



**Polímeros Condutores em Monocamadas
Automontadas para a Determinação de
Compostos de Interesse Ambiental**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cláudia Sofia Camacho
MESTRADO EM BIOQUÍMICA APLICADA



UNIVERSIDADE da MADEIRA
A Nossa Universidade
www.uma.pt

setembro | 2012

Polímeros Condutores em Monocamadas Automontadas para a Determinação de Compostos de Interesse Ambiental

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cláudia Sofia Camacho

MESTRADO EM BIOQUÍMICA APLICADA

CO-ORIENTAÇÃO

João Manuel Cunha Rodrigues

ORIENTAÇÃO

José Carlos Almeida Mesquita



Cláudia Sofia Camacho

**POLÍMEROS CONDUTORES EM MONOCAMADAS
AUTOMONTADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS
DE INTERESSE AMBIENTAL**

Tese apresentada à Universidade da Madeira
com vista à obtenção do grau de Mestre em Bioquímica Aplicada

Tese efetuada sob a orientação de Professor Doutor José Carlos Almeida
Mesquita e co-orientação de Professor Doutor João Manuel Cunha Rodrigues

Funchal-Portugal

Aos meus pais, irmã e namorado

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar ao meu orientador e co-orientador, Professor José Carlos Almeida Mesquita e Professor João Manuel Cunha Rodrigues por todo o apoio, pela confiança científica, pelas críticas e sugestões ao longo deste trabalho. Ao meu orientador agradeço também na assistência na resolução dos problemas, no constante acompanhamento, nas ideias estratégicas, na paciência e no empenho.

Ao Centro de Química da Madeira (CQM) através do Projeto Estratégia (Pest-O/Qui/UI0674/2011) e aos membros do grupo de Química de Coordenação e Materiais Moleculares, especialmente à Nilsa Oliveira pela ajuda prestada nos espetros de RMN e colaboração em diversos outros aspetos, disponibilidade, conselhos e amizade. Ao Manuel Jardim e ao João Figueira pela boa disposição e pelas sugestões dadas.

Às técnicas de Laboratório, Paula Andrade e Paula Vieira pelo apoio à realização deste trabalho.

À minha família, particularmente aos meus pais e irmã por todo o apoio, carinho e sacrifícios efetuados para eu chegar até aqui.

Ao meu namorado, Sérgio Pestana, pelo companheirismo e apoio nos momentos difíceis, pela paciência incansável e incentivo.

Às minhas amigas, Fátima Sousa e Ana Jardim pela amizade e pelos momentos divertidos que passamos juntas.

Agradeço também a todos aqueles que contribuíram para a concretização deste trabalho.

Resumo

As monocamadas automontadas utilizadas na modificação da superfície de vários substratos têm sido extensamente investigadas por apresentarem vantagens interessantes, como seja a possibilidade de imobilizar polímeros condutores. O polímero condutor polianilina (PANI) tem despertado interesse não apenas pelas suas propriedades eletroquímicas mas também pelas suas potenciais aplicações, como sensor ambiental, no revestimento contra a corrosão e em dispositivos eletrônicos.

Com o objetivo de determinar compostos de interesse ambiental, foram construídos elétrodos modificados com polianilina para detetar o ferro.

Neste contexto, a polianilina foi depositada em elétrodos de carbono na forma de grafite, C(gr) e carbono vítreo, C(cv), não modificados e modificados com monocamadas automontadas do sal de sódio, ácido 3-mercaptopropano-sulfônico (MPS) e 4-aminotiofenol (4-ATP). Para estudar o comportamento eletroquímico dos elétrodos, recorreu-se às técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Mostra-se que a deposição eletroquímica da polianilina é influenciada pelos parâmetros experimentais de crescimento e que o número de ciclos difere nos substratos de grafite e carbono vítreo. Os voltamogramas dos elétrodos com monocamadas automontadas e polianilina não diferem significativamente dos com o polímero, no entanto, com as medidas de impedância é verificado alguma influência do substrato subjacente nas reações eletroquímicas. Também é mostrado que foi possível detetar o ferro através do elétrodo de grafite modificado com polianilina.

Com o recurso á técnica de cronoamperometria determinou-se a área dos elétrodos de grafite e carbono vítreo e, conseqüentemente a rugosidade da superfície. Os resultados obtidos, mostram que área do elétrodo de grafite é maior e mais rugosa que a do carbono vítreo.

Palavras-Chave: Grafite, carbono vítreo, ácido 3-mercaptopropano-sulfônico, polianilina, 4-aminotiofenol, monocamadas automontadas.

Conducting polymers on self-assembled monolayers for the determination of compounds of environmental interest

Abstract

The self-assembled monolayers (SAM) used in the surface modification of various substrates has been extensively investigated due to its attractive advantages, such as the ability to immobilize conducting polymers. The conducting polymer polyaniline (PANI) has aroused attention not only for its electrochemical properties but also for their potential applications, as environmental sensor, anti-corrosion coating and electronic devices.

In the aim of determining compounds of environmental interest, were constructed modified electrodes with polyaniline to detect iron.

In this context, polyaniline was deposited on carbon electrodes in the form of graphite, C(gr), and glassy carbon, C(cv), unmodified and modified with self assembled layers of 3-mercaptopropylsulfonic acid sodium salt (MPS) and 4-aminothiophenol (4-ATP). To study the electrochemical behavior of electrodes, we used the techniques of cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy.

It is showed that the electrochemical deposition of polyaniline is influenced by growing experimental parameters and the number of cycles differs in the substrates of graphite and glassy carbon. The voltammograms of electrodes with self-assembled monolayers and polyaniline do not differ significantly of the polymer, however, to the impedance measurements is verified some influence of the underlying substrate in electrochemical reactions. It is also showed that it was possible to detect the iron through the graphite electrode modified with polyaniline.

Using chronoamperometric techniques, the area of the electrodes of graphite and glassy carbon was determined and, consequently the surface roughness. The obtained results show that graphite electrode area is larger and rougher than the glassy carbon.

Keywords: graphite, glassy carbon, 3-mercaptopropylsulfonic acid, polyaniline, 4-aminothiophenol, self-assembled monolayer.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice.....	iv
Índice de esquemas	viii
Índice de figuras.....	viii
Índice de tabelas.....	xiii
Lista de abreviações.....	xv
Lista de abreviaturas de substâncias químicas e grupos químicos	xv
Lista de acrónimos de técnicas experimentais	xvi
Lista de símbolos	xvii
CAPÍTULO 1	1
1. Introdução	2
1.1. Monocamadas automontadas	4
1.1.1. Modificação da superfície com monocamadas automontadas	6
1.1.1.1. Sistemas de automontagem.....	6
1.1.1.2. Natureza da ligação das monocamadas automontadas	10
1.1.1.3. Disposição e estabilidade das camadas automontadas.....	12
1.1.2. Tipos de substratos	14
1.1.3. Formação de monocamadas automontadas	15
1.1.3.1. Preparação das monocamadas automontadas	15
1.1.3.2. Termodinâmica da formação dos defeitos das monocamadas automontadas.....	16
1.1.4. Funcionalização de monocamadas automontadas	18
1.1.4.1. Modificação do grupo terminal.....	18
1.1.4.1.1. Grupo terminal SH	18
1.1.4.1.2. Grupo terminal COOH.....	19
1.1.4.2. Modificação com moléculas	20
1.1.4.3. Deposição de polímeros condutores	23
1.2. Polímeros condutores	23
1.2.1. Breve história dos polímeros condutores.....	26
1.2.2. Polímero condutor polianilina	28

1.2.2.1. Condutividade da polianilina	28
1.2.2.2. Fatores que influenciam a condutividade da polianilina.....	30
1.2.2.3. Diferentes métodos de síntese da polianilina.....	31
1.2.2.3.1. Síntese química da polianilina	31
1.2.2.3.2. Síntese eletroquímica da polianilina	32
Referências	34
CAPÍTULO 2	44
2. Parte experimental	45
2.1. Reagentes e Material	45
2.1.1. Reagentes.....	45
2.1.2 Material.....	46
2.1.3. Instrumentação de uso geral	46
2.2. Estudos eletroquímicos	46
2.2.1. Instrumentação eletroquímica.....	46
2.2.2. Soluções.....	46
2.2.3. Célula eletroquímica.....	47
2.2.4. Eléttodos.....	47
2.2.4.1. Eléttodo de trabalho.....	48
2.2.4.1.1. Tratamento da superfície dos eléctodos de trabalho.....	48
2.2.4.2. Eléttodo de referência	49
2.2.4.3. Eléttodo auxiliar, contra- eléctodo ou eléctodo secundário.....	49
2.3. Técnicas eletroquímicas	50
2.3.1. Voltametria cíclica.....	50
2.3.2. Espetroscopia de impedância eletroquímica.....	51
2.3.3. Cronoamperometria	51
2.4. Metodologia experimental.....	52
2.4.1. Verificação do sistema eletroquímico	52
2.4.2. Formação das monocamadas automontadas sobre a superfície do eléctodo de trabalho....	53
2.4.3. Polimerização da PANI	54
2.4.3.1. Síntese eletroquímica da PANI.....	54
2.4.3.2. Síntese química da PANI.....	54
2.5. Caraterização do eléctodo.....	54
2.5.1. Estudos voltamétricos.....	55
2.5.2. Estudos de espectroscopia de Impedância eletroquímica.....	55

2.6. Caracterização do monómero anilina.....	55
2.6.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	55
Referências	57
CAPÍTULO 3	59
3. Resultados e discussão.....	60
3.1. Caracterização da superfície do substrato de grafite, C(gr), para deposição do polímero condutor polianilina.....	60
3.1.1. Comportamento eletroquímico do eletrodo.....	60
3.1.2. Modificação do substrato com os tióis MPS e 4-ATP.....	64
3.1.2.1. Estudo da voltametria cíclica do MPS	64
3.1.2.2. Estudo da voltametria cíclica do 4-ATP	65
3.1.3. Electropolimerização da polianilina	68
3.1.3.1. Síntese eletroquímica da PANI sobre a grafite	68
3.1.3.2. Síntese eletroquímica da PANI sobre o filme automontado.....	70
3.1.4. Voltametria cíclica dos eletrodos modificados C(gr)/PANI, C(gr)/MPS/PANI e C(gr)/4-ATP/PANI.....	73
3.1.4.1. Estudo do comportamento redox da PANI sobre a grafite e monocamada automontada a pH 1	73
3.1.4.1.1. Efeito do limite do potencial anódico	73
3.1.4.1.2. Reprodutibilidade do filme.....	78
3.1.4.1.3. Efeito da espessura do filme.....	82
3.1.4.2. Comparação do comportamento redox dos eletrodos de C(gr)/MPS/PANI e C(gr)/4-ATP/PANI a diferentes pHs.....	85
3.1.5. Voltametria dos eletrodos C(g)/4-ATP e C(gr)/MPS modificados quimicamente com polianilina	86
3.1.6. Caracterização dos filmes de PANI por UV-Visível.....	88
3.1.7. Comportamento voltamétrico dos eletrodos em solução de sulfato de ferro (II)	89
3.1.7.1. C(gr).....	89
3.1.7.2. C(gr) /PANI	90
3.1.7.3. Comparação do comportamento redox do ferro sobre os diferentes eletrodos.....	93
3.2. Deposição e comportamento redox do polímero condutor polianilina sobre carbono vítreo não modificado e modificado com monocamadas automontadas.....	95
3.2.1. Comportamento eletroquímico do substrato carbono vítreo	95
3.2.2. Tratamento da superfície do eletrodo	97

3.2.3. Modificação do substrato com os tióis MPS e 4-ATP.....	98
3.2.3.1. Estudo voltamétrico do MPS	98
3.2.3.2. Estudo voltamétrico do 4-ATP	99
3.2.4. Electropolimerização da PANI.....	101
3.2.4.1. Síntese eletroquímica da PANI sobre o carbono vítreo	101
3.2.4.2. Síntese eletroquímica da PANI sobre monocamadas automontadas	102
3.2.5. Voltametria cíclica dos elétrodos modificados C(cv)/PANI, C(cv)/MPS/PANI e C(cv)/4-ATP/PANI.....	103
3.2.5.1. Efeito da espessura do filme	103
3.2.5.2. Reprodutibilidade do filme	104
3.3. Comportamento eletroquímico da polianilina através da espectroscopia de impedância eletroquímica.....	108
3.3.1. Estudo por impedância eletroquímica de reações eletroquímicas em grafite e em carbono vítreo.....	108
3.3.1.1. C(gr).....	108
3.3.1.2. C(cv)	110
3.3.2. Comparação dos resultados obtidos em C(gr) e C(cv)	111
3.3.3. Verificação por impedância da influência da voltametria sobre polianilina depositada em grafite modificada e não modificada com monocamadas automontadas	112
3.2.4. Comparação dos elétrodos C(gr)/PANI, C(gr)/4-ATP/PANI e C(gr)/MPS/PANI.....	115
Referências	117
CAPÍTULO 4	121
4. Conclusões	122
4.1. Perspetivas futuras.....	123

Índice de esquemas

Esquema 1: Representação das diferentes formas da polianilina (Adaptado da referência 85).	29
Esquema 2: Representação esquemática da condutividade da polianilina (Adaptado da referência 81).	30
Esquema 3: Síntese química da polianilina (Adaptado da referência 94).	32
Esquema 4: Polimerização eletroquímica da polianilina (Adaptado da referência 94).	33
Esquema 5: Mecanismo da adsorção química do 4-ATP na superfície do carbono vítreo oxidado (Adaptado da referência 9).	68
Esquema 6: Conversões redox da PANI (Adaptado da referência 18).	74
Esquema 7: Conversão da benzoquinona a hidroquinona (Adaptado da referência 17).	74

