrem a superfície da amostra para gerar elétrons secundários, oriundos do material analisado, que são detectados por um sensor. A imagem final formada no MEV dá a impressão de três dimensões.

Em um MEV, o feixe de elétrons varre e penetra na superfície da amostra, interagindo com átomos da mesma, e produzindo diferentes sinais tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, elétrons Auger, e luz visível que podem ser capturados por detectores apropriados.

Um microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 200) foi usado no estudo das morfologias dos filmes com voltagem de 20 kV.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO COMPÓSITO PPI/EPS

Os filmes de polipirrol dopados com cloreto e com o EPS foram depositados em diferentes superfícies, em FTO (óxido de estanho dopado com Flúor) e Platina. Para cada superfície foram obtidos diferentes cronoamperogramas como descrito a seguir.

7.1.1 Superfície Condutora de FTO

A Figura 8 mostra um cronoamperograma para o processo de deposição e síntese do filme de polipirrol/EPS por via eletroquímica sobre superfície de um eletrodo de FTO em solução aquosa. O potencial aplicado ao sistema foi de 0,7V e, no intervalo de tempo de 1200 segundos, o processo catalítico mostrou-se eficiente uma vez que se observou um aumento da densidade de corrente no processo, sendo esta utilizada durante o processo de oxidação do monômero. A carga depositada resultou em um valor de $6,387 \times 10^{-4}$ Coulomb cm^{-2} .

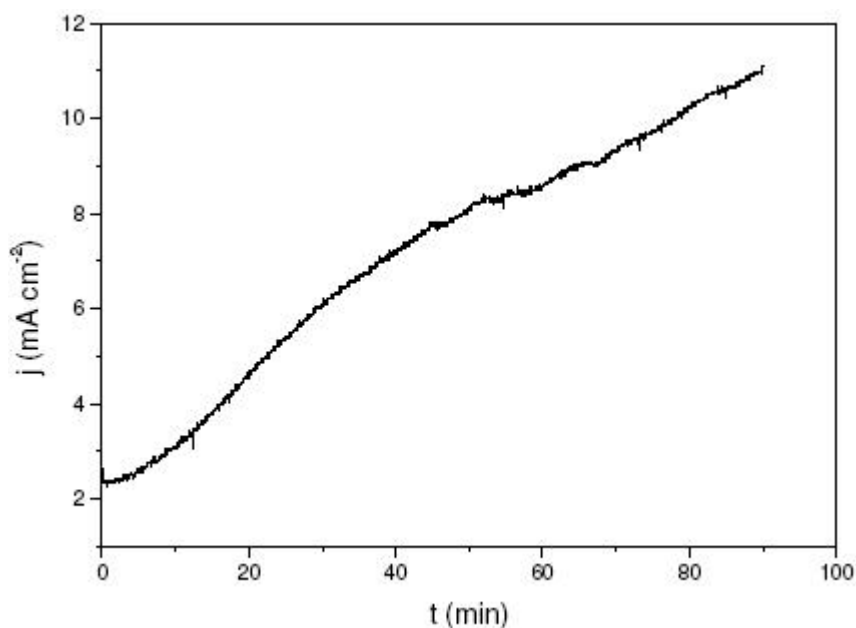


Figura 8 – Cronoamperograma de crescimento no filme de polipirrol/EPS em solução aquosa sobre superfície de eletrodo de FTO.

7.1.2 Superfície Condutora de Platina

A Figura 9 mostra o comportamento cronoamperométrico sobre a síntese eletroquímica que ocorreu em um potencial controlado de + 0,7 V aplicado ao sistema com um período de tempo de 5400 segundos resultando na deposição do filme de polipirrol/EPS sobre superfície de um eletrodo de platina em solução aquosa onde foi demonstrado aumento do sinal corrente ao longo deste período com uma certa estabilização (valores máximos de corrente) entre os valores de 60 até 90 minutos. Contudo, o resultado da área de integração do gráfico como cálculo da quantidade total de carga depositada é $3,4843 \times 10^{-3}$ Coulomb cm^{-2} .

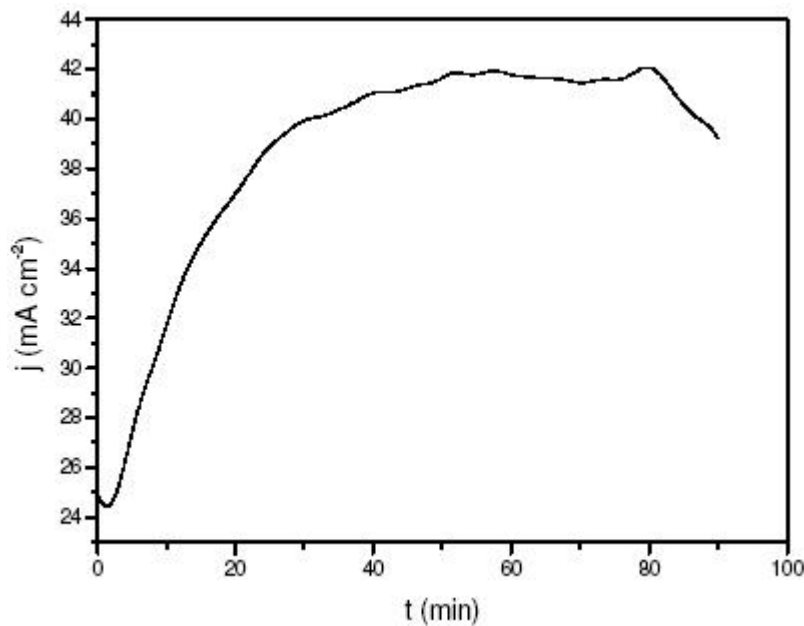


Figura 9 – Cronoamperograma de crescimento no filme de polipirrol/EPS em solução aquosa sobre superfície de eletrodo de platina.

A comparação entre a integração das áreas das Figuras 8 e 9 para a obtenção da quantidade total de carga depositada mostrou que a superfície do eletrodo de platina se apresentou mais condutora do que a superfície de FTO, como seria esperado pela diferente composição das duas superfícies, porém um tempo maior para a deposição do filme foi necessário no caso da platina. Os resultados da técnica da deposição por via eletroquímica dos filmes de polipirrol contendo o

dopante, neste caso o EPS liofilizado, demonstraram vantagens quanto à obtenção de filmes mais homogêneos e também na obtenção de um controle mais fácil da espessura do compósito partir do cálculo da densidade de carga observada ao perceber que o processo de eletrodeposição pela via eletroquímica havia sido executado com sucesso.

7.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA

No processo de voltametria foram realizados voltamogramas cíclicos dos filmes de polipirrol sintetizados eletroquimicamente, utilizando-se de pirrol na concentração de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, EPS liofilizado a 5 g/L e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para a preparação das soluções PPI/EPS, PPI/EPS/NaCl e PPI/KCl necessárias para a preparação dos filmes. Após a formação dos filmes no eletrodo de platina e em eletrodo de FTO, estes foram submetidos ao teste de voltametria em solução de $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

De acordo com os voltamogramas sobrepostos obtidos nos resultados deste teste (Figura 10), pode-se afirmar que a resposta eletroquímica dos filmes de polipirrol, sintetizados em meio contendo EPS liofilizado, apresentaram eletroatividade mais acentuada quando comparado aos filmes de polipirrol em meio contendo EPS/NaCl e PPI/KCl esse último sem o EPS. Os valores de correntes de oxidação e redução do pirrol mostraram-se dependentes dos agentes dopantes associados à matriz polimérica. Esses potenciais necessitaram da demanda de maiores valores de energia quando as moléculas do dopante (EPS liofilizado) apresentaram-se incorporadas para a formação do compósito.

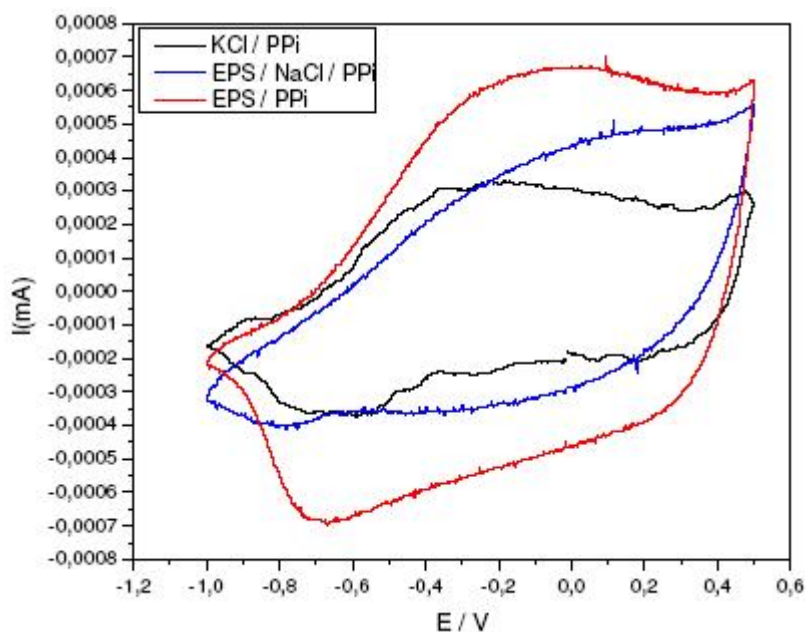


Figura 10 – Voltamogramas de filmes PPI/Cl, PPI/EPS/NaCl e PPI/EPS liofilizado depositados no eletrodo de FTO. Eletrólito: $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl e $v=25 \text{ mV.s}^{-1}$.

A transição de coloração no filme, de negro-azulado para amarelo, foi observada no momento em que os filmes sofriam processo de redução. Do mesmo modo, estes filmes recuperavam sua coloração escura rapidamente quando era submetido aos processos de oxidação, como pode ser notado na Figura 11.