Índice de figuras

Figura 1: Valores da condutividade de polímeros condutores em comparação com materiais comuns (Adaptado da referência 15).	3
Figura 2: Representação esquemática de um sistema automontado. ΔE_{hid} interação de forças de Van der Waals entre os hidrocarbonetos (Adaptado da referência 4).	5
Figura 3: Ilustração de alguns dos compostos mais utilizados em monocamadas automontadas (Adaptado da referência 4).	7
Figura 4: Representação da estrutura de super-rede $c(4 \times 2)$ ou também designado de $(2\sqrt{3} \times 3)$ de monocamadas de alcanotóis. X_t representa a direção da inclinação das cadeias de hidrocarbonetos (Adaptado da referência 4).	8
Figura 5: Representação de uma monocamada automontada ordenada (Adaptado da referência 18).	10
Figura 6: Representação de modelos estruturais de monocamadas automontadas (a) sem inclinação, b) com inclinação e (c) mal ordenadas (Adaptado da referência 18).	13
Figura 7: Estrutura da molécula de piridina (Adaptado da referência 48).	21

Figura 8: Representação esquemática de alguns compostos de enxofre contendo a piridina utilizados na produção de monocamadas automontadas com a molécula piridina como terminal (Adaptado da referência 48).	21
Figura 9: Representação da molécula 3-(4-piridina-4-fenil)-1-propanotiol, PyP ₃ (Adaptado da referência 50).	22
Figura 10: Estrutura de alguns polímeros condutores (Adaptado da referência 68).	24
Figura 11: Balão de três tubuladuras adaptado numa célula eletroquímica de três elétrodos.	47
Figura 12: Representação do eletrodo de trabalho, onde 1- fio de cobre, 2-tubo de vidro, 3-substrato e 4-resina epóxida tipo Araldite®.	48
Figura 13: Perfil triangular que relaciona o varrimento do potencial em função do tempo (Adaptado da referência 3).	50
Figura 14: Representação esquemática de um circuito elétrico equivalente a um processo eletroquímico que ocorre no eletrodo em solução. A-Elétrodo de trabalho, B-conexão sense, C-Contra- eletrodo e D- Elétrodo de referência (Adaptado das referências 3 e 5).	51
Figura 15: Representação do potencial (E) em função do tempo (s) característico da cronoamperometria (Adaptado da referência 6).	52
Figura 16: Comportamento voltamétrico da resistência de 10 KΩ aquando da aplicação de um potencial inicial de 0V e final de 1V, com uma velocidade de varrimento de 50mV/s.	53
Figura 17: Representação esquemática do sistema automontado de MPS (A) e 4-ATP (B) sobre o substrato de Carbono (grafite ou carbono vítreo) e a sua obtenção.	53
Figura 18: Representação do espectro de ¹ H RMN da anilina.	56
Figura 19: Representação do espectro de ¹³ C RMN da anilina.	56
Figura 20: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo de C(gr) em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20mV/s. Intervalo de varrimento do potencial -0,4 a 1,2V.	61
Figura 21: Cronoamperometria do eletrodo C(gr) em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio de (a) corrente vs tempo (b) corrente vs inverso da raiz quadrada do tempo (1/t ^{1/2}).	61
Figura 22: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo de C(gr) em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1 a várias velocidades de varrimento (20, 50 e 100 mV/s). Intervalo de varrimento do potencial -0,4 a 1,2V.	62
Figura 23: Comportamento voltamétrico redox dos eletrodos de C(gr) não modificado e modificado com MPS em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. Intervalo de varrimento do potencial -0,4 a 1,2V.	65

- Figura 24:** Comportamento voltamétrico redox do eletrodo de C(gr)/4-ATP em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. Intervalo de varrimento do potencial -0,4 a 1,2V.....65
- Figura 25:** Produto da oxidação eletroquímica do 4-ATP/SAM (Adaptado da referência 13).66
- Figura 26:** Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina com 5 ciclos sobre o eletrodo de C(gr) a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. Solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M e anilina 0,1M a pH 1. Intervalo de varrimento do potencial -0,4 a 0,9V. (a) E_v=0,8V, (b) E_v=0,85V e (c) E_v=0,9V.....69
- Figura 27:** Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina sobre o eletrodo de C(gr)/MPS a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. Solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M e anilina 0,1M a pH 1. (a), (b), (c) com E_v=0,8V e (d), (e), (f) com E_v=0,9V.71
- Figura 28:** Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina sobre o eletrodo de C(gr)/4-ATP a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. Solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M e anilina 0,1M a pH 1. (a), (b), (c) com E_v=0,8V e (d), (e), (f) com E_v=0,9V.....72
- Figura 29:** Comparação do comportamento voltamétrico redox dos eletrodos de C(gr) modificado com PANI em solução aquosa de 0,2M Na₂SO₄ a diferentes potenciais de viragem (0,8V, 0,85V e 0,9V) com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.73
- Figura 30:** Comportamento voltamétrico redox dos eletrodos (a) C(gr)/MPS/PANI (5 ciclos) e (b) C(gr)/4-ATP/PANI (5 ciclos) em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1 com diferente potencial de limite anódico a 20 mV/s como velocidade de varrimento.....76
- Figura 31:** Comparação do comportamento voltamétrico dos eletrodos de C(gr)/PANI e C(gr)/SAM/PANI em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1 com um potencial de viragem 0,8V e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.....77
- Figura 32:** Comparação do comportamento voltamétrico dos eletrodos de C(gr) modificado com PANI em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1 com diferentes potenciais de viragem e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) 0,8V, (b) 0,85V e (c) 0,9V.79
- Figura 33:** Comportamento voltamétrico redox do eletrodo C(gr)/MPS/PANI (5 ciclos) em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) E_v= 0,8V e (b) E_v= 0,9V.....81
- Figura 34:** Comportamento voltamétrico redox do eletrodo C(gr)/4-ATP/PANI (5 ciclos) em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) E_v= 0,8V e (b) E_v= 0,9V.81
- Figura 35:** Comportamento voltamétrico redox dos eletrodos (a) C(gr)/MPS/PANI e (b) C(gr)/4-ATP/PANI obtidos com diferente número de ciclos e com um potencial de viragem de 0,8V em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.....82

Figura 36: Imagens dos poros da grafite com diferentes escalas obtidas pela microscopia eletrônica de varrimento, SEM (Adaptado da referência 29).	83
Figura 37: Imagem de grafite com polianilina eletrodepositada com 60 ciclos sobre a sua superfície obtida através da microscopia eletrônica de varrimento, SEM (Adaptado da referencia 27).	84
Figura 38: Comparação do comportamento voltamétrico dos elétrodos (a) C(gr)/MPS/PANI e (b) C(gr)/4-ATP/PANI em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M com diferentes valores de pH. Velocidade de varrimento de 20 mV/s e um potencial de crescimento da PANI com 5 ciclos de E _v =0,8V.	86
Figura 39: Comportamento voltamétrico do eletrodo de C(gr)/4-ATP após 6 e 24 horas de polimerização química da anilina “ <i>in-situ</i> ” sobre a sua superfície.	87
Figura 40: Comportamento voltamétrico do eletrodo de C(gr)/MPS após 6 horas de polimerização química da anilina “ <i>in-situ</i> ” sobre a sua superfície.	88
Figura 41: Espectros de absorção obtidos após a polimerização química da anilina sobre uma placa de vidro por diferentes períodos de tempo.	88
Figura 42: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo C(gr) em solução aquosa de sulfato de ferro (II) com diferentes concentrações 10mM e 50mM a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.	90
Figura 43: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo C(gr)/PANI em solução aquosa de sulfato de ferro (II) comparado com a da PANI em sulfato de sódio a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.	91
Figura 44: Comparação do comportamento voltamétrico dos elétrodos de C(gr) modificado com PANI e SAM/PANI em solução aquosa de 50 mM de sulfato de ferro (II) a uma velocidade de varrimento de 20mV/s.	93
Figura 45: Comportamento voltamétrico dos elétrodos de C(gr) e C(gr)/PANI em diferentes soluções com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s e a sua soma.	94
Figura 46: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo de C(cv) em solução aquosa de 0,2M de Na ₂ SO ₄ a uma velocidade de varrimento de 20mV/s.	95
Figura 47: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo de C(cv) a várias velocidades de varrimento (20, 50 e 100 mV/s).	96
Figura 48: Cronoamperometria do eletrodo de C(cv) em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio (a) corrente vs tempo e (b) corrente vs o inverso da raiz quadrada do tempo (1/t ^{1/2}).	96
Figura 49: Tratamento da superfície do eletrodo C(cv) através da cronoamperometria. (a) E= 1,8V durante 600 segundos e (b) E= -1,0V durante 300 segundos.	97
Figura 50: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo de C(cv) em solução aquosa de 0,2M de Na ₂ SO ₄ após tratamento da superfície a diferentes velocidades de varrimento.	97

Figura 51: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos de C(cv)/MPS em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 100 mV/s.	99
Figura 52: Comportamento voltamétrico redox do elétrodo de C(cv)/4-ATP em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.	100
Figura 53: Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina sobre o elétrodo de C(cv) a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos.	101
Figura 54: Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina sobre o elétrodo de C(cv)/MPS a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos. ..	102
Figura 55: Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina sobre o elétrodo de C(cv)/4-ATP a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos.	102
Figura 56: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos C(cv)/PANI obtidos com diferente número de ciclos e com um potencial de viragem de 0,8V em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.....	103
Figura 57: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos (a) C(cv)/MPS/PANI e (b) C(cv)/4-ATP/PANI obtidos com diferente número de ciclos e com um potencial de viragem de 0,8V em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.	104
Figura 58: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos C(cv)/PANI (a)5 ciclos e (b) 25 ciclos em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1 com um potencial de viragem 0,8V e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.....	105
Figura 59: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos C(cv)/MPS/PANI (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1 com um potencial de viragem 0,8V e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.	106
Figura 60: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos C(cv)/4-ATP/PANI (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos em solução aquosa de 0,2M Na ₂ SO ₄ com um potencial de viragem 0,8V e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.....	106
Figura 61: Comparação do comportamento voltamétrico dos elétrodos de C(cv)/PANI e C(cv)/SAM/ PANI em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1 com um potencial de viragem 0,8V e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.....	107
Figura 62: Comparação do comportamento voltamétrico dos elétrodos de C(gr) antes e após a impedância em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio a uma velocidade de varrimento de 20mV/s.....	109
Figura 63: Representação de Nyquist do elétrodo C(gr) com um potencial de 0V em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio e solução aquosa de Na ₂ SO ₄ e 0,162V em solução aquosa de sulfato de ferro (II).....	109

Figura 64: Comparação do comportamento voltamétrico dos elétrodos de C(cv) antes e após a impedância em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio a uma velocidade de varrimento de 20mV/s.....	110
Figura 65: Representação de Nyquist do elétrodo de C(v) com um potencial de 0V em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio e solução aquosa de Na ₂ SO ₄ . As frequências foram variadas no sentido crescente, 100KHz para 10MHz.	111
Figura 66: Representação de Nyquist do elétrodos C(gr) e C(cv) em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio com um potencial de 0V. As frequências foram variadas no sentido crescente, 100KHz para 10MHz.	111
Figura 67: Representação de Nyquist do elétrodos C(gr) e C(cv) em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M com um potencial de 0V. As frequências foram variadas no sentido crescente, 100KHz para 10MHz.	112
Figura 68: Representação de Nyquist dos elétrodos (a) C(gr), (b) C(gr)/PANI, (c) C(gr)/MPS/PANI e (d) C(gr)/4-ATP/PANI em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1. As frequências foram variadas no sentido crescente, 100KHz para 10MHz.	113
Figura 69: Comparação da representação de Nyquist dos elétrodo (a) C(gr)/PANI, (b) C(gr)/MPS/PANI e (c) C(gr)/4-ATP/PANI em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M a pH 1 a diferentes potenciais. As frequências foram variadas no sentido crescente, 100KHz para 10MHz.	114
Figura 70: Representação de Nyquist dos elétrodos modificados C(gr)/PANI, C(gr)/4-ATP/PANI, e C(gr)/MPS/PANI do estudo do seu comportamento voltamétrico em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M com um potencial (a) -0,34V, (b) -0,019V e (c) 0,27V.	116

Índice de tabelas

Tabela 1: Caraterísticas dos polímeros conjugados [68].	26
Tabela 2: Comparação dos valores obtidos experimentalmente de ¹ H RMN e ¹³ C RMN referente à anilina com os da literatura descritos na literatura realizados com o mesmo solvente, o clorofórmio deuterado [12].	57
Tabela 3: Dados eletroquímicos para a voltametria do automontado 4-ATP sobre o C(gr).	66
Tabela 4: Concentração de moléculas de 4-ATP adsorvidas na superfície do carbono vítreo.	67
Tabela 5: Dados eletroquímicos para a voltametria do filme de PANI em solução aquosa de 0,2M Na ₂ SO ₄ sobre o elétrodo de C(gr) a diferentes potenciais anódicos.	75

Tabela 6: Cargas de oxidação do eletrodo de C(gr)/PANI a diferentes potenciais de limite anódico.	75
Tabela 7: Dados eletroquímicos para a voltametria do filme de PANI em solução aquosa de 0,2M Na ₂ SO ₄ sobre o eletrodo de C(gr) /SAM a diferentes potenciais anódicos.	77
Tabela 8: Cargas de oxidação dos eletrodos de C(gr)/PANI e C(gr)/SAM/PANI com 5 ciclos de crescimento.	78
Tabela 9: Dados eletroquímicos para a voltametria do filme de PANI em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,2M sobre diferentes substratos com 5 ciclos de crescimento a 0,8V.....	78
Tabela 10: Cargas de oxidação dos eletrodos de C(gr)/SAM /PANI com diferente número de ciclos.	84
Tabela 11: Espessura do filme de PANI com diferentes ciclos de crescimento.....	85
Tabela 12: Cargas de oxidação dos eletrodos de C(gr)/MPS/PANI e C(gr)/4-ATP/PANI com diferentes valores de pH.....	86
Tabela 13: Cargas de oxidação dos eletrodos de C(gr)/4-ATP/PANI com diferente tempo de polimerização da PANI.....	87
Tabela 14: Dados eletroquímicos da voltametria do C(gr) em soluções aquosas com diferentes concentrações.....	90
Tabela 15: Dados eletroquímicos da voltametria do sulfato de ferro sobre o C(gr)/PANI em diferentes soluções aquosas.	92
Tabela 16: Concentração de moléculas de 4-ATP adsorvidas na superfície da grafite.....	100