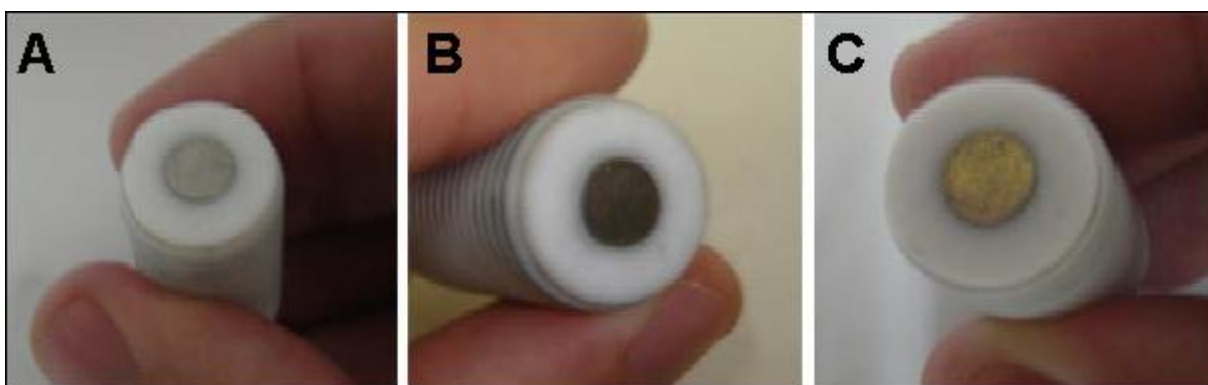
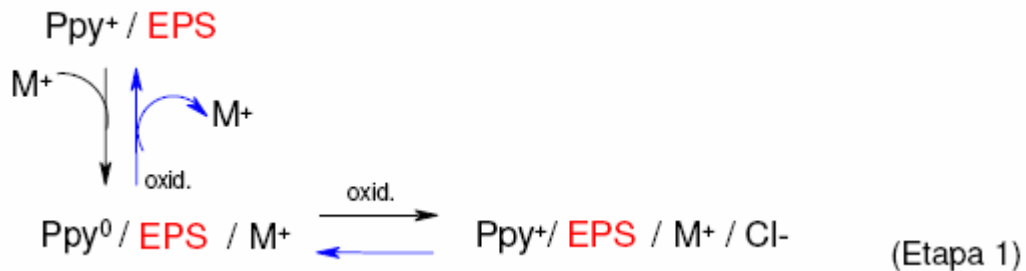


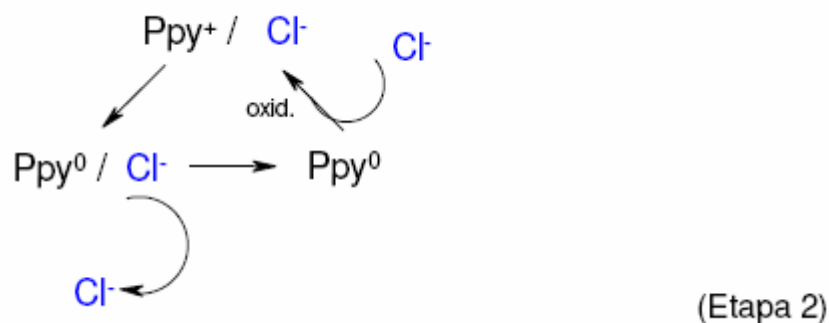
Figura 11 – Superfícies do eletrodo de Platina (A) observados durante a transição da coloração do filme depositado oxidado (B) e reduzido (C).

O processo de redução do PPI/EPS produziu um polímero neutro em solução. Entretanto, a presença de quantidades de EPS remanescentes conduziu a inserção de cátions de maneira a equilibrar a carga. Porém, além da dependência

observada para a diferente natureza do cátion, há também uma grande dependência quanto à natureza do ânion. Desta maneira, deduz-se que o mecanismo do processo redox deve envolver tanto a presença do cátion como a do ânion presente no eletrólito. O processo redox envolvendo cátions e ânions podem ser representados pela etapa 1:



De acordo com este mecanismo proposto, não há uma desorção de EPS quando o polímero é reduzido nos primeiros ciclos, mas a inserção de cátions M^+ do eletrólito (etapa 1) formando um aducto $\text{PPI}/\text{EPS}/\text{M}^+$. Entretanto, quando o polímero é reoxidado deve ocorrer a desorção de M^+ (etapa 1) ou a inserção de ânions Cl^- provenientes do eletrólito (etapa 2) produzindo um aducto $\text{PPI}^+/\text{EPS}/\text{M}^+/\text{Cl}^-$.



Quando filmes de PPI são dopados com ânions inorgânicos de baixo peso molecular, o mecanismo redox envolve a compensação de cargas pela inserção de ânions na matriz polimérica compensando a carga positiva resultante da oxidação. Assim, o processo redox pode ser representado acima onde há ocorrência da inserção do cloreto (Cl^-) na matriz polimérica a partir da oxidação do polipirrol, e sua redução, resultante da retirada ou saída do ânion Cl^- .

7.3 COMPORTAMENTO ELETROCROMICO DOS FILMES DE PPI/EPS

O mecanismo de condução em polímeros condutores baseia-se experimentalmente na evolução do espectro eletrônico do polímero de acordo com o seu grau de oxidação. Genies e colaboradores foram os primeiros a investigar a variação na coloração do filmes de polipirrol em função da sua eletroatividade. Estes pesquisadores estudaram o crescimento e as propriedades redox do PPI em acetonitrila e LiClO_4 . Durante a reação de polimerização a absorvância variou linearmente com o tempo, indicando que o crescimento das cadeias se dá por acoplamento de radicais. A utilização de técnicas espectroeletróquímicas também mostrou que o coeficiente de difusão determinado experimentalmente demonstrou que a cinética de reação desvia-se de um processo de difusão linear semi-infinita e depende da difusão dos íons no interior do filme, sendo mais rápida durante a reação de redução.

Com o intuito de investigar a variação da absorvância do filme de PPI/EPS em comparação com os filmes de PPI não dopados com o EPS, foi realizado experimentos avaliando os espectros na região do visível, onde a varredura do espectro de absorção do filme foi realizado ao mesmo tempo à aplicação de um potencial fixo estes relacionados ao voltamograma cíclico, onde pudesse ser observado a variação da coloração dos filmes em função do potencial.

A partir destes dados mostrados na figura 12 podemos inferir que a mudança na coloração do filme, que resulta em uma variação da absorção da luz, no comprimento de onda investigado, está relacionada com o processo cinético de transferência de carga. A banda de absorção em 370 nm pode ser atribuído à transição interbanda $BV \rightarrow BC$, e a banda observada em aproximadamente 440 nm atribuída a transição entre a banda de valência e o nível polarônico/bipolarônico antiligante (cátion/ dication antiligante) $BV \rightarrow ACL/ADL$. Em 540nm, aproximadamente, uma outra banda é observada e atribuída à transição entre o nível polarônico/ bipolarônico ligante e polarônico/ bipolarônico antiligante $BCL/BDL \rightarrow ACL/ADL$ (GENIES; PERNAUT, 1985).

Outro fato importante a ser ressaltado esta nas diferenças observadas nos espectros dos filme de polipirrol crescidos na ausência e na

presença de EPS, indicando uma mudança na coloração do filme quando passa do estado reduzido para o estado oxidado.

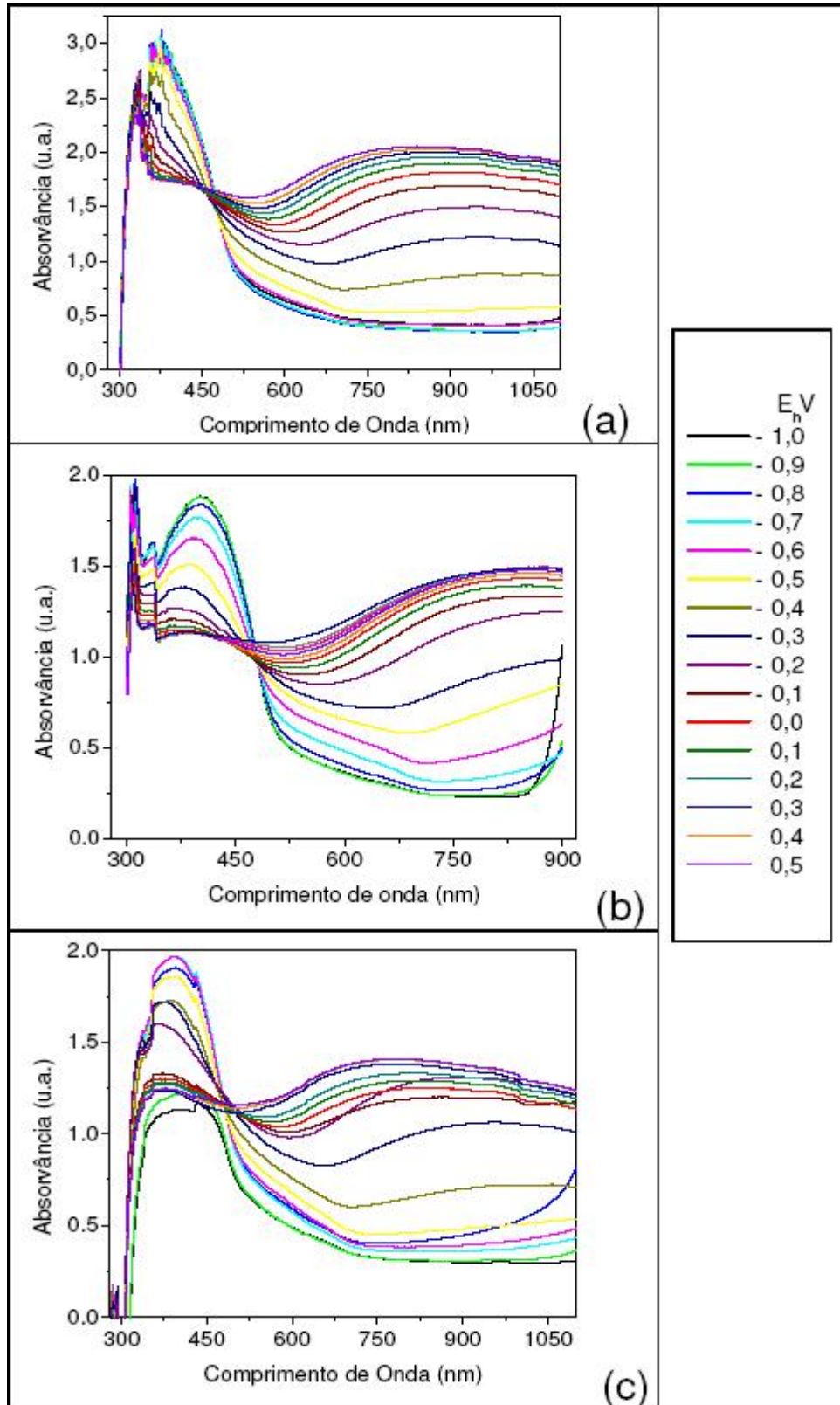


Figura 12 – Espectro-potencial dos filmes (a) Filme PPI/KCl, (b) Filme PPI/EPS, (c) Filme PPI/NaCl/EPS

Uma vez que o electrocromismo em filmes poliméricos está associado à injeção/ejeção de elétrons e íons e assumindo que a lei de Beer- Lambert é válida, a densidade ótica (OD, absorvância) é proporcional ao caminho ótico e a concentração:

$$Abs. = \varepsilon \rho C \quad (3)$$

Onde ε é o coeficiente de absorção molar, ρ o caminho ótico e C representa a concentração de sítios óticos ativos (sítios cromóforos) na superfície do eletrodo. O produto ρC é proporcional à carga inserida. No caso onde toda a corrente aplicada é utilizada para a reação electrocrômica, j (densidade de corrente) é proporcional a $d[(OD)/dt]$:

$$\frac{d(abs)}{dt} = \varepsilon \rho \frac{dC}{dt} = \frac{\varepsilon}{z F} j \quad (4)$$

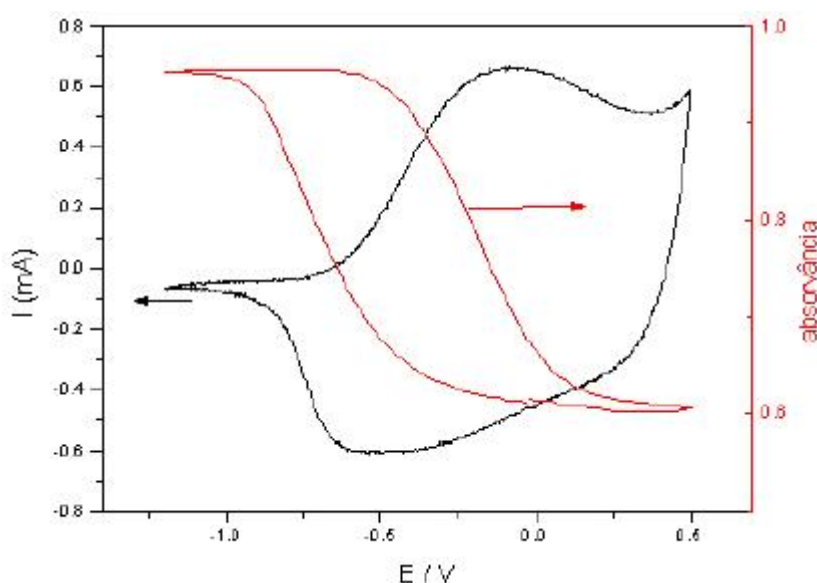


Figura 13 – Exemplo ilustrativo de um Espectro-Voltamograma cíclico para um filme de PPI/eps depositado em ITO a partir de uma solução aquosa, pirrol e eps. $\lambda = 420$ nm.