Lista de abreviações

LB	Langmuir-Blodgett
SAM	Monocamada automontada

Lista de abreviaturas de substâncias químicas e grupos químicos

4-ATP	4-Aminotiofenol
C(cv)	Carbono vítreo
C(gr)	Carbono na forma de grafite
CCl ₃	Grupo triclorometilo
CH ₃	Grupo metilo
CH ₂	Metileno
COOH	Grupo funcional ácido carboxílico
EB	Esmeraldina base
ECS	Eléctrodo de calomelanos saturado
ES	Esmeraldina
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potássio
KCl	Cloreto de potássio
MnO ₂	Dióxido de manganês
MPS	Sal de sódio, o ácido 3-mercapto-1-propanosulfónico
(-NH-)	Amina
(=NH-)	Imina
OH	Grupo funcional álcool
PANI	Polianilina
PE	Pernigranilina

PF	Polifenileno
PPi	Polipirrol
PT	Politiofeno
(PYS) ₂	4,40-ditiopiridina
(PyCH ₂ S) ₂	4,40 - (ditiometileno) dipiridina
(PyCH ₂ CH ₂ S) ₂	4,40 - (ditiodietileno) dipiridina
PySH	4-mercaptopiridina
SH	Tiol
(SH-(CH ₂) ₆ -OH)	Mercaptohexanol
(SH-(CH ₂) ₁₆ -OH)	Mercaptohexadecanol

Lista de acrónimos de técnicas experimentais

¹³ C RMN	Ressonância Magnética Nuclear de carbono
E-beam	Feixe de eletrões
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
¹ H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de protão
IV	Infravermelho
LEED	Difração de eletrões de baixa energia
PVD	Deposição física de vapor
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-litografia	Litografia por ultravioleta
UHV	Ultravácuo
UV-Visível	Ultravioleta- visível
Vc	Voltametria cíclica

Lista de símbolos

A	Área da superfície do eletrodo
c	Concentração
C_{dl}	Capacidade da dupla camada
D	Coefficiente de difusão
δ	Desvio químico
∂ domínio	Inter- domínio
ΔE_{act}	Energia de ativação da formação de defeitos
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
F	Constante de Faraday
ΔG_{SA}	Variação da energia livre de Gibbs da monocamada automontada
ΔG_{DF}	Variação da energia livre de Gibbs da formação de defeitos
ΔH_{SA}	Variação da entalpia da monocamada automontada
ΔH_{DF}	Variação da entalpia da formação de defeitos
ΔE_{hid}	Variação das forças de Van der Waals entre os hidrocarbonetos
∂ interna	Condutividade interna
∂ intra	Função intramolecular
∂ inter	Função intermolecular
I	Intensidade da corrente (A)
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
n	Número de elétrons
N	Número de defeitos
N_0	Matriz de frações de automontagem
R	Cadeia alquílica

R_p	Resistência de transferência de carga
R_s	Resistência ôhmica da solução com o eletrólito
ΔS_{SA}	Variação da entropia da monocamada automontada
ΔS_{DF}	Variação da entropia da formação de defeitos
σ	Condutividade $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
T	Temperatura
t	tempo
v	Velocidade de varrimento

CAPÍTULO 1

Introdução, Monocamadas Automontadas e Polímeros Condutores

1. Introdução

Em 1983, com a descoberta de Nuzzo e Allara [1,2] sobre a formação de filmes de dissulfetos de dialquilo em superfícies de ouro, o processo de monocamadas automontadas (SAM) contribuiu para o desenvolvimento de estruturas funcionais e integração de novos materiais à escala nanométrica. Este sistema de automontagem, fundamentado na adsorção química espontânea entre moléculas orgânicas e um substrato, permite a obtenção de estruturas altamente organizadas com uma diversidade de aplicações, entre as quais, uma melhor adesão de polímeros condutores, prevenção da corrosão, reconhecimento molecular e como sensor químico [3-10].

Desde então, as monocamadas automontadas têm sido extensamente estudadas, pois permitem definir a composição química e a estrutura de uma superfície sólida [10].

As monocamadas utilizadas na modificação de superfícies de materiais sólidos têm sido amplamente descritas na literatura, devido ao seu leque de vantagens, as quais incluem: a sua fácil preparação, elevada estabilidade ambiental e a possibilidade de imobilização de estruturas químicas, como polímeros condutores [3,10,11].

Os estudos sobre polímeros condutores tiveram início com a descoberta da condutividade do poliacetileno dopado, e continuaram com trabalhos com outros polímeros. Nos finais dos anos 70 fizeram-se os primeiros estudos eletroquímicos. Este feito avocou a atenção dos investigadores para o desenvolvimento de novos polímeros com propriedades condutoras [12].

Um dos mais importantes polímeros condutores, que tem suscitado interesse é a polianilina (PANI), essencialmente, pela sua fácil síntese, condutividade elétrica estável e pela sua capacidade reversível de alternar entre uma forma condutora positivamente carregada e uma forma neutra, particularmente isoladora [13-15]. Estas alterações redox não ocorrem num ponto específico do polímero mas sim deslocalizadas ao longo dos grupos do material condutor devido à conjugação do sistema π de eletrões [15].

Outros polímeros condutores como o polipirrol (PPI), o politiofeno (PT) e o polifenileno (PF) também apresentam valores de condutividade elevada, distinguindo-os dos comuns semicondutores. Pois, podem alternar entre o estado condutor e o isolante, variando a sua condutividade, como mostra a figura 1. No polímero como a PANI, a gama de condutibilidade pode variar entre $10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

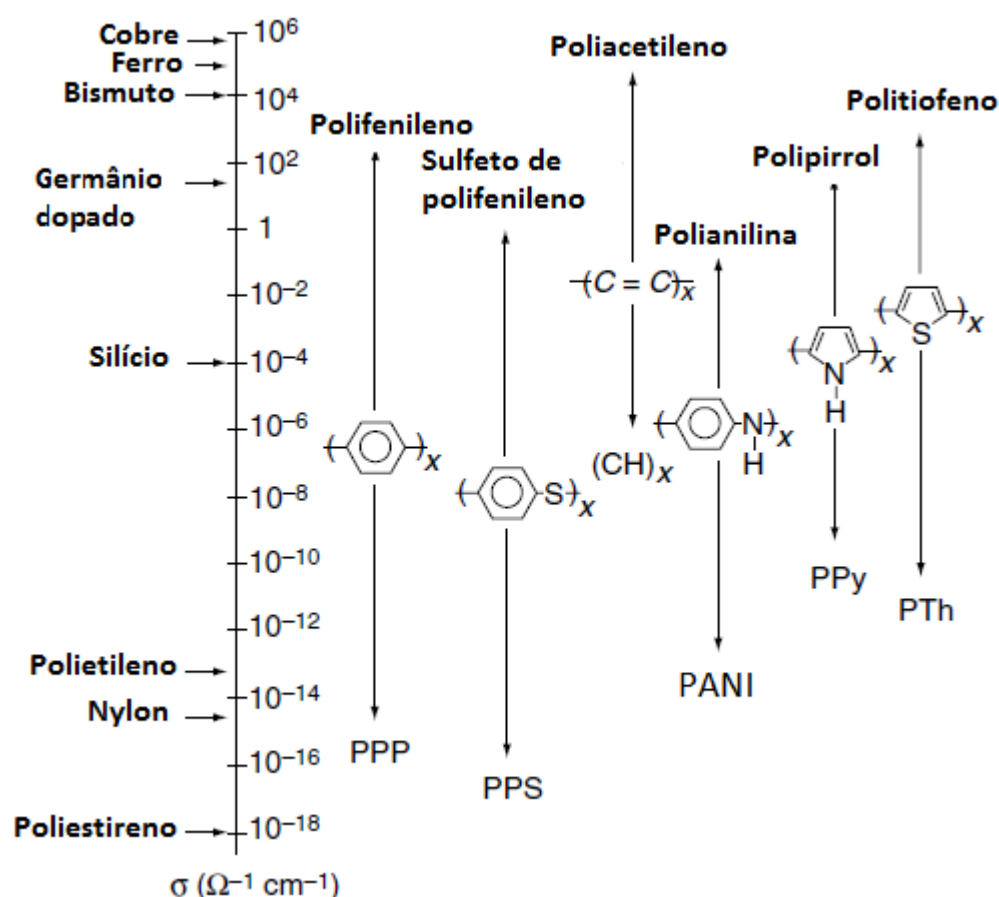


Figura 1: Valores da condutividade de polímeros condutores em comparação com materiais comuns (Adaptado da referência 15).

Estes polímeros condutores podem ser polymerizados, em laboratório, por via química e eletroquímica, na forma de filmes finos [15].

A síntese química é muito generalizada e faz-se na presença de um agente oxidante. Contudo, este método é menos favorável devido à formação de produtos na forma de pós e dispersões coloidais e, também por não ser possível controlar a reação de polimerização [16].

A eletropolimerização engloba a formação de um catião radical, a partir da eletrooxidação do monómero existente na solução. Posteriormente, ocorre um processo de dimerização, seguido de uma oxidação adicional e reações de acoplamento. Os aglomerados formados aderem à superfície do substrato, formando um filme através da aplicação de um valor de potencial. O comportamento dos filmes pode ser controlado por fatores como a concentração do monómero, a natureza do eletrólito, o potencial aplicado, a corrente e a duração da reação. No entanto, a reação redox que ocorre, depende fortemente da mobilidade de iões que acompanham o processo [15].

No presente trabalho, depositou-se, por via eletroquímica e química, o polímero condutor polianilina. Este foi depositado sobre dois substratos diferentes, nomeadamente, a grafite e o carbono

vítreo. Compararam-se os elétrodos não modificados e modificados com camadas automontadas do sal de sódio, o ácido 3-mercaptopropil-sulfônico (MPS) e o 4-aminotiofenol (4-ATP). Os elétrodos preparados serão, então, estudados como possíveis sensores para a determinação de compostos de interesse ambiental.

A eletroquímica dos diferentes elétrodos modificados com SAM/PANI foi comparada por meio das técnicas eletroquímicas, voltametria cíclica, pois fornece informação sobre os processos redox e a espectroscopia de impedância eletroquímica, na compreensão das reações ocorridas entre a superfície do eletrodo e a solução, como processos de difusão e transferência de carga. A investigação foi ainda complementada com outras técnicas, a cronoamperometria utilizada na determinação da área real dos elétrodos e no tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo e, a espectroscopia de ultravioleta- visível (UV-Visível), para determinar a absorvância do filme de PANI obtido quimicamente.

Nesse sentido, são desenvolvidos os temas de monocamadas automontadas e polímeros condutores, de modo a obter um melhor conhecimento das propriedades destes sistemas.

1.1. Monocamadas automontadas

Através do trabalho pioneiro de Langmuir [17,18], em 1917, baseado na formação de uma monocamada de moléculas de ácidos gordos produzidos na interface ar/água, que os filmes ultrafinos têm desempenhado um papel importante no estudo de monocamadas automontadas. Com a colaboração de Katherine Blodgett [19], Langmuir desenvolveu novos métodos para manipular as monocamadas, de modo, as poder transferir para um substrato. Quando esse processo foi concretizado, o método ficou conhecido como Langmuir-Blodgett (LB) e consiste na obtenção de moléculas ordenadas sobre um substrato sólido. Anos mais tarde, 1946, Zisman [18,20] e colaboradores avançaram no estudo de monocamadas automontadas, através da publicação dos resultados obtidos na formação das mesmas em superfícies metálicas. Compostos anfifílicos, incluindo ácidos carboxílicos de cadeia longa, podem ser utilizados na formação de monocamadas automontadas, com uma estrutura organizada a partir de uma solução. Seus estudos continuaram por mais 30 anos, onde observou que era possível modificar o grupo terminal da cadeia alquílica do sistema automontado [4,18,21,22].

As monocamadas automontadas podem ser definidas como um conjunto de moléculas altamente ordenadas, formadas pela adsorção espontânea entre moléculas orgânicas com cadeias alquílicas, na

superfície de um substrato a partir de soluções líquidas ou em fase gasosa. Obtendo-se uma estrutura hierárquica complexa, onde é envolvido um conjunto de energias [3,4,8,10,23,24], entre as quais, a força de Van der Waals, existente entre a cadeia alquílica dos hidrocarbonetos como elucidado na figura 2.

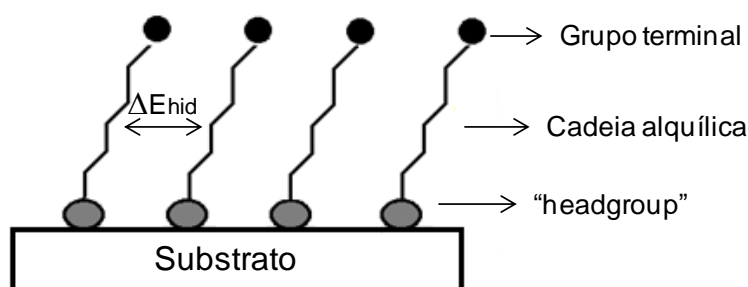


Figura 2: Representação esquemática de um sistema automontado. ΔE_{hid} interação de forças de Van der Waals entre os hidrocarbonetos (Adaptado da referência 4).

Na reação com o substrato é o grupo funcional da cadeia alquílica (R), que reage através de um ou mais átomos de enxofre, sendo denominado de “headgroup”. O grupo funcional situado no fim da cadeia alquílica é denominado de grupo terminal e, pode ser substituído por outros grupos ($-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$), tendo em conta a finalidade do sistema, dado que é este grupo que define as características da monocamada [1,25].

Vários trabalhos foram relatados desde então, até que em 1983 Nuzzo e Allara [4,18,26], descobriram que os compostos de dissulfuretos de dialquilo formavam, eficazmente, filmes em superfícies de ouro como os alcanotióis (que são constituídos por uma cadeia alquílica com um átomo de enxofre no final da mesma, que se liga ao substrato e um grupo terminal CH_3). Observaram que este tipo de monocamadas apresentavam características relevantes para a obtenção de filmes, facilmente, reproduzíveis e, moderadamente, estáveis. Como seja a forte ligação entre o ligando da cadeia alquílica e o substrato, elevada organização entre as moléculas e a inércia química do substrato comparativamente aos grupos funcionais não ligados ao mesmo. Estes estudos permitiram um progresso, no que diz respeito à compreensão a nível microscópico da estrutura e processos moleculares envolvidos na formação dos filmes e ao relançamento da pesquisa sobre as SAMs [4,18].

O interesse por estes materiais orgânicos advém, sobretudo, da possibilidade de ajustar as propriedades da superfície, através da alteração da estrutura molecular e funções, a sua fácil preparação, a utilização das monocamadas como alicerces de estruturas mais complexas e a diversidade de aplicações possíveis para estes sistemas. E, também, por apresentarem geralmente propriedades químicas, ópticas, elétricas e mecânicas com aplicações na área da engenharia [4].

As suas potenciais aplicações incluem prevenção da corrosão, adesão, sensores, lubrificação, díodos emissores de luz, catálise, superfícies orgânicas como substrato para a deposição de filmes, sistemas modelo para ancorar proteínas à superfície, deposição de estruturas metal-orgânicas, fabricação de nanofolhas orgânicas e a modificação lateral de superfícies orgânicas utilizando os métodos de feixe de elétrons (E-beam) e litografia por ultravioleta (UV-litografia), entre outras [25]. No entanto, o seu maior interesse assenta na sua aplicação às biomoléculas.

Os filmes finos orgânicos podem ser preparados de diferentes métodos, uma vez que existe um número infinito de compostos orgânicos e, conseqüentemente, uma variedade de propriedades moleculares. Os métodos atualmente mais utilizados são o de monocamadas automontadas e a eletropolimerização de polímeros condutores, pois apresentam uma grande diversidade de aplicações [3,4,8,10,23].

1.1.1. Modificação da superfície com monocamadas automontadas

1.1.1.1. Sistemas de automontagem

Os sistemas de automontagem são caracterizados de acordo com a interação, entre o grupo ligando da molécula e o substrato, através de um processo de adsorção química. A adesão das moléculas à superfície sólida é conseguida através da afinidade do grupo funcional do adsorvente, que apresenta especificidade com a superfície do substrato. A proximidade entre as moléculas adsorvidas no substrato envolve um conjunto de forças de interação, como as forças de Van der Waals, forças dispersivas ou de London e ligações de hidrogénio, que contribuem para a estrutura do sistema, no que diz respeito à sua compactação. Desde a descoberta das monocamadas automontadas, vários sistemas têm sido desenvolvidos de acordo com a sua finalidade [4, 24, 27, 28].

O sistema de automontagem descrito na literatura como o mais utilizado é o de compostos tióis (compostos organossulfurados que contêm um grupo SH, designado por grupo tiol ou grupo mercaptano ligado a um átomo de carbono) sobre o substrato de ouro (111), porque apresenta como características principais a sua fácil preparação, inércia relativa do substrato de ouro, uma energia mais baixa e pela sua remoção ser relativamente fácil, sendo por isso, preferida para o crescimento de filmes finos.

Os compostos tióis, frequentemente, usados na formação de SAMs classificam-se de acordo com o grupo terminal. Os alcanotióis correntes são *n*-alcanotiol; α,ω -alcanoditiol; ω -mercaptoalcanol;

ácido carboxílico ω -mercaptoalcano; oligofeniltiol; 1,1-dialquil-dissulfureto e alquiltriclorosilanos (figura 3). Os alcanos são considerados hidrocarbonetos saturados, com a fórmula geral de C_nH_{2n+2} , o mercapto são compostos organossulfurados, que contém um grupo SH ligado a um carbono e o prefixo oligo indica a existência de três ou mais grupos fenilo.

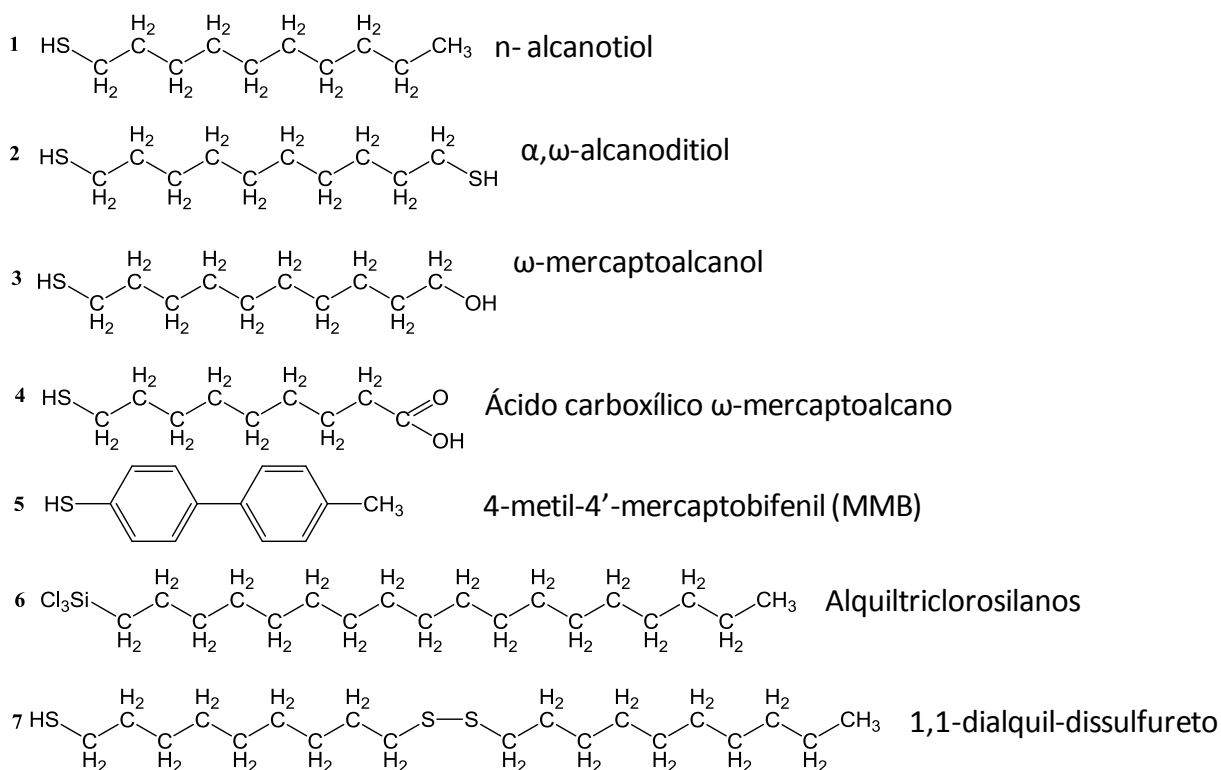


Figura 3: Ilustração de alguns dos compostos mais utilizados em monocamadas automontadas (Adaptado da referência 4).

Os alcanotióis são considerados o sistema mais simples entre os diferentes compostos tióis sobre o substrato de ouro, por serem totalmente saturados e apresentarem uma estrutura simples. Contudo, outros tipos de *n*-alcanotióis como sejam os hidrocarbonetos insaturados de tióis, entre outros têm sido estudados. Uma das mais pequenas alterações que um *n*-alcanotiol pode, provavelmente, sofrer é a inserção de uma olefina (hidrocarboneto alifático que apresenta uma ligação dupla e carbono-carbono ou mais) no final da cadeia. Foi verificado que a estrutura das monocamadas automontadas de alcanotióis, com diferentes comprimentos de cadeia, apresenta a mesma célula unitária que os alcanotióis correspondentes (ângulos de inclinação muito semelhantes da cadeia alquílica e uma estrutura hexagonal $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ com uma super-rede centralizada na posição $c(4 \times 2)$). A estrutura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ corresponde ao espaçamento entre molécula- molécula de 5 \AA e uma área por molécula de $21,6 \text{ \AA}^2$ (figura 4).

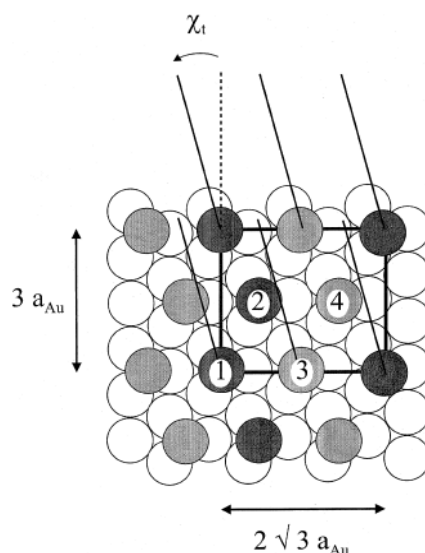


Figura 4: Representação da estrutura de super-rede $c(4 \times 2)$ ou também designado de $(2\sqrt{3} \times 3)$ de monocamadas de alcanotíóis. χ_1 representa a direção da inclinação das cadeias de hidrocarbonetos (Adaptado da referência 4).

Porém, a existência de uma impureza no substrato, mínima que seja, apresenta um grande impacto nas SAMs, podendo resultar numa estrutura totalmente diferente. Pois, a presença de impurezas pode proteger os grupos reativos da molécula adsorvente, levando a uma diminuição dos sítios de adsorção e, conseqüentemente, à formação de defeitos e irregularidades no sistema. A limpeza do substrato é assim um pré-requisito importante na formação de monocamadas automontadas, a fim de obter uma estrutura com elevada organização [4,24,28].

Por outro lado, a modificação do grupo terminal pode também influenciar o ângulo das moléculas, devido a limitações de natureza espacial entre as interações grupo terminal-grupo terminal.

Vários estudos foram efetuados com os compostos do grupo ω -mercaptoalcanol que apresentam um grupo hidroxilo (OH) no final da cadeia. Um deles foi o estudo de Nuzzo [4,7] e colaboradores que consistiu na determinação do ângulo do composto do mercaptohexadecanol ($\text{SH}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{OH}$). Os resultados obtidos indicaram a existência de uma inclinação de 28° em relação à superfície. Resultado este que encontrava-se de acordo com os resultados de Bertilsson e Liedberg [29]. Para moléculas com cadeias mais curtas, como o mercaptohexanol ($\text{SH}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$), Poirier *et al* [4,7] descobriram que a mesma apresentava uma estrutura com uma rede compatível a uma célula unitária oblíqua, idêntica aos alcanotíóis sobre o ouro (111), sugerindo que as moléculas encontram-se na vertical e com um ângulo de 74° . Este tipo de monocamadas automontadas é muito sensível à humidade, pois a adsorção de água altera o empacotamento cristalino das SAMs, através da

transformação do arranjo molecular oblíquo em outro, com características lineares e com regiões desordenadas.

Os alcanotióis com terminação em grupos carboxílicos (COOH) exibem uma estrutura desordenada e uma elevada densidade de “defeitos gauche” (as cadeias não estão alinhadas, existe uma distorção na mesma). A sua forte interação entre os grupos terminais COOH através de ligações de hidrogénio ocorrida já na fase de crescimento é, provavelmente, a razão pela qual não se formam filmes ordenados [4,7].

Um outro tipo de compostos são os sulfuretos de dialquilo ($C_6H_{10}S$) e os dissulfuretos de dialquilo ($C_6H_{10}S_2$), sendo este último, o primeiro sistema a ser estudado. A estrutura dos dissulfuretos de dialquilo é semelhante à dos alcanotióis correspondentes. Este facto foi corroborado por vários estudos, entre os quais, incluíram os ângulos de contato e a voltametria. Os sulfuretos de dialquilo apresentam uma estrutura muito pouco ordenada, provavelmente, devido à ausência de adsorção química com o substrato.

Nos oligofeniltióis, os anéis fenilo proporcionam interações mais fortes entre molécula-molécula e molécula-substrato. A sua cadeia é, em geral, mais rígida do que a dos alcanos, o que pode influenciar na formação da estrutura, na medida em que dificulta a alteração entre diferentes estruturas com a função de cobrir uma superfície. Os oligofenil baseados em tíois proporcionam superfícies modelo para estudos de hidrofiliidade.

Os alcanotióis fluorados, onde é efetuado uma substituição parcial ou completa de um hidrogénio por um flúor, tornando-se ligeiramente mais volumosos, podem afetar o espaço necessário da cadeia alquílica no automontado ou então acomodar-se através de uma redução do ângulo.

Os ditióis têm atraído grande interesse devido a estes funcionarem como uma âncora, pois podem ligar-se simultaneamente pelo ligando e pelo grupo terminal, possibilitando a ligação do adsorbato ao substrato formando heteroestruturas com aplicação em materiais com diferentes tipos de revestimento.

No geral, os alcanotióis com diferente grupo terminal podem formar um empacotamento denso, caso não seja estereoquimicamente proibido ou que a interação entre os grupos terminais provoque desvios.

Deste modo, o melhor sistema é aquele em que não ocorre desordem conformacional. Facto que pode ser conseguido através de moléculas rígidas, em que os seus grupos funcionais não apresentem liberdade conformacional, ficando presos à superfície do substrato. Os tíois aromáticos apresentam essa característica, embora também apresentem algumas dificuldades para a formação de SAMs, devido à sua fraca solubilidade aquando da existência de tíois com multi-anéis.

A possibilidade de manipulação das propriedades da superfície, através da variação do grupo terminal é assim uma das razões pelas quais as monocamadas automontadas têm sido extensamente estudadas [4,7,24,28].

1.1.1.2. Natureza da ligação das monocamadas automontadas

O processo de automontagem depende fortemente do substrato, da natureza da ligação e das forças intermoleculares existentes entre as moléculas do adsorbato [24].