Considerando a equação (3), a concentração de espécies opticamente ativas pode ser escrita como:

$$C = \frac{m}{A \rho} \quad (5)$$

Onde m é a quantidade de sítios eletrocromicos, A é a área do eletrodo e ρ é a espessura do filme. Entretanto, a quantidade m esta relacionada com a densidade de carga envolvida no processo eletrocromico por:

$$Q = \frac{m z F}{A} \quad (6)$$

Combinando as equações (3), (5) e (6), a expressão para a eficiência eletrocromica η é obtida:

$$\eta = \frac{\Delta(Abs)}{\Delta Q} = \frac{\epsilon}{z F} \quad (7)$$

Retornando à equação (4), o fator de proporcionalidade entre a densidade de corrente j e $d(OD)/dt$ é a eficiência eletrocromica:

$$\frac{d(Abs)}{dt} = \eta j \quad (8)$$

Assim, outro gráfico ilustra melhor a correlação entre o processo cinético eletroquímico e o processo de absorção de cor pelos sítios cromóforos presentes no polímero, representando a corrente em função do potencial bem como a variação da densidade ótica, também representada por Absorvância (A), em função do tempo, como mostra a Figura 14:

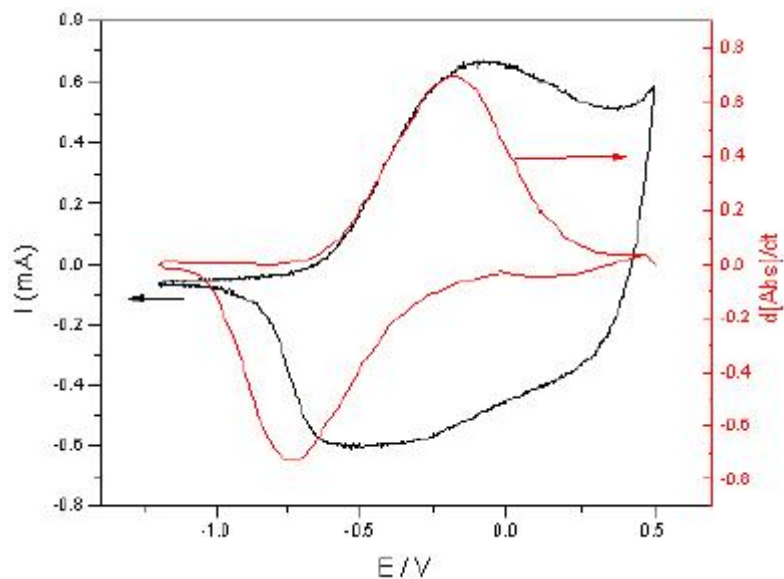


Figura 14 – Voltamograma cíclico e $d[\text{Abs}]/dt$ para um filme de PPI/EPS depositado em ITO a partir de uma solução aquosa, monômero pirrol e EPS. $\lambda = 420 \text{ nm}$.

Verifica-se a partir dos dados apresentados nas figuras 15, 16 e 17 que nem toda a corrente que passa pelo filme polimérico é utilizada para a variação de cor, ou seja, a eficiência eletrocromática é bem abaixo do valor esperado, que seria o valor onde a variação da corrente e a variação da coloração seriam iguais, considerando que toda a corrente produz variação na coloração do filme.

Os comprimentos de onda analisados foram 400 nm, 420 nm, 550 nm, 650 nm, 800 nm e 950 nm, Os resultados observados puderam mostrar a incorporação do EPS na matriz polimérica, e sua relação com a mudança de cor dos filmes no efeito eletrocromático. Em alguns comprimentos de onda a eficiência eletrocromática foi maior e em outros foi menor, mas mantiveram relação com o processo cinético de transferência de carga durante a voltametria cíclica.

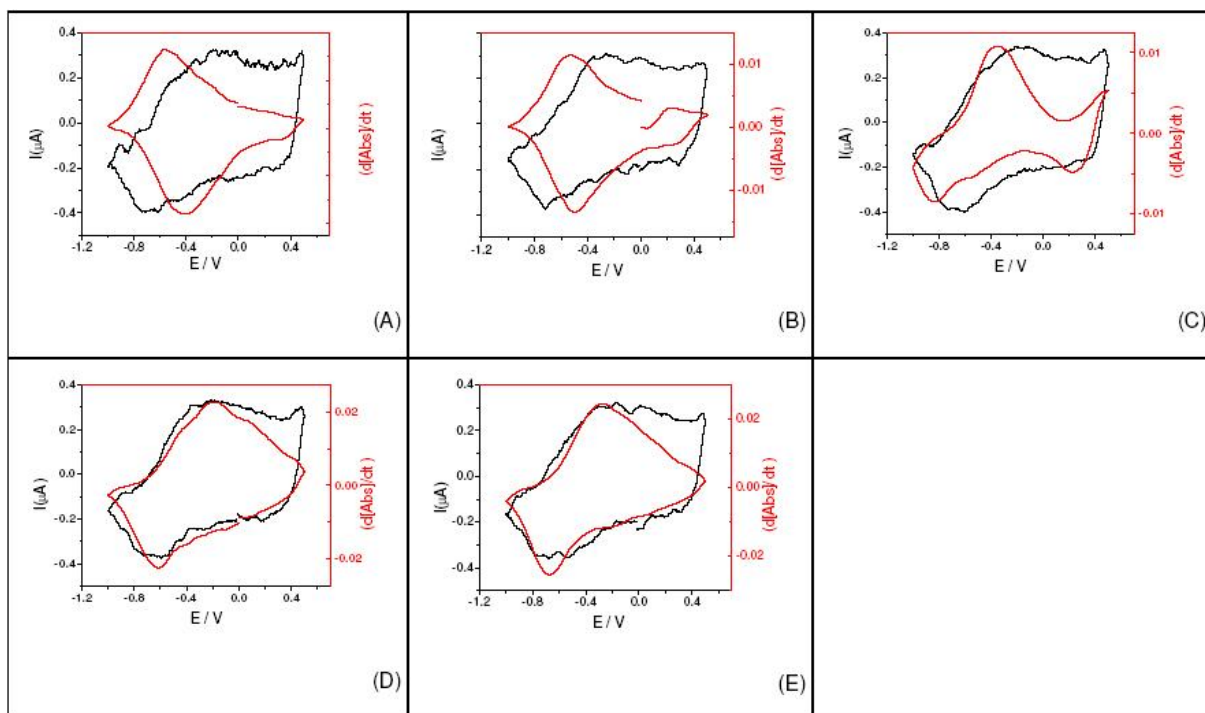


Figura 15 – Gráficos de corrente e derivada da absorvância por potencial dos filmes de PPI/ EPS (A) 400nm, (B) 420 nm, (C) 550 nm, (D) 800 nm, (E) 950 nm.

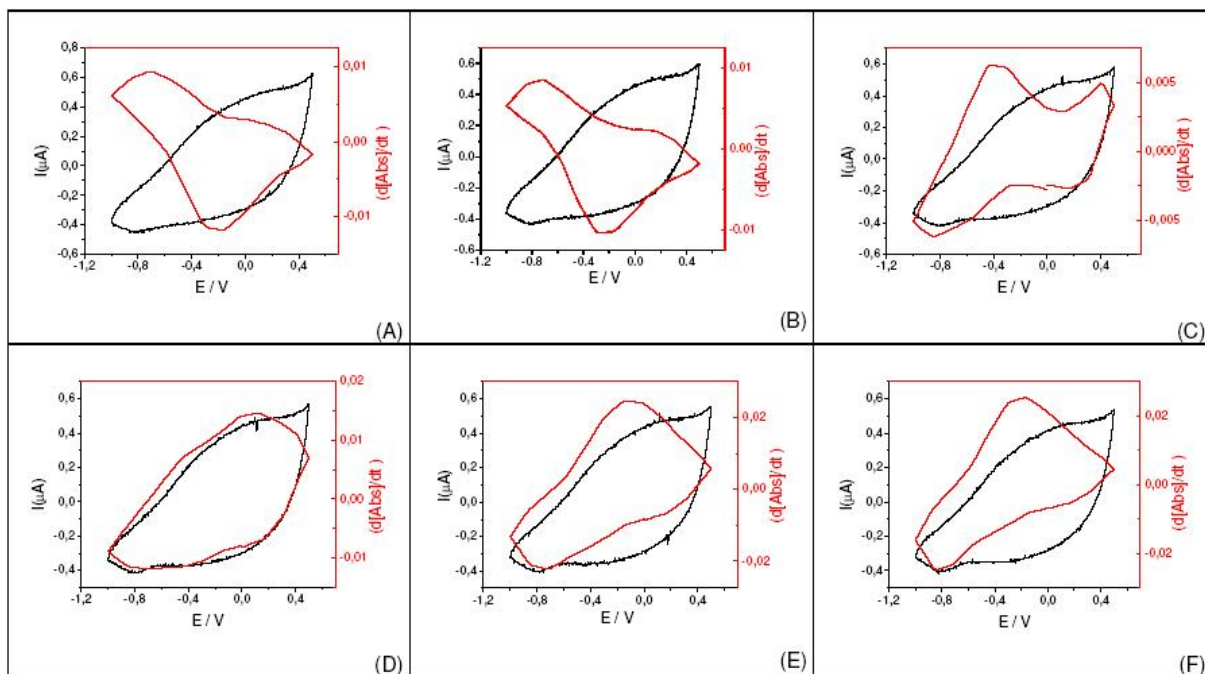


Figura 16 – Gráficos de corrente e derivada da absorvância por potencial dos filmes de PPI/ NaCl/ EPS (A) 400 nm, (B) 420 nm, (C) 550 nm, (D) 650 nm, (E) 800 nm, (F) 950 nm.