A organização das monocamadas, assim como o seu empacotamento e orientação relativamente aos adsorbatos têm sido estudados, pois as forças que atuam, desempenham um papel relevante no estabelecimento das propriedades macroscópicas da monocamada.

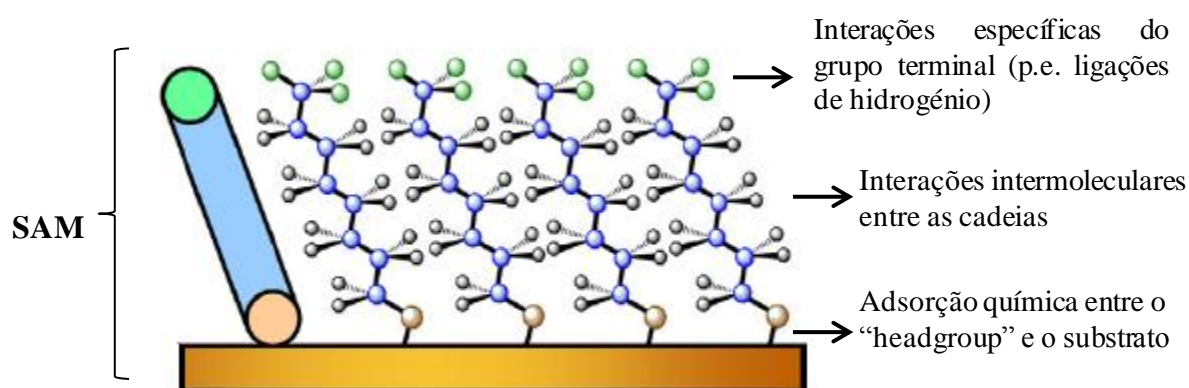


Figura 5: Representação de uma monocamada automontada ordenada (Adaptado da referência 18).

Quando o substrato é colocado em contato com o composto tiol apropriado forma-se uma monocamada automontada, em que a superfície fica coberta por uma monocamada de moléculas com elevado grau de organização (figura 5) [27].

Este processo ocorre devido á adsorção química espontânea entre a molécula orgânica e o substrato, enquanto que a orientação das moléculas resulta de forças intermoleculares como forças de Van der Waals, forças de London e ligações de hidrogénio [27]. Embora as forças de Van der Waals sejam comparativamente fracas, estas podem ter uma influência significativa na automontagem das moléculas [3].

As forças de Van der Waals são forças atrativas entre espécies neutras e podem ser de três tipos, dipolo- dipolo, dipolo-dipolo induzido e dipolo induzido-dipolo induzido. As forças dipolo- dipolo ocorrem entre moléculas apolares, não sendo nenhuma afetada em relação a outra. Por outro lado,

nas forças dipolo- dipolo induzido, quando se associam compostos constituídos por moléculas polares com compostos constituídos por moléculas apolares, a presença das moléculas polares, provoca o aparecimento de dipolos induzidos nas moléculas apolares, ou seja, o pólo positivo da molécula polar irá atrair a nuvem eletrônica da molécula apolar, deformando-a e, ao mesmo tempo, originando o aparecimento de um dipolo elétrico que por ter sido obtido pela presença de outro dipolo, designa-se de dipolo induzido. As forças dipolo induzido- dipolo induzido ocorrem entre moléculas polares. As moléculas polares têm extremidades com cargas parciais opostas. Desse modo, num conjunto destas moléculas, os dipolos individuais tendem a orientar-se para que, a carga parcial negativa de uma molécula, fique próxima da carga positiva de outra molécula.

Em 1930, London explica as forças de London com base na mecânica quântica, onde todas as moléculas, polares ou apolares são afetadas pelas forças intermoleculares, mais precisamente forças de London. Estas forças são assim designadas, porque foram estudadas e compreendidas pelo físico Fritz London. O mecanismo de atração envolvido pode ser explicado pela existência de dipolos instantâneos, em qualquer átomo ou molécula como consequência das deformações instantâneas e aleatórias das nuvens eletrônicas. Estes dipolos instantâneos vão influenciar as moléculas vizinhas, provocando o aparecimento de dipolos induzidos. E, conseqüentemente, as flutuações das nuvens eletrônicas das moléculas vão provocar assimetria na distribuição da carga elétrica das mesmas. O parâmetro molecular que determina a intensidade das forças de London é denominado de polarizabilidade e indica a facilidade com que a molécula se polariza, isto é, forma um dipolo sob a ação de um campo elétrico. Este parâmetro depende de vários fatores, sendo os mais relevantes, o número de elétrons pois influencia o tamanho da molécula e a sua forma. Assim, quanto maior for o número de elétrons de uma molécula, esta será mais deformável e apresentará maior polarizabilidade.

As ligações de hidrogénio consistem na ligação de hidrogénios a átomos de elementos eletronegativos e de tamanho pequeno, o que leva à ocorrência de uma polarização da ligação, provocando um intenso pólo positivo no hidrogénio, que o faz interagir com os pares de elétrons da molécula vizinha originando uma interação entre as moléculas [30].

A formação da estrutura é, assim, dirigida pelo equilíbrio entre as interações molécula-substrato e forças intermoleculares [31].

Porém, uma estrutura ordenada de moléculas, não é apenas governada por interações intermoleculares, mas também pela forte energia da adsorção química, sem a influência de fatores externos [18, 31, 32].

1.1.1.3. Disposição e estabilidade das camadas automontadas

A estabilidade de uma monocamada automontada encontra-se relacionada com os componentes estruturais do adsorbato (molécula que é adsorvida), como grupo através do qual ocorre a ligação com o substrato. O mesmo, estabiliza o adsorbato aquando da formação do filme e o grupo terminal que contacta com a parte exterior e proporciona um lugar para formar grupos funcionais à superfície (figura 6).

Apesar do sistema dominante na literatura, estar muito restringido aos tióis em substratos de ouro com simetria 111, foram utilizados outros “headgroups” (sulfuretos, dissulfuretos, metileno, etc) no desenvolvimento de monocamadas automontadas [18].

Camillone *et al* [18], em 1993, estudaram estruturas de monocamadas automontadas formadas em diferentes substratos de ouro (111, 110 e 100) e concluíram que as estruturas formadas por $C_{22}H_{45}SH$ (docosanol) se adaptaram ao substrato, indicando que o empacotamento do adsorbato difere para cada superfície. Estas variações podem, assim, influenciar a estabilidade da SAM, principalmente, nos limites do domínio, que consiste no desfasamento ou falta de moléculas e os sítios com defeito ocorridos durante a formação da mesma. Os sítios com defeito podem ser regiões onde as moléculas apresentam uma desordem ou a falta de moléculas no sistema. Os domínios são formados por um arranjo ordenado de moléculas de alcanotiol com um mesmo empacotamento. A existência de vários domínios é devido ao facto de, a distância entre os centros de nucleação ser menor, do que o tamanho da superfície. Assim, vários domínios crescem e coalescem formando uma rede de domínios. Estes domínios são separados por uma região defeituosa com dimensões de escala molecular [18,33].

Para explicar o papel do metileno (CH_2) na formação de uma monocamada bem organizada, Porter *et al* [18] compararam alcanotióis normais com uma cadeia curta de C_2H_5SH (etanotiol) e uma cadeia longa de $C_{22}H_{45}SH$. Verificaram assim que os tióis de cadeia longa formaram uma monocamada compacta, em que as cadeias alquilo foram totalmente distendidas e inclinadas da superfície, com um ângulo de $20-30^\circ$. Para cadeias mais curtas, os filmes apresentaram uma maior desordem e uma compactação reduzida.

A diferente organização e inclinação do adsorbato deve-se assim à ligação do “headgroup ao substrato e do tamanho do grupo terminal (figura 6) [18,33,34].

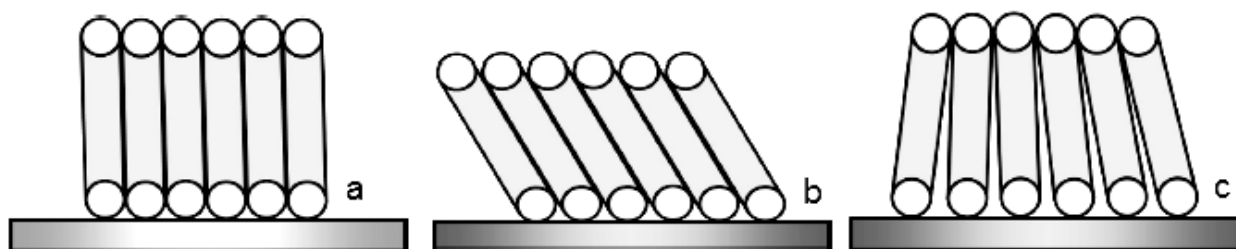


Figura 6: Representação de modelos estruturais de monocamadas automontadas (a) sem inclinação, b) com inclinação e (c) mal ordenadas (Adaptado da referência 18).

Em 1990, Nuzzo *et al* [18] estudaram um conjunto de SAMs com diferentes tipos de grupos funcionais, onde verificaram que estes grupos ficavam expostos na interface do filme. Este aspeto contribui para a manipulação de superfícies formadas a partir de uma matriz interfacial de grupos terminais do adsorbato. Contudo, a exposição individual dos mesmos, pode contribuir para uma diminuição da estabilidade da monocamada. Como o grupo terminal não se encontra ligado a uma superfície, o seu tamanho e reatividade pode diminuir as forças atrativas intercadeias do “headgroup”, neste caso do metileno, empurrando as cadeias alquilo [18,34].

Bensebaa *et al* [18] determinou os principais fatores que influenciam a estabilidade e a estrutura das monocamadas automontadas em superfícies planas, sendo eles, a qualidade do substrato, o tempo de formação da monocamada, a deposição do solvente, a concentração do tiol e a temperatura do sistema. O seu estudo baseou-se na investigação do comportamento da temperatura nos *n*-alcanotióis adsorvidos em substratos de ouro, utilizando a espectroscopia de adsorção- reflexão do infravermelho (RAIRS) para detetar alterações na superfície. Verificaram que quando a temperatura aumenta, são observados dois tipos diferentes de desordem: a ausência de inclinação da cadeia alquílica e o aparecimento de defeitos gauche conformacionais perto da superfície, sendo a maior parte destes efeitos reversíveis [35].

Ainda que os parâmetros fundamentais envolvidos no desenvolvimento de uma monocamada de alcanotióis bem ordenada, tenha sido estudada para maximizar a utilização destes filmes em diversas aplicações, é “necessário compreender as complicações envolvidas” desta tecnologia em superfícies não uniformes [18].

1.1.2. Tipos de substratos

A superfície onde se forma o filme automontado é designada por substrato. Os substratos podem apresentar uma variedade de estruturas, desde superfícies planas (suportes de vidro, silicone, mica ou plástico para filmes finos de metais como ouro, cobre, prata, paládio, níquel, platina; folhas metálicas e cristais individuais) e nanoestruturas altamente curvadas (colóides, nanocristais e nanobastões) e diferir quanto à sua composição química. Os substratos planos são largamente utilizados na caracterização da estrutura e propriedades das SAMs, pois são fáceis de preparar e apresentam compatibilidade com um conjunto de técnicas (espectroscopia de massa, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, difração de raios-X, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica, elipsometria óptica, ressonância de plasma de superfície, entre outras) que permitem analisar a sua superfície.

No entanto, os critérios de seleção de um substrato e do seu método de preparação dependem da aplicação, em que a monocamada automontada vai ser utilizada. Por outro lado, a escolha de um substrato a ser usado como eletrodo, vai depender da gama do potencial do mesmo, num determinado solvente, da qualidade e da pureza do material. Nesse sentido, os substratos usuais são os metais, o carbono, semicondutores, sais orgânicos condutores e o mercúrio, sendo este último, durante muitos anos, o material mais utilizado nos laboratórios para estudos de processos de redução [25].

O carbono tem uma atividade de superfície elevada, por isso a sua suscetibilidade ao envenenamento com compostos orgânicos. O mesmo pode formar à sua superfície, ligações com hidrogénio, grupos carboxílicos e hidroxilos e, por vezes, quinonas. A sua superfície pode ser modificada por grupos funcionais para a obtenção de novas propriedades. Diversos tipos de carbono podem ser utilizados como eletrodos, sendo os mesmos, o carbono vítreo, fibras de carbono, negro de fumo, várias formas de grafite e pasta de carbono, que consiste em partículas de grafite incorporadas numa matriz inerte. Presumivelmente, o carbono vítreo é o mais utilizado, pois é isotrópico, isto é, apresenta uma estrutura uniforme (as mesmas propriedades físicas) independentemente da direção considerada.

Os metais como a platina, o ouro e a prata são, frequentemente, utilizados como eletrodos redox no estudo da transferência cinética de eletrões, na elucidação do seu mecanismo e na determinação de parâmetros termodinâmicos. Algumas das vantagens dos eletrodos metálicos assentam na sua elevada condutividade, resultante de uma baixa corrente de fundo, fácil construção e polimento. As suas superfícies podem ser modificadas por eletrodeposição, através de técnicas eletroquímicas ou por via química.

Outros tipos de substratos são os semicondutores como óxidos de metais e os sais orgânicos condutores. Estes últimos são de maior interesse, pois permitem a imobilização de compostos orgânicos como enzimas, devido à sua compatibilidade com estas macromoléculas [36].

1.1.3. Formação de monocamadas automontadas

1.1.3.1. Preparação das monocamadas automontadas

O processo de automontagem permite a produção de superfícies orgânicas, de camadas ultrafinas em diferentes substratos. A preparação das SAMs é efetuada através da imersão do substrato na solução correspondente, em geral, com concentrações na gama dos milimolar, durante um determinado período de tempo [4,23].

Na maioria dos casos, o etanol é usado como solvente, mas dependendo da solubilidade do organotiol podem ser usados outros, como a acetona, a água, o diclorometano, etc [23].