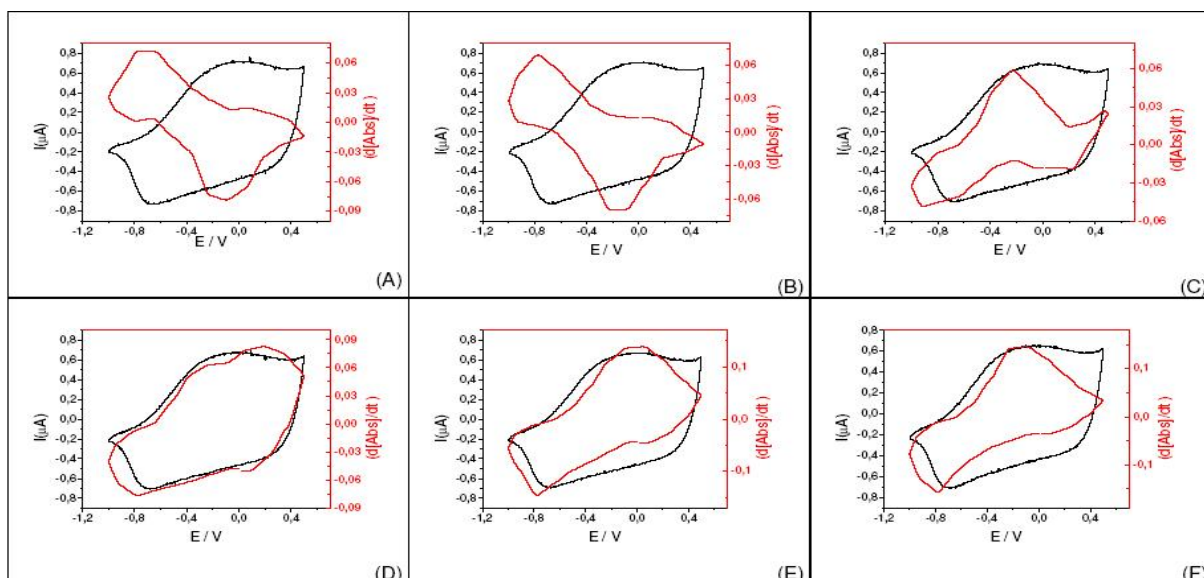


Figura 17 – Gráficos de corrente e derivada da absorvância por potencial dos filmes de PPI/ KCl (A) 400nm, (B) 420 nm, (C) 550 nm, (D) 650 nm, (E) 800 nm, (F) 950 nm.

7.4 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais de FTIR para os filmes de polipirrol formados na presença e ausência de EPS estão mostrados na figura 18. A análise dos espectros de infravermelho teve como objetivo principal, evidenciar a presença do EPS na matriz polimérica. Assim na Tabela 1 estão apresentados os valores de referência para bandas características observadas para filmes de polipirrol e os seus respectivos modos vibracionais, de acordo com Nakanishi; Solomon;

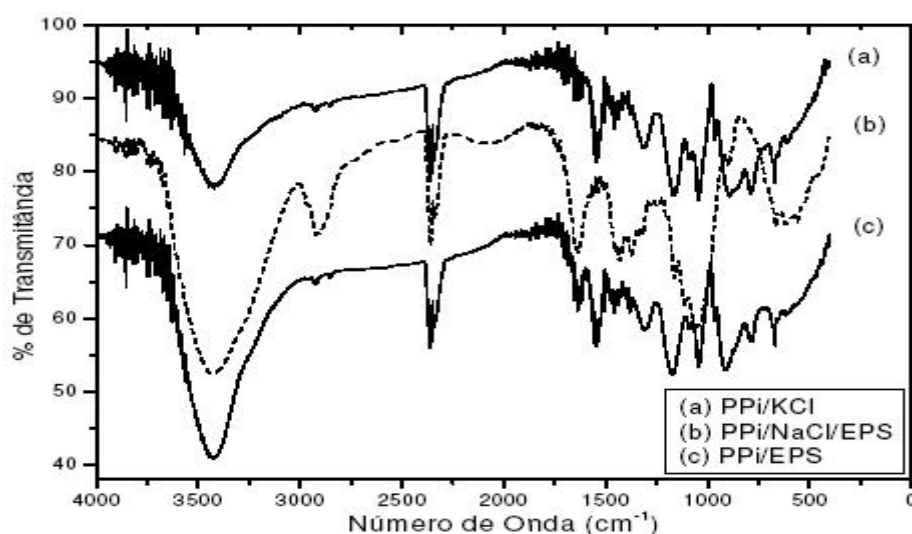



Figura 18 – Diferenças significativas entre os espectro infravermelho dos filmes de polipirrol obtidos em solução aquosa (a) PPI/KCl; (b) PPI/NaCl/EPS; (c) PPI/EPS; depositados sobre o eletrodo de FTO.

Tabela 1 – Valores da literatura para as freqüências dos estiramentos de ligações mais observados nas análises dos espectros de PPI e PPI/EPS em infravermelho.

Absorção Observada	Valor da Literatura (cm ⁻¹)	Comentário e Discussão
ν (-CH ₃)	2870-2960	Banda de forte absorção indicando estiramento simétrico e assimétrico de vibração de carbono sp ³ (-CH ₃)
ν (-CH ₂ -)	1470-2850	Banda de grande absorção indicando deformação simétrica e assimétrica como sendo estiramento e vibração de grupo CH ₂
ν (O-CO-CH ₃)	1380-1460	Banda de absorção como deformação e estiramento de grupos fenólicos e enólicos
ν (-CO-CH ₃)	1360-1355	Banda de absorção indicando deformação ou estiramento e vibração de grupo (-CO-CH ₃)
ν (O=C=O)	2349	Banda de absorção indicando estiramento e vibração da molécula de dióxido de carbono (CO ₂)
ν (OH)	3400-3600	Banda de forte absorção indicando estiramento e vibração da grupamentos OH fenólicos e poliméricos
ν β -glucanas	1370	Banda de absorção característico de estiramento e vibração de ligação do tipo β -glucanas em polissacarídeos de longas cadeias contendo carbonos anoméricos.
ν e δ (1→3)- β -glucanas	890	Banda de absorção característico de estiramento e dobramento de ligação do tipo (1→3)- β -glucanas em polissacarídeos
ν (C-O-C)	1150-1070	Banda de absorção como estiramento de grupamentos carbonílicos em cadeias de carbono alifáticas e anéis
ν (NH ₂)	1560-1640	Banda de grande absorção indicando estiramento simétrico ao plano como sendo estiramento e vibração de ligação R-NH ₂
δ (-NH-)	1490-1580	Banda fina de grande absorção que indica deformação angular simétrica no plano como característica para grupamentos (-NH-)
ν (Ar-NH) (C-N)	1180-1360	Banda de média absorção indicando estiramento e vibração de ligação C-N e aminas cíclicas
ν 	1500-1600	Banda de média ou forte absorção indicando estiramento e vibração de ligação do tipo C=C em aminas cíclicas características de molécula de pirrol

Para uma comparação mais efetiva e melhor análise dos resultados os espectros apresentados na figura 18 foram ampliados e mostrados em diferentes escalas nas discussões dos resultados a seguir. A figura 19 mostra o espectro de infravermelho apenas do EPS de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ para posterior comparação

dos picos. A figura 20 mostra o mesmo espectro até 2000 cm^{-1} , tendo assim uma melhor visualização das bandas e picos de interesse.

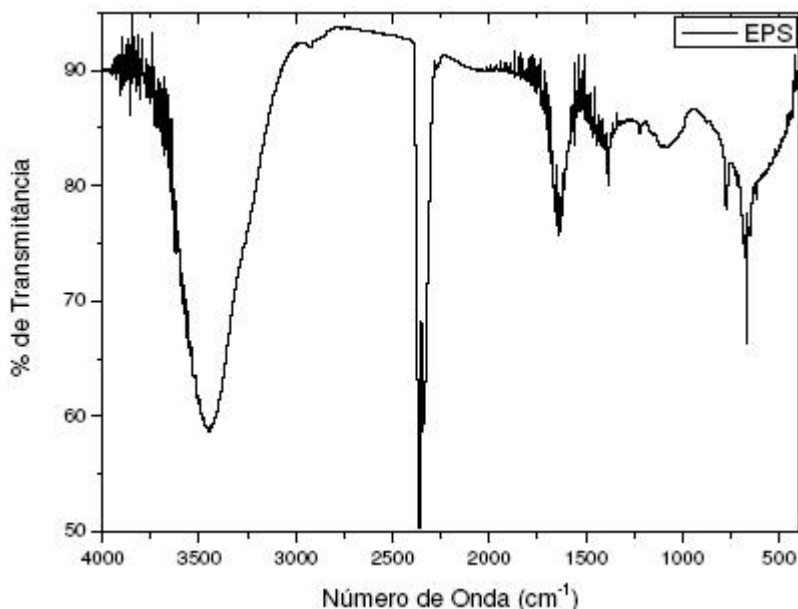


Figura 19 – Espectro infravermelho do EPS.

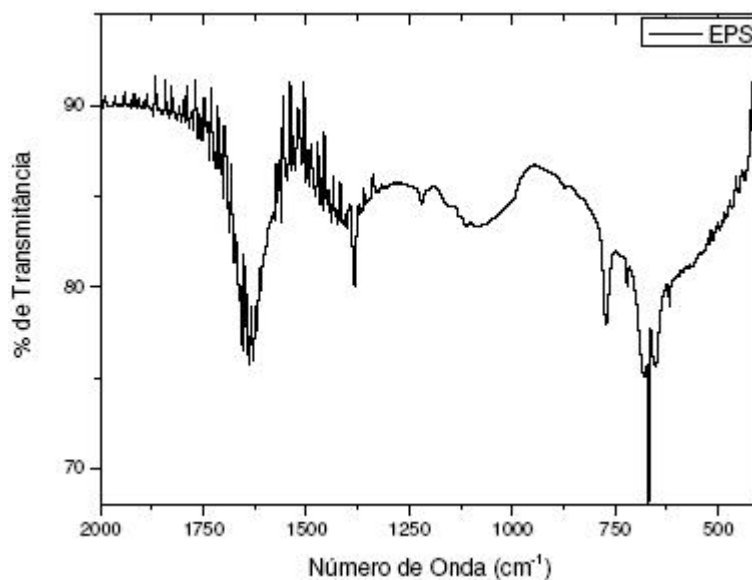


Figura 20 – Espectro infravermelho do EPS na região de 400 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

A região espectral mais importante é das bandas de frequência entre 1600 e 1500 cm^{-1} . Estas bandas de média intensidade como características de estiramento de ligação do tipo C=C para compostos heterocíclicos e pirróis para

ambos os espectros analisados confirmando presença da formação do polímero em meio à solução. Como mostram as figuras 21, 22, 23 e 24.

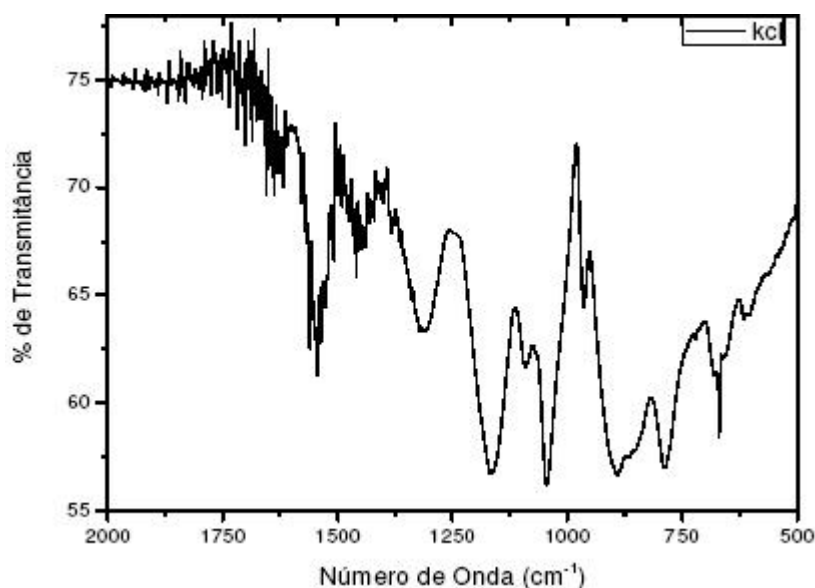


Figura 21 – Espectro infravermelho do filme de PPI/KCl de 400 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

A partir da análise do infravermelho obtido para a amostra contendo apenas polipirrol em água destilada (figura 21) de filmes de polipirrol em solução contendo KCl., pode-se observar como resultado na frequência em 1546 cm^{-1} que ocorreu a presença de uma banda fina de média intensidade como sendo vibração característica de grupamentos com ligação -NH- ($1580\text{-}1490 \text{ cm}^{-1}$).