Comparando este método com o de Langmuir-Blodgett (L-B), desenvolvido há noventa anos atrás, e que consiste na transferência de camadas ultrafinas orgânicas a partir de superfícies de água para substratos sólidos, as SAMs apresentam uma fácil preparação, para além das moléculas correspondentes serem ligadas mais fortemente ao substrato. Por outro lado, os filmes L-B possuem a desvantagem de serem suscetíveis a contaminações. Para minimizar este fator, a preparação dos filmes era realizada em materiais extremamente limpos, para que os resultados fossem reproduzíveis.

Ainda que a maioria das monocamadas automontadas sejam preparadas a partir de soluções, existem outros métodos para formar monocamadas ultrafinas orgânicas.

A deposição por fase gasosa sob condições de ultravácuo, pode ser utilizada na formação de SAMs se a pressão de vapor dos respetivos organotióis for, suficientemente, elevada. Desse modo, a sua preparação não é efetuada por imersão do substrato em uma solução, mas pela exposição, do mesmo, aos vapores correspondentes. O tempo de exposição depende do composto organotiol a ser usado [23].

As monocamadas resultantes são, praticamente, indistinguíveis das preparadas em solução. Este método permite um controlo na produção do filme e na caracterização por meio de métodos de análise de superfície, como espectroscopia de infravermelho, difração de eletrões de baixa energia (LEED) e espectroscopia de foteletrões excitados por raios-X, entre outras. Contudo, este processo é mais dispendioso que o da solução [4,23].

1.1.3.2. Termodinâmica da formação dos defeitos das monocamadas automontadas

A formação de estruturas altamente ordenadas em escala nanométrica, a partir de monocamadas automontadas envolve um conjunto de processos espontâneos, onde as moléculas organizam-se em arranjos regulares, para obter um valor mínimo de energia livre através da minimização de forças repulsivas e da maximização de forças atrativas. Na maioria dos casos, o arranjo das moléculas é controlado pela entalpia, podendo em algumas situações produzir arranjos ordenados. A organização destas estruturas é, desse modo, produzida por um processo termodinâmico e proveniente de menor energia livre, que pode ser resultado de forças intermoleculares fracas quer no processo de automontagem ou de organização do filme automontado.

A ocorrência de defeitos termodinâmicos pode ocorrer, intrínseca e extrinsecamente, nas monocamadas automontadas. Os defeitos intrínsecos (defeitos de equilíbrio) são definidos por um sistema de entropia e da energia livre de formação de defeitos. Os extrínsecos (defeitos de não equilíbrio) podem surgir devido a irregularidades na estrutura, contaminação, efeito do substrato, entre outros.

A termodinâmica do processo de automontagem tem por base a equação da energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_{SA} = \Delta H_{SA} - T\Delta S_{SA} \quad (\text{Equação 1})$$

pois na maioria dos casos, a força motriz termodinâmica associada á automontagem é proporcionada por fracas interações intermoleculares, sendo, no geral, da mesma ordem de grandeza que a entropia. O processo de automontagem é espontâneo se ΔG_{SA} é negativo. O mesmo depende de ΔH_{SA} que representa a variação da entalpia do processo, sendo determinada pela energia potencial e forças intermoleculares, entre as entidades da SAM e por ΔS_{SA} que indica a variação da entropia associada com a formação de um arranjo ordenado. Visto que a organização é, geralmente, acompanhada por uma diminuição da entropia, o termo entalpia deve ser negativo e maior que a entropia para a automontagem ser espontânea. Desse modo, pela equação, a automontagem irá tornar-se progressivamente menos provável, assim como $T\Delta S_{SA}$ se aproxima de ΔH_{SA} e que o processo não será espontâneo acima de uma temperatura crítica [37].

A estrutura de uma monocamada automontada apresenta uma concentração razoável de defeitos, como demonstra a equação de Gibbs. Nesse sentido, para qualquer sistema adquirir a configuração de uma energia livre mínima, deve haver energia térmica suficiente que permita o transporte de

massa das porções do sistema de automontagem. Deste modo, a obtenção de defeitos nas áreas macroscópicas é improvável. No entanto é provável existir irregularidades e defeitos.

A origem destes defeitos são múltiplas, mas cada defeito implica com um gasto energético, pois rompe o arranjo das moléculas que proporcionam um mínimo de energia livre dentro do filme.

A concentração de defeitos definida termodinamicamente, provém de um equilíbrio entre a entropia configuracional (é o número de formas de organizar as moléculas, enquanto mantém as propriedades características do sistema como a energia) e o custo de energia associado ao defeito. A termodinâmica dos defeitos em sistemas equilibrados é bem compreendida, sendo necessário distinguir a energia livre, que define o processo de automontagem, da energia livre de formação dos defeitos.

A energia livre correspondente à formação de um defeito é dada pela seguinte equação:

$$\Delta G_{DF} = \Delta H_{DF} - T\Delta S_{DF} \quad (\text{Equação 2})$$

A entalpia representa o gasto de energia associado ao rompimento padrão, isto é, o arranjo molecular e pode ser considerada como uma região, onde não ocorre um arranjo ideal, pois não há redução do valor da entalpia [37].

A entalpia da formação de defeitos encontra-se, parcialmente, relacionada com a diferença de entalpia entre dois arranjos estruturais e pode ser menor que as forças intermoleculares existentes entre as moléculas. Assim, se a diferença de dois arranjos estruturais for pequena, uma concentração de defeitos pode ocorrer comparativamente com um arranjo, onde a diferença de entalpia é maior.

A energia de entalpia gasta na criação de um defeito, não é apenas determinada pelas diferenças no arranjo estrutural, mas também pela energia da deformação, devido às forças de atração e compressão associadas com a inserção do defeito, assim como efeitos interfaciais resultantes de interações intermoleculares nas zonas em torno do defeito.

A variação da entropia representa a alteração entre o arranjo estrutural perfeito e o com defeito. Assim, a entropia configuracional aumenta na presença de defeitos pontuais e, conseqüentemente, a energia livre do sistema diminui.

Se a energia livre de Gibbs for negativa, existirá uma quantidade finita de defeitos no sistema, dados por:

$$N/N_0 = \exp(-\Delta E_{act}/RT) \quad (\text{Equação 3})$$

ΔE_{act} é a energia de ativação da formação de defeitos e representa a diferença de energia entre o estado inicial completamente organizado e um estado de transição para a estrutura com defeitos. N é o número de defeitos de uma matriz de frações de automontagem (N_0).

Na formação de defeitos a uma baixa concentração, a entropia é conduzida até uma concentração crítica de defeitos que permite a ativação da energia para compensar a entropia. O mínimo de energia livre, pode ser indicador de uma quantidade de defeitos de equilíbrio. Assim, elevados valores de ativação de energia e baixa temperatura, fazem com que a força motriz termodinâmica não leve à formação de defeitos.

Por outro lado, os defeitos de não equilíbrio resultam de erros padrão, como defeitos na superfície, impurezas, entre outros e podem ser eliminados através do fornecimento de energia térmica que permite obter as configurações ideais. Contudo, a distinção entre defeitos de equilíbrio e de não equilíbrio pode não ser evidente [37].

1.1.4. Funcionalização de monocamadas automontadas

As monocamadas automontadas podem ser funcionalizadas através da modificação do grupo terminal das mesmas. Dependendo da finalidade das SAMs podem ser utilizados diferentes grupos, entre os quais grupos enxofre (SH), carboxílicos (COOH), moléculas como a piridina e polímeros condutores. Estes grupos encontram-se descritos na secção seguinte.

1.1.4.1. Modificação do grupo terminal

1.1.4.1.1. Grupo terminal SH

O enxofre (SH), como grupo terminal em superfícies orgânicas, permite estabelecer uma ligação covalente com nanopartículas metálicas. Este grupo terminal é reativo a muitos metais de transição, incluindo os metais nobres como o paládio, em que a disponibilidade dos grupos SH torna possível a ligação com nanopartículas metálicas, proporcionando uma diversidade de aplicações [7].

A dificuldade na formação de tais superfícies, implica a utilização de organoditióis em que ambas as extremidades da cadeia orgânica possuam um grupo de SH. No entanto, trabalhos anteriores revelam que apesar de ser uma simples abordagem a mesma é susceptível a falhas [38].

Assim, a imersão de um substrato de ouro numa solução de alcanoditióis leva à formação de monocamadas desordenadas e mal definidas com um pequeno número de grupos de enxofre livres presentes na sua superfície [7].

Os grupos ditióis podem ligar-se por condensação a duas unidades de SH, obtendo-se grupos -S-S-(dissulfureto) e, para evitar esta reação de acoplamento são necessárias técnicas especiais [7,39].

Nos monotióis também é possível ter este resultado, embora não ocorra nenhuma efeito na formação da monocamada a partir de um tiol HS-R-X, pois são quase indistinguíveis do dissulfureto correspondente X-R-S-S-R-X.

Um exemplo importante da utilização de partículas de metal covalentemente ligadas a superfícies orgânicas é a produção de elétrodos em dispositivos eletrônicos, onde os materiais orgânicos são usados como um semiconductor ativo [40].

Dados experimentais indicam que vários fatores dificultam a formação de uma monocamada automontada altamente ordenada tendo na sua superfície grupos terminais SH.

Um desses fatores é a presença de oxigênio em quantidades vestigiais que impedem o acoplamento redutivo das moléculas de alcanoditiol para formar cadeias de dissulfureto. A segunda dificuldade é que ambas as extremidades do alcanoditiol podem se ligar à superfície, formando “loops” que afetam a qualidade estrutural da monocamada. O mesmo pode ocorrer com os monoalcanotióis, mas neste caso, formando dialcanodissulfatos, que podem ligar-se à superfície originando um elevado grau de desordem na estrutura da monocamada.

Vários trabalhos foram depois desenvolvidos com outros organotióis, como os terfenilo ditióis, bifenilditióis e oligofenilditióis, de modo a encontrar o composto que permita obter superfícies com grupos terminais de enxofre bem definidas.

Nos ditióis terfenilo, a formação de “loops” é evitada, pois a estrutura do mesmo é menos flexível. Embora, ainda ocorra acoplamento redutivo, que pode ser diminuído com isenção de oxigênio [41].

As SAMs resultantes de bifenilditióis, ainda apresentam um grau elevado de desordem, contrariamente aos oligofenilditióis onde é possível obter superfícies bem definidas utilizando grupos SH como terminais. Porém, este tipo de organotiol, não parece ser muito adequado para a formação de superfícies com terminais tiol, o que pode ser melhorado com o aumento do comprimento da cadeia do oligofenil [7, 42].

1.1.4.1.2. Grupo terminal COOH

As monocamadas automontadas podem apresentar diferentes funcionalidades dependendo do substrato, ligando e grupo terminal do composto. Com base na escolha de uma superfície orgânica, uma função é selecionada exibindo as propriedades pretendidas. Um composto organotiol é assim

preparado com a função determinada, sendo a mesma ligada a um grupo SH com uma unidade de acoplamento R adequada. A superfície pretendida é obtida por imersão do substrato de ouro numa solução do organitol.

Apesar de, na maioria dos casos, este sistema funcionar bem, podem surgir problemas e por isso ser necessária a caracterização analítica da superfície da SAM. Um exemplo desses problemas é a formação de uma superfície orgânica com elevado número de grupos funcionais COOH, desse modo, foram utilizados alcanotióis funcionalizados com a função COOH e $R=(CH_2)_n$.

A análise espectroscópica de infravermelho (IR) efetuada nessas SAMs demonstrou a existência de um elevado grau de desordem em vez de, como esperado, uma organização bem definida. Foram realizados outros estudos para entender a causa deste comportamento. Estes estudos demonstraram que a causa por tal anomalia se devia à elevada flexibilidade das cadeias alquilo. Como as cadeias alquilo (R) são bastante flexíveis, estas eram distorcidas por ação das ligações de hidrogénio entre os grupos terminais COOH, ligando as moléculas vizinhas dentro da monocamada. Um outro problema identificado foi a presença de carboxilatos (forma desprotonada do ácido carboxílico) em todos os filmes produzidos [7,43].

Para resolver o problema da desordem das monocamadas e, produzir uma superfície com elevado número de grupos COOH, foi utilizada uma nova classe de organotióis. Em vez da cadeia alquilo, foi utilizada uma cadeia curta de oligofenil, mais estável. Este organotiol impediu a distorção da cadeia terfenilo por ser, substancialmente, mais estável, formando filmes altamente ordenados com grupos terminais COOH na sua superfície, HS-R-X, onde $R=C_6H_4$ e $X=COOH$ [7,43, 44].

1.1.4.2. Modificação com moléculas

As superfícies orgânicas podem ser preparadas por tióis ω -funcionalizados através da introdução de moléculas na extremidade do composto, exibindo propriedades que diferem das que apresentam um grupo funcional específico ligado no fim do organotiol [7].

Moléculas como a quinona ($C_6H_4O_2$), diacetileno (C_4H_2), pireno ($C_{16}H_{10}$), azobenzeno ($C_{12}H_{10}N_2$) e piridina (C_5H_5N) são utilizadas na modificação de monocamadas automontadas como grupo terminal [45].

A piridina como molécula terminal é de especial interesse, pois permite a ligação de outras espécies químicas na superfície através de ligações não covalentes. Um exemplo de aplicação deste

sistema é a fixação de íons paládio (Pd). Estes íons podem ser reduzidos a paládio metálico na sua superfície, formando pequenos aglomerados sem qualquer ligação com o substrato metálico [46, 47].

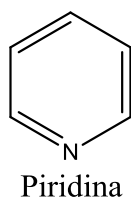


Figura 7: Estrutura da molécula de piridina (Adaptado da referência 48).

Uma das moléculas utilizadas na preparação de uma monocamada automontada foi a 4-mercaptopiridina (PySH). Embora a sua manipulação tenha sido muitíssimo problemática, os melhores resultados foram obtidos aquando da imersão do eléctrodo de ouro com simetria (111), numa solução etanólica contendo 2mM PySH durante 5 minutos. Além disso, o facto de ainda não ter sido conseguida uma imagem das monocamadas desta molécula pelo microscópio de varredura por tunelamento (STM), indica a existência de problemas com a utilização da piridina como molécula terminal. Esta técnica permite visualizar os átomos e as moléculas existentes na superfície de um sólido [7, 46, 48].