A análise das bandas na região de frequência entre 1600 e 1500 cm^{-1} apresentaram bandas de média intensidade como características de estiramento de ligação do tipo C=C para compostos heterocíclicos e pirróis confirmando presença da formação do polímero em meio à solução.

Estiramentos do tipo $-\text{CH}_2$ em forma de tesoura como forma de banda de média intensidade foram encontrados na frequência analisada de 1452 cm^{-1} e estiramento assimétrico de frequência de ligação $=\text{CH}_2$ em 3089 cm^{-1} . Contudo, uma banda de forte absorção como característica de vibração e estiramento de ligação C-N é observada em 1298 cm^{-1} .

Esqueletos de carbonos ramificados são encontrados em 1172 cm^{-1} como característica em uma banda de forte absorção para vibração e estiramento de ligação. Em 1039 cm^{-1} , estiramento e vibração de cadeias cíclicas de carbono assim como dobramentos de cadeias em 894 cm^{-1} .

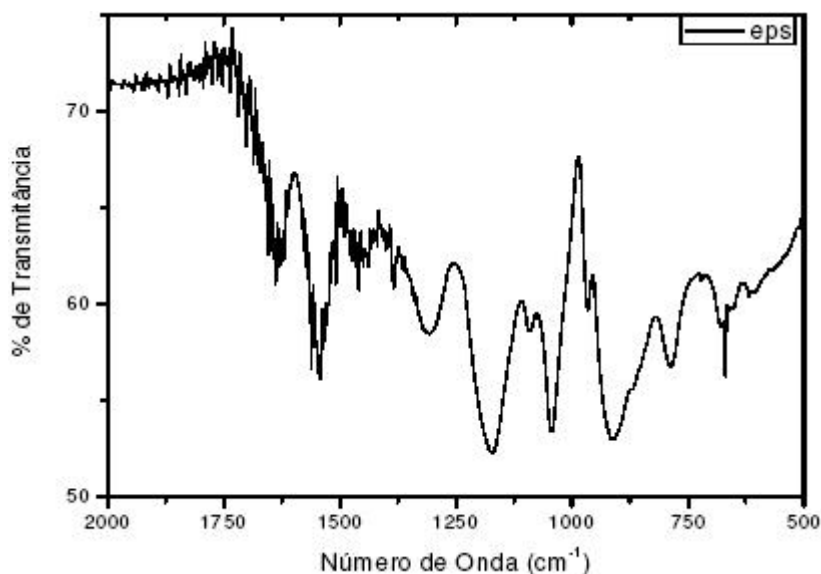


Figura 22 – Espectro infravermelho do filme de PPI/ EPS de 400 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

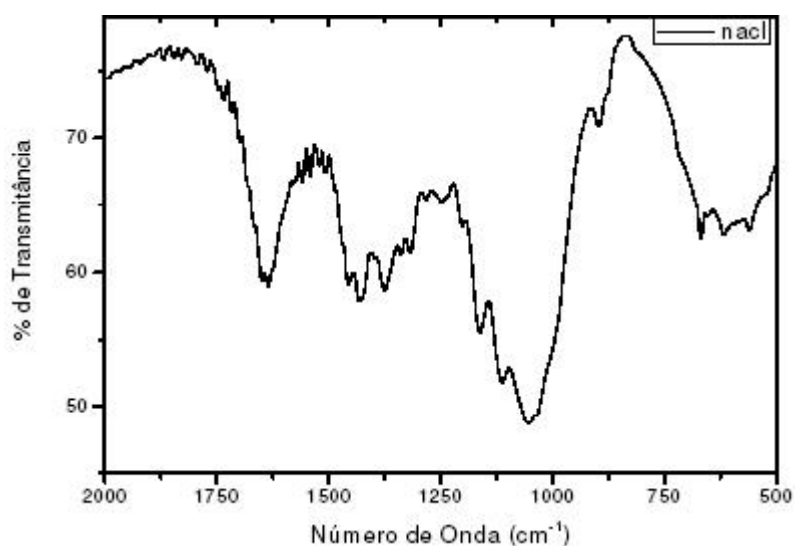


Figura 23 – Espectro infravermelho do filme de PPI/NaCl/ EPS de 400 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

Com base na comparação destes resultados, a análise do infravermelho (Figura 22 e 23) para a inserção do botriosferana ao polímero polipirrol demonstra diferenças e discussões para as bandas.

Em 1654 cm^{-1} há presença de uma banda identificada como sendo estiramento de ligação do tipo C=C para sinais característicos de pirróis. A presença de bandas nesta região de frequência para ambos os espectros analisados até então demonstraram que a polimerização e síntese do polipirrol ocorreram de forma

marcante e presente nas soluções preparadas contendo o monômero.

Contudo, na frequência de 1580 cm^{-1} uma banda de médio-forte absorção é observada como sendo um sinal característico de estiramento e vibração da ligação -NH- .

Na frequência de 1370 cm^{-1} a presença de uma pequena banda de fraca absorção confirma estiramento característico de ligação de β -glucanas em carbonos anoméricos (figura 2) suportados pela estrutura do exopolissacarídeo associado em solução contendo pirrol.

A presença de um dobramento de CH_2 em forma de tesoura é observado em banda de absorção em 1458 cm^{-1} .

Em 1303 cm^{-1} uma banda de médio-fraca absorção é observada pelo estiramento de ligação C-C-C e estiramento de -C-CO-C- , provavelmente característicos da estrutura do exopolissacarídeo EPS em solução. Contudo, há sinal de estiramento de -CO- em 1087 cm^{-1} e, em 890 cm^{-1} , bandas com dobramentos confirmando presença de EPS em solução polimerizada pela presença de ligações características do tipo $(1\rightarrow3)\text{-}\beta$ -glucanas em evidência na estrutura do exopolissacarídeo. Estas ligações são observadas em conjunto com a matriz polimérica de absorção em frequências de ligações características para o polipirrol.

Outro aspecto foi uma banda com forte absorção na frequência de $3423 - 3415\text{ cm}^{-1}$ como sendo característica de estiramento de ligação do tipo OH (EPS Liofilizado e possível hidratação da amostra de polipirrol em KCl e do compósito) e do estiramento assimétrico e simétrico de CH_2 como Carbono sp^2 é observado em $2925\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$ e uma banda de médio-forte absorção como característica de estiramento e vibração da molécula de CO_2 é mostrada em 2360 cm^{-1} . Como mostra as figuras 24, 25 e 26.

A partir destes resultados obtidos para a análise do infravermelho de polipirrol em solução contendo apenas água destilada é apresentado o infravermelho (Figura 24) de filmes de polipirrol em solução contendo KCl para a identificação e comparação dos grupamentos característicos resultantes a partir da adição de apenas o ânion Cl^- como eletrólito de maior concentração.

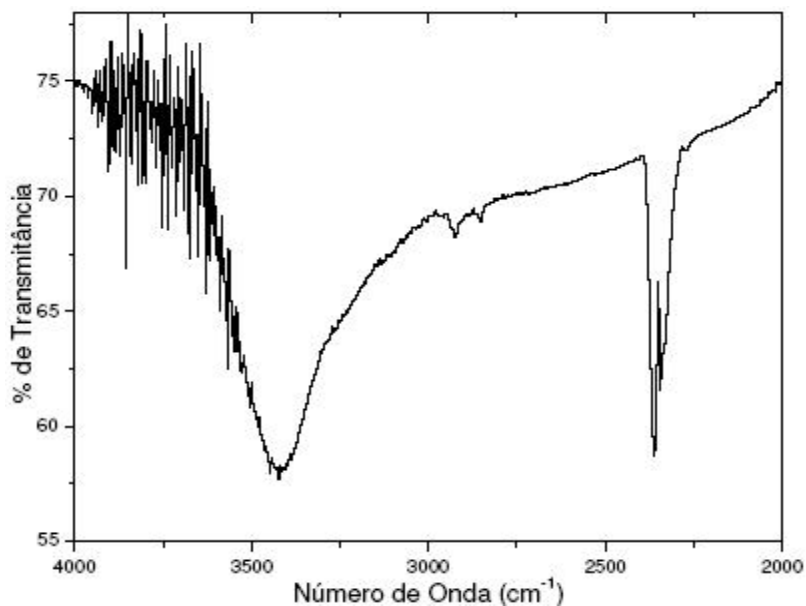


Figura 24 – Espectro infravermelho do filme de PPI/KCl de 2000cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

Na frequência de 3423 cm⁻¹ há uma banda com forte absorção como sendo característica de estiramento de ligação do tipo OH (hidratação da amostra de polipirrol em KCl) e nas frequências de 2925-2852 cm⁻¹ ocorre estiramento assimétrico de CH₂ como forma de Carbono sp².

Com base na comparação destes resultados, a análise do infravermelho (Figura 25 e 26) para a inserção do botriosferana ao polímero polipirrol demonstra diferenças e discussões para as bandas.

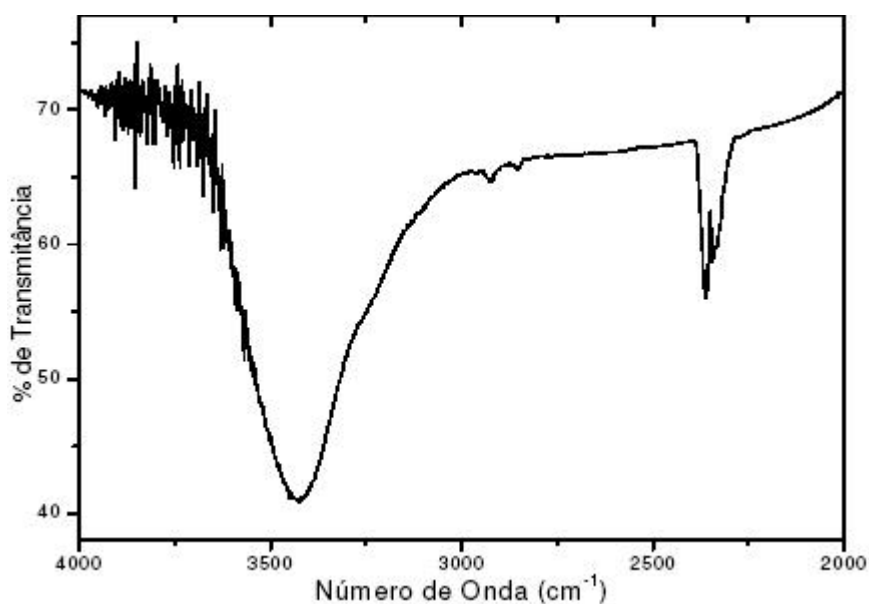


Figura 25 – Espectro infravermelho do filme de PPI/EPS de 2000 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

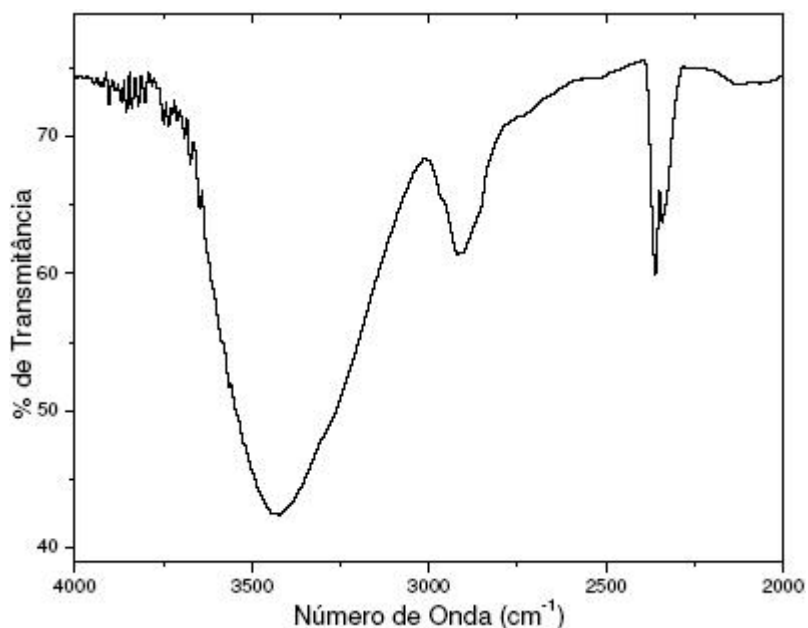



Figura 26 – Espectro infravermelho do filme de PPI/NaCl/EPS de 2000 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

A partir da análise do gráfico de infravermelho obtido para a amostra contendo polipirrol e EPS liofilizado em água destilada há presença de uma banda de forte absorção como sendo característica do estiramento de ligação OH (EPS Liofilizado e possível hidratação do composto) na região de frequência de 3415 cm⁻¹.

Estiramento assimétrico e simétrico de CH₂ como Carbono sp² é observado em 2925-2852 cm⁻¹ e uma banda de médio-forte absorção como característica de estiramento e vibração da molécula de dióxido de carbono é demonstrada em 2360 cm⁻¹.

A tabela 02 mostra em resumo as bandas observadas para os diferentes filmes obtidos.

Tabela 2 – Valores para as frequências dos estiramentos de ligações mais observados nas análises dos espectros de PPI e PPI/EPS em infravermelho.

Absorção Observada	PPI (cm ⁻¹)	PPI/KCl (cm ⁻¹)	PPI/EPS (cm ⁻¹)	PPI/NaCl/EPS (cm ⁻¹)
v (OH)		3423	3415	3420
v (-NH-)	3415			
v (-CH ₃)		2852	2852	2900
v (O=C=O)	2362	2362	2362	2363
 v	1546	1623	1654	1652
δ (-NH-)	1546	1572	1580	
v (-CH ₂ -)	1425	1458	1453	1450
v (O-CO-CH ₃)				
v β -glucanas			1370	1369
v (Ar-NH)		1303		
(C-N)				
v (-C-C-C-)			1303	1305
v (-C-CO-C-)				
v (Ar-NH)	1298			
(C-N)				
v (Ar-NH)	1172			
(C-N)		1174		
v (C-O-C)				1145
v (-CO-)			1087	1089
v (-CH-) _{fp}	1039			
v (-CH-) _{fp}		904 - 788		
v e δ (1→3)- β -glucanas	894		890	892
v (-CH-) _{fp}				687 - 523

7.5 DIFERENÇAS ENTRE OS BANDAS DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS FILMES DE POLIPIRROL DOPADO COM EPS E FILMES DOPADOS COM KCL

É importante ressaltar nos espectros de infravermelho para polipirrol sintetizados eletroquimicamente em presença de KCl e EPS (Figura 18 (a) e (c), (Tabela 2), algumas diferenças nos valores de absorção e nos grupamentos encontrados em amostras de filmes presentes em meio de EPS liofilizado.

Uma maior absorção e estiramento de ligação para OH em 3400cm⁻¹ a 3500cm⁻¹, uma maior banda de absorção e estiramento para ligação N-H angular em 1619cm⁻¹ e presença de estiramento de C-C e C-H fora do plano em 520cm⁻¹ a 1000cm⁻¹. Contudo, há ocorrência de grupos carbonílicos associados aos compostos presentes na composição estrutural da botriosferana, como β -glucanas e (1→3)-β -glucanas em 1370 cm⁻¹ e 890cm⁻¹, respectivamente, atuando em conjunto com os estiramentos de ligação provenientes dos filmes de polipirrol tratados em conjunto com a dopagem em meio aquoso contendo o próprio exopolissacarídeo.

7.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nas figuras 27, 28, e 29 são mostradas as morfologias dos filmes eletrodepositados, obtidos por microscopia eletrônica de varredura. Nas morfologias apresentadas na figura 27, pode-se observar que existe um lado mais poroso e um lado mais liso do filme, o lado mais poroso é o lado que fica em contato com a solução durante o processo de deposição do filme no eletrodo de FTO, o lado mais liso é o lado que fica sobre o suporte de vidro, a imagem (a) mostra mais claramente esses dois lados, que foi evidenciado em todos os filmes. Já as imagens (b), (c) e (d) nos mostram uma vista geral dos filmes numa magnitude de 160x. O que se nota nesta figura 27, é que podemos ver uma diferença nos perfis estruturais dos filmes e como eles estão arranjados.

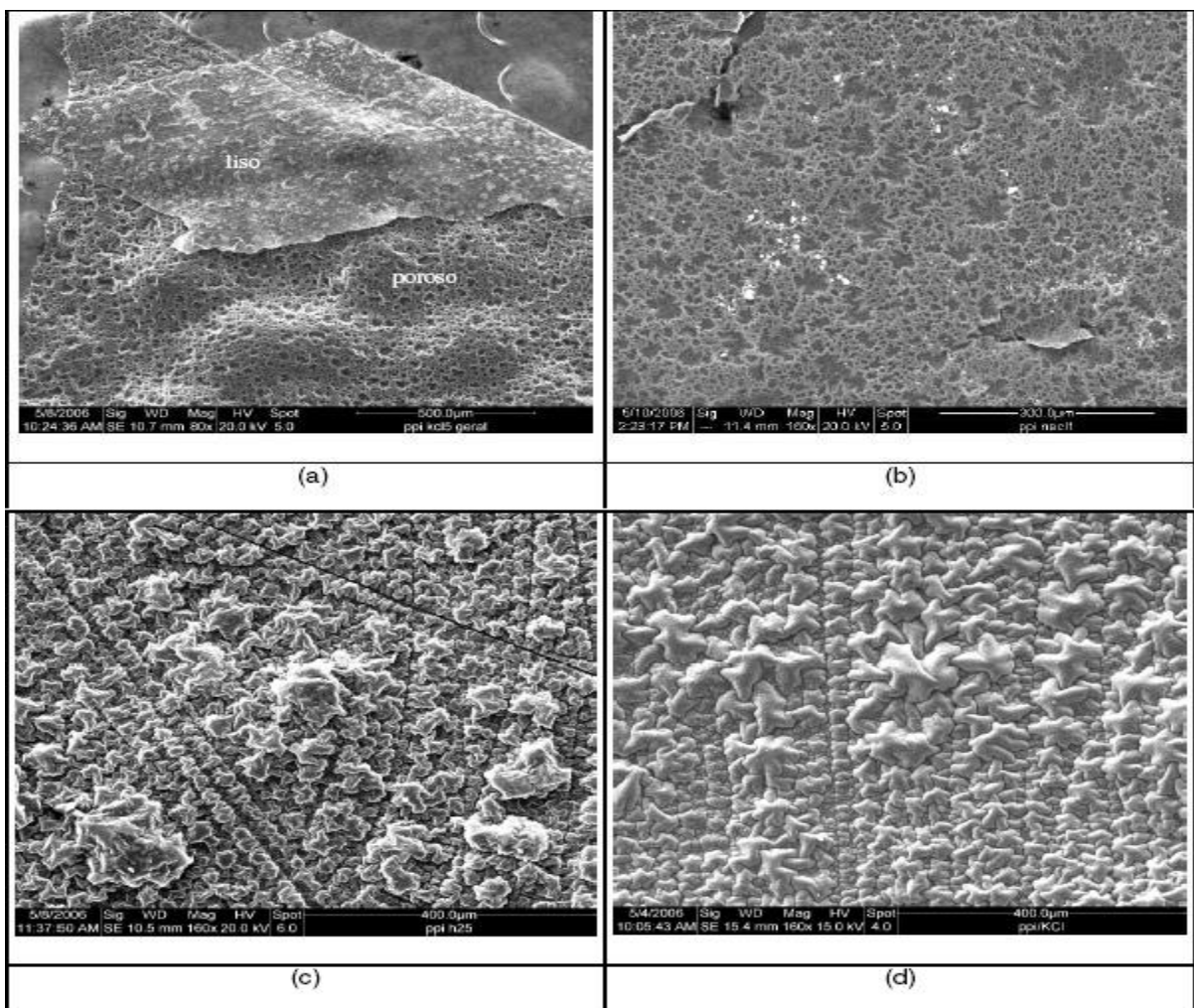


Figura 27 – Morfologia da superfície dos filmes de PPI - Vista geral, (a) parte porosa e parte lisa do filme PPI/KCl – Mag 80x, (b) parte porosa do filme PPI/NaCl/EPS – Mag 160x, (c) parte lisa do filme PPI/EPS – Mag 160x, (d) parte lisa do filme PPI/KCl – Mag 160x.

Na figura 28, a morfologia da superfície dos filmes é mostrada numa magnitude de 2400x, onde na imagem (a) mostra o perfil esponjoso característico desse tipo de filme, comparando esses dados com a literatura foram encontradas imagens deste tipo em outros trabalhos realizados nesta mesma linha. Nas imagens (b) e (c), onde temos o filme com EPS e sem EPS respectivamente, mostra que em (b) o arranjo estrutural parece estar mais fechado do que em (c) onde aparece um pouco mais de espaço entre os glóbulos, evidenciando assim uma incorporação do EPS na matriz polimérica.

Na figura 29 temos outras ampliações, que mostram mais essa diferença nos arranjos estruturais onde em (a) mostra uma estrutura mais compacta com glóbulos menores com tamanhos parecidos e em (b) uma estrutura com glóbulos maiores com tamanhos variados, essa diferença pode evidenciar a incorporação do EPS na matriz polimérica.

Os resultados obtidos com a microscopia eletrônica de varredura demonstram que a eletropolimerização do pirrol em presença do agente dopante EPS diminuiu os glóbulos superficiais, tornando a superfície menos rugosa e mais compacta, ocasionando alterações na superfície globular, característica de filmes de polipirrol.