Um estudo recente, através da caracterização espectroscopia de infravermelho, estudou monocamadas automontadas preparadas a partir de uma série homologa de três diferentes piridinas funcionalizadas com dissulfuretos, 4,4'-ditiopiridina (PYS)₂, 4,4' - (ditiodimetileno) dipiridina (PyCH₂S)₂ e 4,4' - (ditiodietileno) dipiridina (PyCH₂CH₂S)₂ [48].

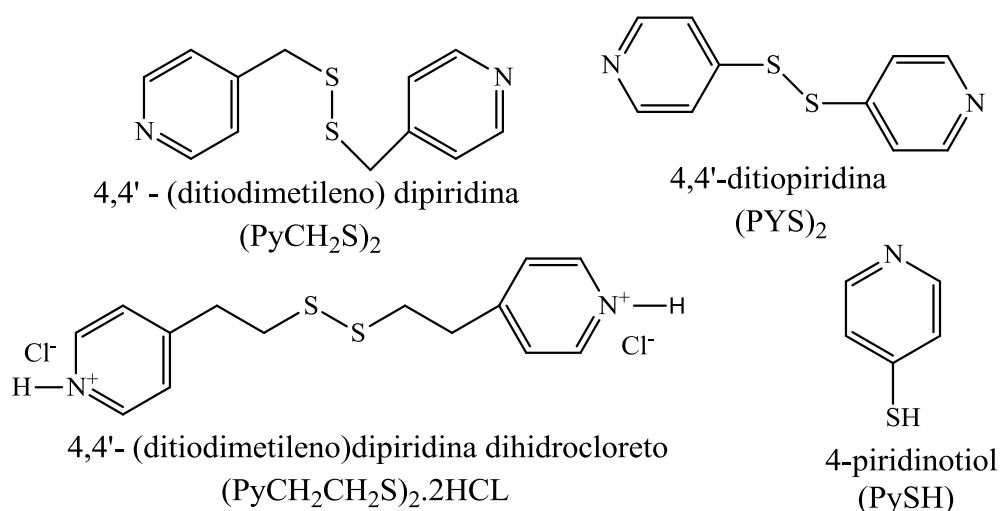


Figura 8: Representação esquemática de alguns compostos de enxofre contendo a piridina utilizados na produção de monocamadas automontadas com a molécula piridina como terminal (Adaptado da referência 48).

Para comparar as diferentes superfícies das monocamadas, foram efetuados espectros de infravermelho (IV) verificando-se que as propriedades das diferentes superfícies de piridina eram diferentes. O aparecimento de novas bandas no IV, devido ao facto de os tiolatos de piridina apresentarem dois ou nenhum grupo metilo entre o anel piridina e os átomos de enxofre, indica que após a formação da SAM, a espécie PYS era parcialmente protonada. Tal não sucede com a espécie $\text{PyCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ que foi desprotonada enquanto o reagente utilizado na formação da SAM, o 4,4'-(ditiodimetileno) dipiridina dihidroclorato, $(\text{PyCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{HCl}$, foi totalmente protonado. Apenas no caso do 4,4' - (ditiodietileno) dipiridina, foram observadas as bandas esperadas: 1400, 1410 e 1597 cm^{-1} . Estes dados indicam que a monocamada automontada possui uma elevada organização com um ângulo de inclinação relativamente pequeno [7,49].

No entanto, os autores deste estudo enfatizaram a necessidade de uma caracterização meticulosa de superfícies formadas a partir de tióis ω -funcionalizados, pois as dificuldades que surgem na preparação das mesmas podem levar à presença de superfícies orgânicas que diferem da esperada.

A melhor forma de usar uma molécula de piridina como grupo terminal na formação de SAMs é preparar a monocamada com uma piridina com base num organotiol com um grupo metileno adicional para ser inserido entre o anel de piridina e o grupo de ligação do tiol [50].

Um exemplo disso é um trabalho recente que utilizou um espaçador fenil entre o grupo SH e a piridina (figura 9). A utilização da molécula piridina como grupo terminal de uma monocamada automontada tem despertado interesse para a deposição de metais [7].

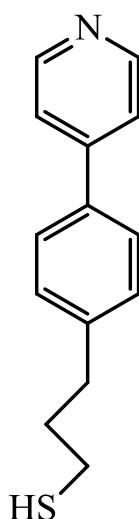


Figura 9: Representação da molécula 3-(4-piridina-4-fenil)-1-propanotiol, PyP_3 (Adaptado da referência 50).

1.1.4.3. Deposição de polímeros condutores

As monocamadas automontadas apresentam algumas limitações que impedem um conjunto de aplicações. Tais limitações como sejam a elevada porosidade e fraca adesão, podem ser superadas com recurso à deposição de polímeros condutores na sua superfície [51].

Os polímeros condutores constituem uma classe importante de condutores orgânicos. A polianilina é dos polímeros condutores mais promissores pertencentes a esta família devido à sua estável condutividade elétrica e à facilidade de obtenção [52].

A deposição de polímeros condutores descrito por Decher [53], contribuiu para o processamento destes materiais. O método de automontagem de camada-a-camada (layer-by-layer self-assembly) desenvolvido pelo mesmo permite a deposição sequencial de componentes funcionais em camadas com cargas opostas de polielectrólitos. Mais tarde, Rubner e colaboradores [1,52-56] produziram filmes de polianilina baseado em ligações por pontes de hidrogénio, pois verificaram que a PANI na forma desprotonada podia ser adsorvida sobre si própria através destas ligações, obtendo filmes com uma elevada condutividade comparativamente a outros métodos após a sua dopagem.

A polimerização eletroquímica é outro método que permite depositar polímeros condutores em monocamadas automontadas. Este método permite que os polímeros sejam, diretamente, depositados na superfície do eléctrodo sem necessitar de um agente oxidante [6,57].

Outros estudos também demonstraram que a adsorção de uma monocamada automontada sobre um eléctrodo pode aumentar, significativamente, a densidade do filme de polianilina electroquimicamente produzido e que a SAM poderia controlar a adesão do polímero condutor [8].

A adesão de polímeros condutores em monocamadas automontadas motivou uma onda de interesse sendo, por isso, referido extensamente na literatura [3, 51, 53, 58- 61].

1.2. Polímeros condutores

Os polímeros condutores eram considerados materiais isolantes, até ter sido descoberto que estes polímeros conjugados, em determinadas condições, apresentavam, para além das propriedades eletroquímicas e ópticas que diferem das apresentadas pelos polímeros convencionais, condutividade elétrica [62,63].

Os mesmos começaram a ser estudados a partir da década de 70, onde descobriram que era possível preparar filmes finos a partir do poliacetileno. No entanto, as propriedades semicondutoras

do filme obtido não atraíram grande interesse. Em 1977, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa [63,64,65] sugeriram que efetuando a oxidação parcial do poliacetileno com o iodo, aumentava-se a condutividade elétrica do mesmo, sendo este um processo reversível. Este facto despertou o interesse da comunidade científica pelos polímeros condutores, sendo mais acentuado aquando da publicação de MacDiarmid [66] em que o poliacetileno poderia ser aplicado como cátodo em uma bateria de lítio.

Outros polímeros começaram então a ser estudados, como a polianilina (PANI), o polipirrol (PPI), politiofeno (PT), polifenileno (PF) e respetivos derivados que foram denominados de polímeros condutores [67].

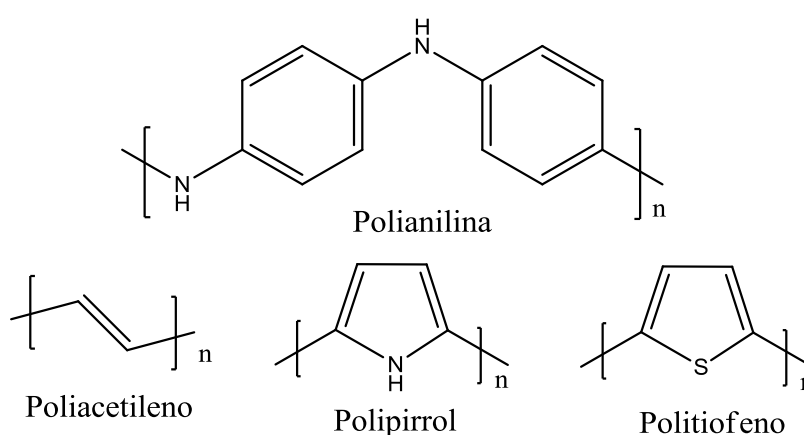


Figura 10: Estrutura de alguns polímeros condutores (Adaptado da referência 68).

A condutividade elétrica dos polímeros condutores pode ser aumentada através de um processo de dopagem. O mesmo envolve a adição ou remoção de eletrões da cadeia polimérica por uma reação redox, onde o polímero neutro, ou seja, intrinsecamente isolante é reduzido ou oxidado formando um complexo iónico que é considerado um ião polimérico (catião ou anião) e um contra-ião que pode ser a forma reduzida ou oxidada de um agente redutor. A dopagem permite assim a obtenção de vários estados de oxidação do polímero [65,69].

A principal propriedade destes polímeros condutores é a sua capacidade reversível de alternar entre o estado isolante e condutor elétrico, aspeto conseguido através da oxidação do mesmo por via química ou eletroquímica [70].

De entre as suas potenciais aplicações destaca-se a aplicação como sensores, dispositivos moleculares eletrónicos, na proteção contra a corrosão, díodos emissores de luz, entre outras [68,71]. Nesse sentido, o desenvolvimento de superfícies adequadas para a sua imobilização tornou-se crucial. De entre, os métodos relatados na literatura sobre a deposição de polímeros, destaca-se o de

automontagem camada a camada desenvolvido por Decher. Este consiste em depositar sequencialmente componentes funcionais em camadas com cargas opostas de polieletrólitos. As superfícies modificadas por monocamadas automontadas permitem controlar e aumentar a adesão a superfícies de elétrodos, sendo possível a deposição de filmes de polímeros, especialmente o de polianilina (PANI) a que acresce ainda o facto do aumento da espessura do filme através da deposição eletroquímica [6,52,56,58-61,72-74].

Esta nova geração de polímeros apresenta propriedades elétricas semelhantes às dos metais ou semicondutores e propriedades mecânicas características dos polímeros [64]. Outra propriedade importante destes polímeros é a sua capacidade para catalisar algumas reações do elétrodo. Quando depositado sobre um substrato, é capaz de aumentar a cinética dos processos envolvidos no elétrodo de algumas espécies em solução. A investigação do processo eletrocatalítico de elétrodos modificados com polímeros condutores tem crescido rapidamente, com aplicações em vários campos da eletroquímica aplicada. Uma dessas aplicações é desenvolver polímeros que atuem como um sensor ambiental. A base das aplicações de um sensor consiste na interação entre os grupos presentes no polímero condutor com outras espécies químicas, onde a espécie detetada é selecionada pelo próprio polímero. De entre os polímeros condutores a polianilina tem sido muitíssimo estudada como material de deteção de iões metálicos de transição como o par redox ferro (II)/ferro (III). O ferro é um elemento que pode estar presente no ambiente em diferentes formas químicas. Este pode formar espécies solúveis ou conter fases sólidas na interface entre a água e o sedimento, que pode ser determinado pela solubilidade das espécies ferro (II) e ferro (III). O ferro precipitado pode incorporar vestígios de metais tóxicos e quando está em contato com águas superficiais ocorre a dissolução desses precipitados contaminando a mesma. Estes processos são assim controlados pela conversão do estado de oxidação do ferro (II) a ferro (III). No entanto, apesar de o ferro (III) ser altamente insolúvel, através da formação de oxi-hidróxidos, foi demonstrado que a sua solubilidade aumenta significativamente na água do mar ou em águas que sejam ricas em matéria orgânica a pH neutro. Nesse sentido, é fundamental ter conhecimento dos processos redox do ferro e como o mesmo pode ser detetado [75-77].

Seguidamente, a polianilina, polímero eletronicamente condutor, vai ser abordada mais detalhadamente, pois foi o polímero utilizado na determinação de compostos de interesse ambiental.

1.2.1. Breve história dos polímeros condutores

A aplicação dos polímeros em diversas áreas é devida, essencialmente, à sua propriedade isoladora, sendo por isso muito estudados. Estes materiais são, usualmente, utilizados na fabricação de estruturas externas de aparelhos, que impedem a passagem da corrente elétrica para o exterior do mesmo. Décadas atrás, os cientistas descobriram que o poliacetileno, considerado um polímero conjugado por apresentar ligações alternadas simples e duplas, poderia converter-se em um polímero eletricamente condutor através de um processo de modificação estrutural designado de dopagem (de natureza química). Permitindo assim a deslocalização dos eletrões em todo o seu sistema e a possibilidade de compartilhar os átomos.

A sua forma condutora é obtida quando os eletrões da cadeia polimérica são removidos, formando catiões ou quando são adicionados originando aniões. Assim, a carga transportada por estas espécies, com a influência de um campo elétrico, deslocam-se de um lugar para o outro, aumentando a condutividade.

O processo de dopagem é considerado um método eficaz na produção de polímeros condutores, uma vez que, permite a mobilidade dos eletrões ao longo da cadeia do polímero devido às bandas de condução formadas. Esse facto produz corrente elétrica.

De entre os diversos polímeros eletronicamente condutores, a polianilina é superior aos restantes polímeros, pois apresenta uma maior estabilidade térmica e um fácil processamento apesar da sua condutividade ser das mais baixas (tabela 1) [68,78-80].

Tabela 1: Características dos polímeros conjugados [68].