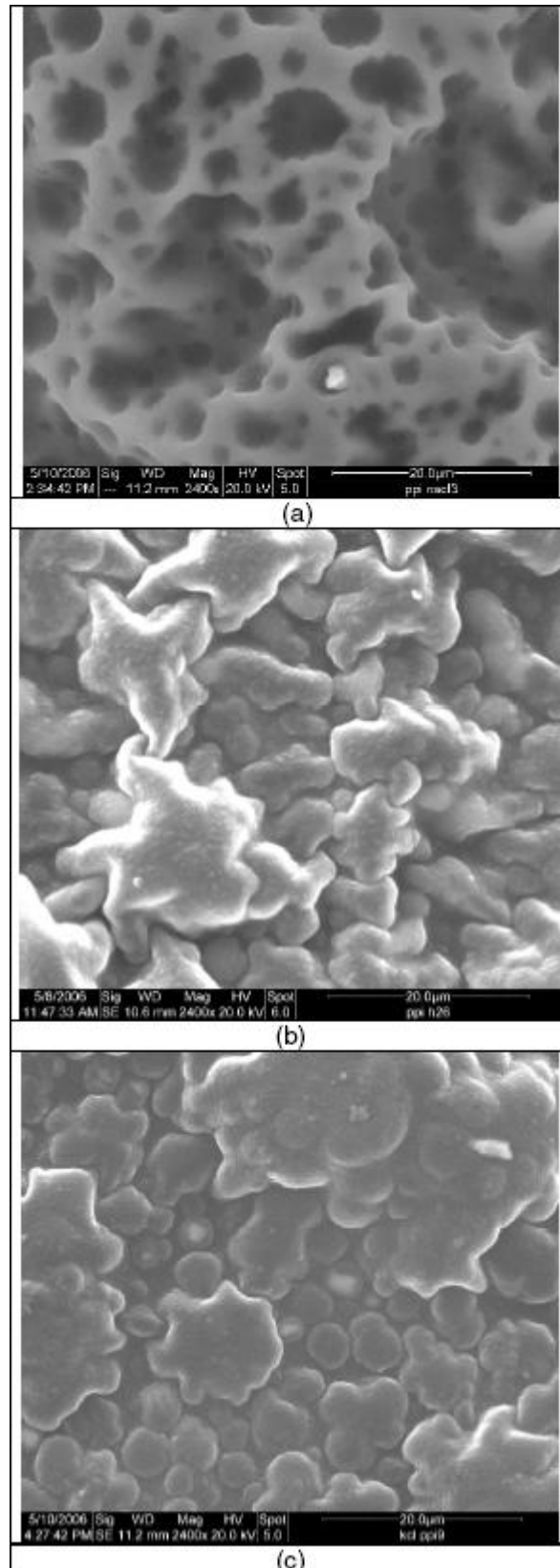


Figura 28 – Morfologia da superfície dos filmes de PPI - Mag 2400x, (a) parte porosa do filme PPI/NaCl/EPS, (b) parte lisa do filme PPI/EPS, (c) parte lisa do filme PPI/KCl.

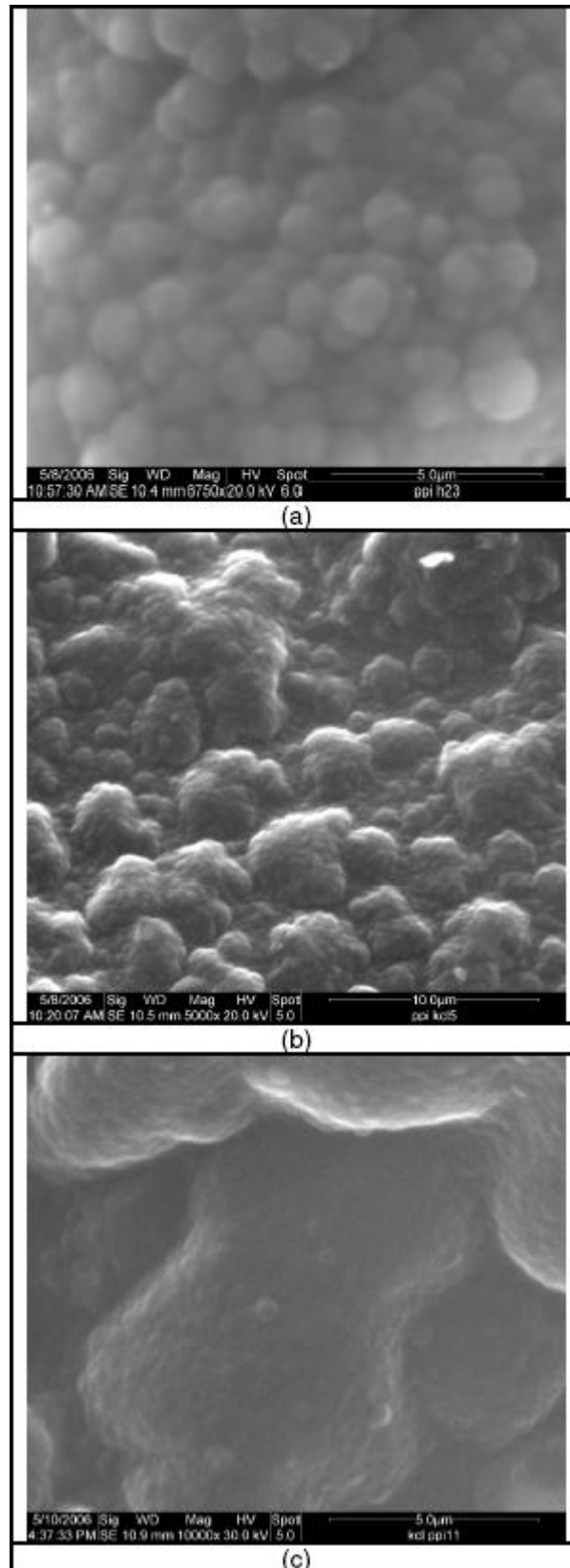


Figura 29 – Morfologia da superfície dos filmes de PPI – outras Magnitudes, (a) parte lisa do filme PPI/EPS – Mag 8750x, (b) parte lisa do filme PPI/KCl – Mag 5000x, (c) parte lisa do filme PPI/KCl – Mag 10000x.

8 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho conclui-se que os filmes de compósitos de PPI/EPS podem ser produzidos por via de eletropolimerização do pirrol em soluções contendo o exopolissacarídeo EPS na forma liofilizada com considerável rendimento no processo de produção do biocompósito.

Os resultados das voltametrias cíclicas dos filmes de PPI/EPS mostraram uma acentuada eletroatividade e condução elétrica. A mudança na coloração do filme azul-escuro em sua forma oxidada para a coloração amarela em sua forma reduzida envolvendo a atuação do efeito eletrocromico cuja associação se caracterizava pela injeção e ejeção de elétrons e íons no interior da matriz polimérica.

O comportamento dos filmes obtidos em diferentes meios apresentou boa condutividade elétrica e caracterização estrutural, por onde, tornou-se possível observar a incorporação do EPS a partir das análises dos picos de absorção nos espectros UV-vis e estiramentos de ligação característicos da estrutura do polissacarídeo associado à estrutura do polipirrol nos espectros de infravermelho para os biocompósitos PPI/EPS e também pela análise das morfologia dos filmes.

Os estudos realizados ao longo do desenvolvimento deste trabalho o apresentaram um novo tipo de material que pode ser muito importante para no campo tecnológico em aplicações terapêuticas, como implantes dentários, cicatrizações de feridas, e como músculos artificiais.

REFERÊNCIAS

ADEJOLU, S. B.; WALLACE, G. G. Conducting polymers and the bioanalytical sciences: new tools for biomolecular communications—a review. **Analyst** 121, 699–703; 1996.

ALIKACEM N.; MAROIS Y.; ZHANG Z.; JAKUBIEC B.; ROY R.; KING MW, GUIDOIN R. Tissue reactions to polypyrrole-coated polyesters: a magnetic resonance relaxometry study. **Artif Organs** 23(10): 910–9; 1999.

ARMES, S. P. Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron (III) chloride in aqueous solution. **Synth. Mat.** 20, 365–371; 1987.

BARBOSA, A. M.; CUNHA, P. D. T.; PIGATTO, M. M.; CORRADI da SILVA, M. L. Produção e Aplicações de Exopolissacarídeos Fúngicos. **Semina**, v.25, n.1, p. 29-42, 2004.

BARBOSA, A. M.; STELUTI, R. M.; DEKKER, R. F.H.; CARDOSO, M. S; CORRADI DA SILVA, M.L. Structural characterization of Botryosphaeran: a (1→3;1→6)-β-D-glucan produced by the ascomyceteous fungus, *Botryosphaeria* sp. **Carbohydrate Research**, v 338, p 1691-1698, 2003.

BHATTACHARYA, A.; DE, A.; DAS S. Electrochemical preparation and study of transport properties of polypyrrole doped with unsaturated organic sulfonates. **Polymer** 34,4375–4382; 1996.

CASTNER, D. G.; RATNER, B. D. Biomedical surface science: foundations to frontiers. **Surf. Sci.** 500, 28–60; 2002.

CHEN SJ, WANG DY; YUAN CW; WANG XD; ZHANG PY; GU XS. Template synthesis of the polypyrrole tube and its bridging in vivo sciatic nerve regeneration. **J Mater Sci Lett** 19:2157–9; 2000.

COLLIER, J.H.; J.P. CAMP; T.W. HUDSON; C.E. SCHIMITDT. Synthesis and characterization of polypyrrole/hyaluronic acid composite biomaterials for tissue engineering. **J. Biomed. Mater. Res.** 2000; 50: 574 – 84.

CUI X, LEE VA, RAPHAEL Y, WILER JA, HETKE JE, ANDERSON DJ, MARTIN DC. Surface modification of neural recording electrodes with conducting polymer/**biomolecule blends**, 2001.

CUI, X.; HETKE, J. F. ; WILER, J. A. ; ANDERSON, D. J.; MARTIN, D. C. Electrochemical deposition and characterization of conducting polymer polypyrrole/PSS on multichannel neural probes. **Sensors and Actuators A** 93, (2001), 8-18.

CUI, X.; WILER, J. A. ; DZAMAN, M.; ALTSCHULER, R. A.; MARTIN, D. C. In vivo studies of polypyrrole/peptide coated neural probes. **Biomaterials** 24, (2003), 777-787.

CURTIS, A.; WILKINSON, C. Topographical control of cells. **Biomaterials** 18, 1573–1583; 1997.

DALL'OLIO, A., DASCOLA, G., VACARA, V.; BOCCHI, V. Resonance paramagnetique electronique et conductivite' d'un noir d'oxypyrrol electrolytique. **CR Acad. Sci. Paris** 267, 433–435; 1968.

DEUSCHL G; WENZELBURGER R; KOPPER F; VOLKMANN J. Deep brain stimulation of the subthalamic nucleus for Parkinson's disease: a therapy approaching evidence-based standards. **J Neurol**;250(Suppl 1):43–6; 2003.

DIAZ, A. Electrochemical preparation and characterization of conducting polymers. **Chemica Scripta** 17, 145–148; 1981.

DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K. Electrochemical polymerisation of pyrrole. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 635; 1979.

DISCHER, D. E., JANMEY, P.; WANG, Y.-L. Tissue cells feel and respond to the stiffness of their substrate. **Science** 310, 1139–1143; 2005.

DUCHET, J., LEGRAS, R.; DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S. Chemical synthesis of polypyrrole: structure-properties relationship. **Synth. Met.** 98, 113–122; 1998.

EDDY, S.; WARRINER, K.; CHRISTIE, I.; ASHWORTH, D.; PURKISS, C.; VADGAMA, P. The modification of enzyme electrode properties with non- conducting electropolymerised films. *Biosens.* **Bioelectron.** 10, 831–839; 1995.

FARRINGTON, A. M.; SLATER, J. M. Prediction and characterization of the charge/size exclusion properties of over-oxidised poly(pyrrole) films. **Electroanalytical** 9, 843–847; 1997.

FIORITO, P. A. **Dissertação de Mestrado**, IQ/USP, 2001.

FULZELE SV; SATTURWAR PM; DORLE AK. Study of the biodegradation and in vivo biocompatibility of novel biomaterials. **Eur J Pharmaceut Sci**;20:53–61; 2003.

GAO, Z. Q., ZI, M. X.; CHEN, B. S. The influence of overoxidation treatment on the permeability of polypyrrole films. **J. Electroanal. Chem.** 373, 141–148; 1994.

GEETHA, S. ; RAO, C. R. K. ; VIJAYAN, M. ; TRIVEDI, D. C. Biosensing and drug delivery by polypyrrole. **Analytica Chimica Acta** 568, (2006), 119-125.

GENIES EM, G. BIDAN; A.F. DIAZ, Spectroelectrochemical study of polypyrrole films, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 191, p. 101 - 113, 1983.

GENIES, E.; PERNAUT, J. M.. Characterization of the radical and dication species of polypyrrole by spectroelectrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, HOLANDA, v. 191, p. 111, 1985.

GEORGE, P. M. ; LYCKMAN, A. W. ; LAVAN, D. A. ; HEGDE, A. ; LEUNG, Y. ; AVASARE, R. ; TESTS, C. ; ALEXANDER, P. M. ; LANGER, R. ; SUR, M. Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics. **Biomaterials** 26, (2005), 3511-3519.

GERARD, M., CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B. D. Application of conducting polymers to biosensors. **Biosens. Bioelectron** 17, 345–359; 2002.

GRANDJEAN, P., ACKER, M., MADOFF, R., WILLIAMS, N. S., WOLOSZKO, J.; KANTOR, C. Dynamic myoplasty: surgical transfer and stimulation of skeletal muscle for functional substitution or enhancement. **J. Rehabil. Res. Dev.** 33, 133–144; 1996.

GOPPELSRÖDER, M. Fr., *Compte Rendu*, 82 (1876) 331.

HEINZE, J. Electronically conducting polymers. **Top. Curr. Chem.** 152, 1–19; 1989.

HSU S- H, LIN Z- C. Biocompatibility and biostability of a series of poly(carbonate)urethanes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**;36:1–12; 2004.

INZELT, G., PINERI, M., SCHULTZE, J. W. & VOROTYNTSEV, M. A. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. **Electrochim. Acta** 45, 2403–2421; 2000.

KANAZAWA, K. K., DIAZ, A. F., GEISS, R. H., GILL, W. D., KWAK, J. F. ; LOGAN, J. A. 'Organic metals': polypyrrole a stable synthetic 'metallic' polymer. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** , 854; 1979.

KANE-MAGUIRE, L. A. P.; WALLACE, G. G. Communicating with the building blocks of life using organic electronic conductors. **Synth. Met.** 119, 39–42; 2001.

KASEMO, B. Biological surface science. **Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.** 3, 451–459; 1998.

KEMP NT, KAISER AB, LUI CJ, CHAPMAN B, MERCIER O, CARR AM, TRODAHL HJ, BUCKLEY RG, PATRIDGE AC, LEE JY, KIM CY, BARTL A, DUNSCH L, SMITH WT, SHAPIRO JS. Thermoelectric power and conductivity of different types of polypyrrole. **J Polym Sci Part B: Polym Phys**;37:953–60; 1999.

KLOTH, L. C.; MCCULLOCH, J. M. Promotion of wound healing with electrical stimulation. **Adv. Wound Care.** 9, 42–45; 1996.

KOHAVI, D., POLLACK, S. R.; BRIGHTON, C. Short-term effect of guided bone regeneration and electrical stimulation on bone growth in a surgically modelled resorbed dog mandibular ridge. **Biomater. Artif. Cells Immobil. Biotechnol.** 20, 131–138; 1992.

KOTWAL, A. ; SCHMIDT, C. E. Electrical stimulation alters protein adsorption and nerve cell interactions with electrically conducting biomaterials. **Biomaterials** 22, 1055-1064; (2001).

KUMAR, D.; SHARMA, R. C. Advances in conductive polymers. **Eur. Polym. J.** 34, 1053–1060; 1998.

LANGER, R.; VACANTI, J. P. Tissue engineering. **Science** 260, 920–926; 1993.

LAVAN DA, GEORGE PM, LANGER R. Simple, three-dimensional microfabrication of electrodeposited structures. **Angew Chem**;42(11):1262–5; 2003.

LEHLE K, LOHN S, REINERTH G, SCHUBERT T, PREUNER JG, BIRNBAUM DE. Cytological evaluation of the tissue-implant reaction associated with subcutaneous implantation of polymers coated with titaniumcarboxonitride in vivo. **Biomaterials** 25:5457–66; 2004.

LEATHERBY H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, **J Chem Soc** vol. 15, p. 161-163 (1862).

LILLIE, G.; PAYNE, P.; VADGAMA, P. Electrochemical impedance spectroscopy as a platform for reagentless bioaffinity sensing. **Sensor. Actuator. B Chem.** 78, 249–259; 2001.

LINDSEY, R. W., GROBMAN, J., LEGGON, R. E., PANJABI, M.; FRIEDLAENDER, G. E. Effects of bone grafts and electrical stimulation on the strength of healing bony defects in dogs. **Clin. Orthop. Relat. Res.** 222, 275–280; 1987.

LIU, W. F.; CHEN, C. S. Engineering biomaterials to control cell function. **Mater. Today** 8, 28–35; 2005.

MAIA, D.J.; DE PAOLI, M.A.; ALVES, O.L.; ZARBIN, ALDO J. G.; DAS NEVES, SILMARA. Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras. **Química Nova**, 23(2) 2000. Revisão.

MALINAUSKAS A. Chemical deposition of conducting polymers. **Polymer** 42:3957–72; 2001.

MALMSTROM, JA; MCNAUGHTON, TG; HORCH KW. Recording properties and biocompatibility of chronically implanted polymer-based intrafascicular electrodes. **Ann Biomedical Eng** 26:1055–64; 1998.

MARTINDALE, D. The body electric. **New Sci.** 182, 38–41. 2004.

MASUDA H, ASANO DK. Preparation and properties of polypyrrole. **Synth Metals** 135–136:43–4. 2003;

MATTIOLI-BELMONTE, M. et al. Tailoring biomaterial compatibility: in vivo tissue response versus in vitro cell behaviour. **Int. J. Artif. Organs** 26, 1077–1085 ; 2003.

MAW S, SMELA E, YOSHIDE K, SOMMER-LARSEN P, STEIN RB. The effects of varying deposition current density on bending behavior in PPI(DBS)-actuating bending beams. **Sensors and Actuators A** 89:175–84. 2001;

MÜLLER, M. S.; CORNELSEN, J. M. *Normas e padrões para Teses, Dissertações e Monografias*. **Eduel** 5. ed. Atual. Londrina:, 2003.

NAKANISHI, K.; SOLOMON, P. H.; *Infrared Absorption Spectroscopy*. Chapter 2, Tables 1-9, p. 14-46, **Holden-Day, INC.**; Stanford University, San Francisco, USA, 1977.

NATTA, G., MAZZANTI, G.; CORRANDINI, P. 1958 ATTI ACCAD NAZ LIN. 8, 25. OTERO, T. F.; SANSINENA, J. M. Artificial muscles based on conducting polymers. **Bioelectroch. Bioener.** 38, 411–414. 1995.

PAPATHANASSIOU, A. N., GRAMMATIKAKIS, J., SAKELLIS, I., SAKKOPOULOS, S., VITORATOS, E.; DALAS, E. Hopping charge transport mechanisms in conducting polypyrrole: studying the thermal degradation of the dielectric relaxation. **Appl. Phys. Lett.** 87, 154 107. 2005.

QUESTER R, HERMANN B, KLOSTERHALFEN B, SCHRODER R, KLUG N. Biocompatibility and healing process of polyester meshes in the brain: in vivo examination in rats. **Biomaterials** 24:711–21. 2003;

RATNER, B.D. The engineering of biomaterials exhibiting recognition and specificity. **J Mol Recognit.** 1996 Sep-Dec;9(5-6):617-25.

REGER, S. I., HYODO, A., NEGAMI, S., KAMBIC, H. E.; SAHGAL, V. Experimental wound healing with electrical stimulation. **Artif. Organs** 23, 460–462. 1999.

SALTZMAN, W. M.; OLBRICHT, W. Building drug delivery into tissue engineering. **Nat. Rev. Drug Discov.** 1, 177–183. 2002.

SCHMIDT CE, SHASTRI VR, VACANTI JP, LANGER R. Stimulation of neurite outgrowth using an electrically conducting polymer. **Proc Nat Acad Sci USA** 94(17):8948–53. 1997;

SEAL, B. L., OTERO, T. C.; PANITCH, A. Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration. **Mater. Sci. Eng. R** 34, 147–230. 2001.

SHIIGI, H., KISHIMOTO, M., YAKABE, H., DEORE, B.; NAGAOKA, T. Highly selective molecularly imprinted overoxidised polypyrrole colloids: one step preparation technique. **Anal. Sci.** 18, 41–44. 2002.

SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MACDIARMID, A. G., CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 578. 1977.

SKOTHEIM, T. A. Handbook of conducting polymers, vol. 1–2. **New York, NY: Marcel Dekker.** (ed.) 1986.

STENGER-SMITH, J. D. Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, Characterisation and their applications. **Prog. Polym. Sci.** 23, 57–79. 1998.

STEVENS, M. M.; GEORGE, J. H. Exploring and engineering the cell surface interface. **Science** 310, 1135–1138. 2005.

SUGAYA K. Neuroreplacement therapy and stem cell biology under disease conditions. **Cell and Molecular Life Sciences** 60:1891–902. 2003;

TIEFENAUER, L.; ROS, R. Biointerface analysis on a molecular level—new tools for biosensor research. **Colloids Surf. B** 23, 95–114. 2002.

VELASCO, F. Neuromodulation: an overview. **Arch. Med. Res.** 31, 232–236. 2000.

WANG, L.; LI, X.; YANG, Y. Preparation, properties and applications of polypyrroles. **Reactive & Functional Polymers** 47, 125-139. (2001).

WHITE AR, HAWKE SH. Immunotherapy as a therapeutic treatment for neurodegenerative disorders. **J Neurochem** 87:801–8. 2003;

WONG JY, LANGER R, INGBER DE. Electrically conducting polymers can noninvasively control the shape and growth of mammalian cells. **Proc Nat Acad Sci USA** 91(8):3201–4; 1994.

WONG, J. Y., LEACH, J. B.; BROWN, X. Q. Balance of chemistry, topography, and mechanics at the cell-biomaterial interface: issues and challenges for assessing the role of substrate mechanics on cell response. **Surf. Sci.** 570, 119–133; 2004.

ZELIKIN A, SHASTRI V, LYNN D, FARHADI J, MARTIN I, LANGER R. Bioerodible polypyrrole. In: **Material Research Society Symposium Proceedings**, Boston, MA, 2002.

ZELIKIN AN, LYNN D, FARHADI J, MARTIN I, SHASTRI V, LANGER R. Erodeable conducting polymers for potential biomedical applications. **Angew Chem** 41(1):141–4; 2002.