Polímeros conjugados	Condutividade (S/cm)	Estabilidade	Processabilidade
Poliacetileno	10^3-10^5	Baixa	Limitada
Polifenileno	1000	Baixa	Limitada
Politiofeno	100	Boa	Excelente
Polipirrol	100	Boa	Fácil
Polianilina	10	Boa	Fácil

A pesquisa de polímeros remonta o ano de 1960, quando Pohl, Katon e colaboradores [78], sintetizaram e caracterizaram pela primeira vez, um polímero semiconductor. A descoberta da elevada

condutividade do polisulfuronitrído foi um passo importante na pesquisa de polímeros condutores. A investigação de polímeros condutores começou na década de 70, com o poliacetileno.

Desde então, os polímeros condutores foram estudados de modo a compreender os aspectos físicos e químicos, no estado não dopado (neutro) e dopado.

Os materiais podem assim ser divididos em três classes, condutores ou metais, semicondutores e isolantes. Estes diferenciam-se pela capacidade de permitir o fluxo de corrente na sua estrutura.

Os polímeros condutores podem ser sintetizados de duas formas, através da síntese química e eletroquímica. O primeiro método consiste na reação entre o monómero e uma quantidade em excesso de oxidante num solvente adequado, como por exemplo um ácido. A polimerização ocorre neste caso, de forma espontânea. O segundo é efetuado através da polimerização eletroquímica, onde são utilizados dois ou três elétrodos, em contato com a solução contendo o monómero e o eletrólito. O filme polimérico é assim produzido por aplicação de um potencial. A síntese química permite a produção em massa a um custo razoável. Contudo, a electropolimerização permite a obtenção direta de filmes poliméricos altamente condutores. Estes polímeros podem ser caracterizados através de um conjunto de técnicas analíticas descritas na literatura. De entre estas técnicas destaca-se a voltametria cíclica (estudo do processo redox), a espectroscopia de impedância eletroquímica, análise de raios-X, caracterização óptica de polímeros condutores em janelas electrocromáticas e materiais ópticos não-lineares, entre outras. Dependendo do grau de condutividade elétrica, os polímeros condutores podem ser, no geral, classificados em quatro tipos, polímeros conjugados ou intrinsecamente condutores ou eletronicamente condutores, compósitos, polímeros redox e polímeros ionicamente condutores.

Os polímeros conjugados apresentam um sistema conjugado de eletrões na sua estrutura, que consiste em ligações simples e duplas alternadas, que permite o movimento de eletrões. O processo de oxidação-redução permite, desse modo, o aumento da sua condutividade assim como a dopagem.

Os compósitos, são assim designados, devido à sua composição, pois resultam da introdução de partículas como o carbono ou metal numa matriz polimérica isolante, que conferem elevada condutividade. Este tipo de material é utilizado na engenharia aeroespacial, em placas de circuito impresso, dissipadores de calor, etc.

Nos polímeros ionicamente condutores, a condutividade elétrica deve-se ao movimento de iões ao longo da cadeia polimérica.

Os polímeros redox contêm centros redox imobilizados no sistema. A sua condução ocorre através da transferência de eletrões de um centro para o outro vizinho por um mecanismo de salto eletrónico.

Porém, a condutividade de um sistema depende de fatores como a concentração da matriz e da carga, a viscosidade do polímero, o tipo de polímero e da distribuição carga ao longo da cadeia polimérica [68,78-80].

1.2.2. Polímero condutor polianilina

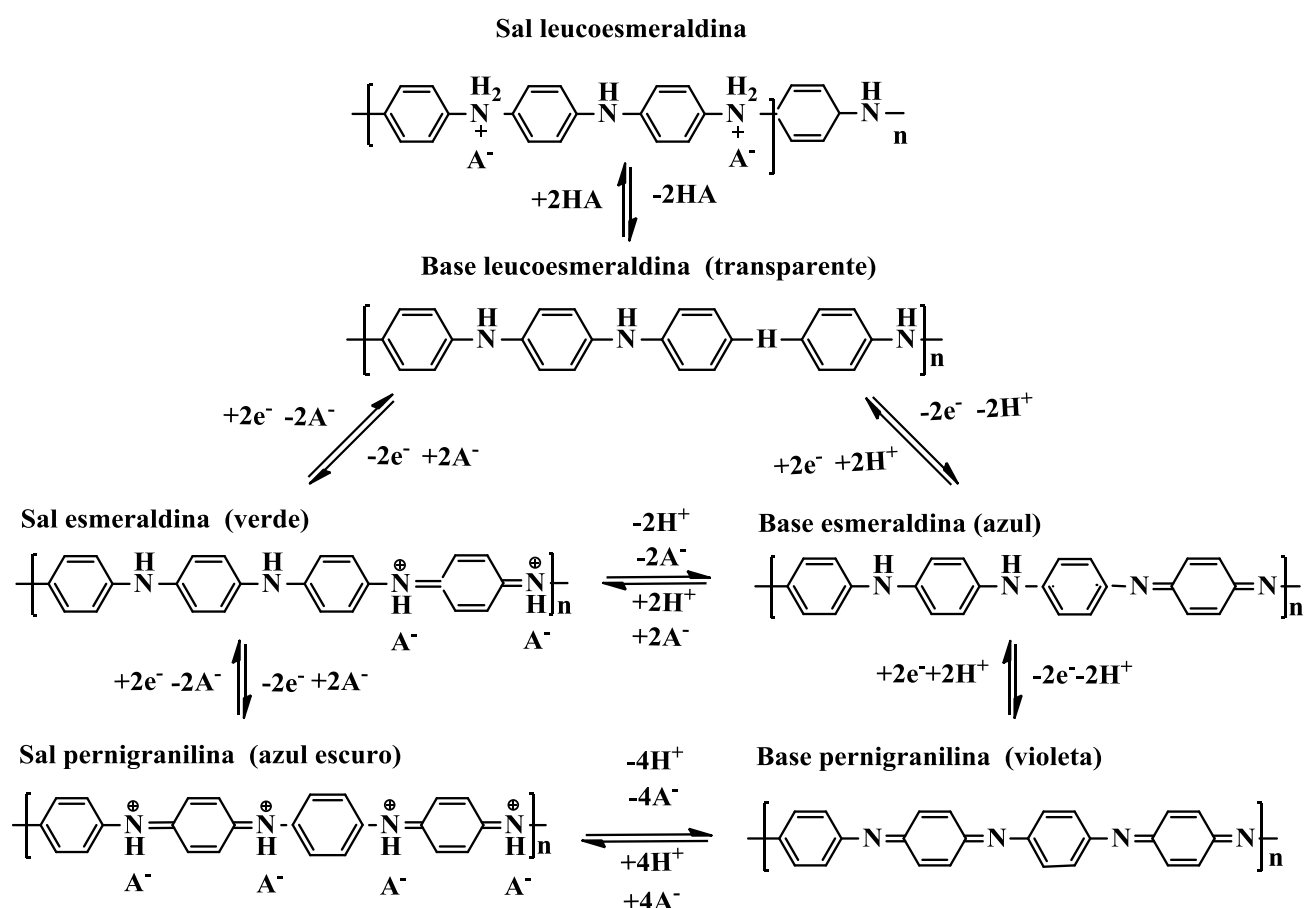
A polianilina despertou um grande interesse nos últimos anos devido às suas diversas aplicações tecnológicas. Apresenta como principais propriedades uma síntese fácil, estabilidade ambiental e a capacidade de alternar entre vários estados de oxidação [71,81-83].

1.2.2.1. Condutividade da polianilina

A polianilina, dependendo do seu estado de oxidação, pode existir nas formas de leucoesmeraldina (LE), esmeraldina (ES) e pernigranilina (PE). A base leucoesmeraldina é a forma totalmente reduzida, a base esmeraldina é a forma parcialmente oxidada e a base pernigranilina é a forma completamente oxidada do polímero [84].

Para além dos diferentes estados de oxidação, todas as transições entre as formas da polianilina são evidenciadas pela cor e pelas alterações na condutividade. A esmeraldina protonada na forma de sal esmeraldina, com uma coloração verde, obtida como um produto da polimerização eletroquímica da anilina em meio ácido pode ser transformada através de uma oxidação adicional na forma de sal pernigranilina de cor azul-escuro, totalmente oxidado, onde em meio alcalino pode formar a pernigranilina de cor violeta. O sal esmeraldina também pode ser reduzido a leucoesmeraldina de cor transparente ou por meio alcalino ser transformada na base esmeraldina, forma não condutora, de cor azul. As tonalidades do azul do sal de pernigranilina e base esmeraldina são diferentes.

No entanto, a conversão do sal esmeraldina para a leucoesmeraldina e a oxidação a pernigranilina é acompanhada de uma diminuição da condutividade.

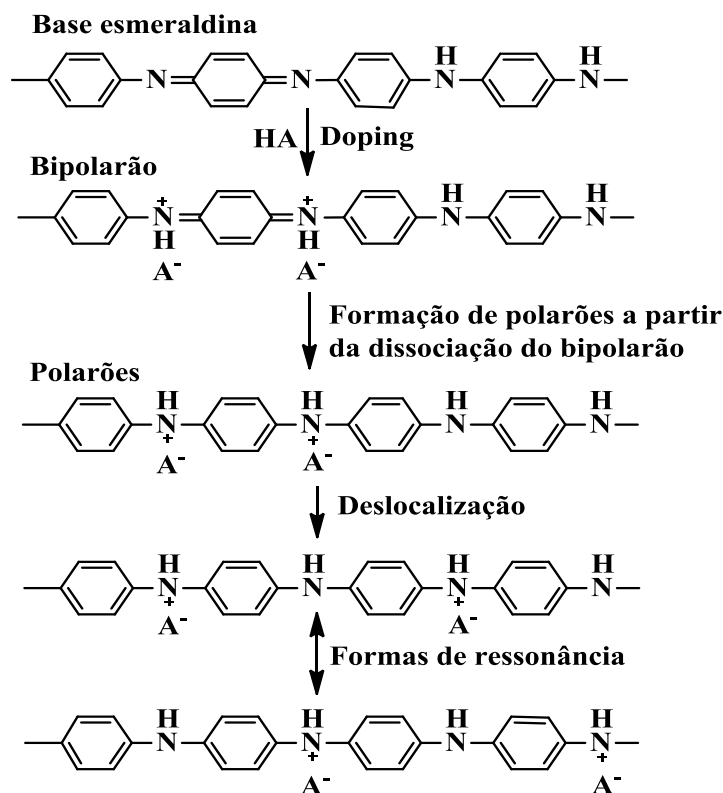


Esquema 1: Representação das diferentes formas da polianilina (Adaptado da referência 85).

O mecanismo de condutividade da polianilina difere dos outros polímeros condutores, uma vez que o átomo de azoto encontra-se envolvido na formação do catião radical (N^+), contrariamente aos outros polímeros em que o catião radical é formado no carbono. Ou seja, é removido um eletrão do par isolado do nitrogénio, formando um catião radical (espécie propagante). Desse modo, a condutividade da polianilina depende da oxidação e dos estados de protonação do polímero. A forma base de esmeraldina pode ser protonada (dopada) para formar o sal esmeraldina condutora. Na forma meio oxidada, a base esmeraldina é constituída por uma quantidade igual de amina ($-NH-$) e imina ($=NH-$). Os locais imina são submetidos à protonação para formar bipolarões ou dicatiões (forma sal esmeraldina).

Os bipolarões podem ser dissociados através da injeção de dois eletrões, vindos dos dois azotos da imina para o anel quinodiimina, formando a terceira ligação dupla do anel benzenóide [81,85,86].

Os eletrões desemparelhados dos átomos de nitrogénio são radicais catiões, essencialmente, denominados de polarões. Desse modo, a condutividade da polianilina (forma de sal esmeraldina) é devido à redistribuição de polarões ao longo da cadeia polimérica (esquema 2).



Esquema 2: Representação esquemática da condutividade da polianilina (Adaptado da referência 81).

Em condições de elevada dopagem, alguns dos locais da amina estão protonados, enquanto uma menor dopagem implica que alguns dos locais imina fiquem desprotonados, justificando a diminuição da condutividade aquando da redução do sal esmeraldina para a leucoesmeraldina e a oxidação a pernigranilina. Assim, através de reações de oxidação-redução é possível converter, reversivelmente, a polianilina nas suas diferentes formas, o que lhe confere um grande potencial de aplicações tecnológicas [81,85,86].

1.2.2.2. Fatores que influenciam a condutividade da polianilina

A quantidade e a mobilidade dos portadores de carga ao longo da cadeia polimérica da polianilina controlam a condutividade deste polímero. Deste modo, a suas propriedades elétricas são influenciadas por vários fatores, sendo os mais relevantes, a percentagem do dopante; o nível de oxidação e o arranjo molecular; o peso molecular; a percentagem da cristalinidade e a separação entre as cadeias.

Dependendo da dopagem e do estado de oxidação, a polianilina pode existir na forma isolante ou condutora. Assim, a PANI pode ser dopada por protonação, sem ocorrer alteração no número de

elétrões na cadeia do polímero. Este polímero pode existir em diversos estados de oxidação, no entanto, a forma que pode ser dopada é a base esmeraldina, através da protonação dos sítios imina, produzindo um dicatão que é posteriormente convertido a um catião radical e, conseqüentemente formar o sal esmeradina, que atinge elevados valores de condutividade. O catião radical é assim o principal responsável pela condução elétrica. O movimento de espécies carregadas é possível ao longo da cadeia, podendo estas, saltarem entre as cadeias adjacentes, dependendo da proximidade das cadeias do polímero. A diminuição do espaço entre as cadeias do polímero permite que estas espécies saltem entre as cadeias, aumentando a condutividade do mesmo.

Em termos de cristalinidade, a regularidade e a estrutura organizada, permite a mobilidade das espécies carregadas no interior da cadeia. O aumento da cristalinidade aumenta, assim, a condutividade do polímero.

Um outro fator que afeta a condutividade é o peso molecular ou o comprimento da cadeia molecular. Até uma molécula atingir um determinado tamanho, a condutividade do sistema não aumenta significativamente, porque o longo alcance de deslocalização da “nuvem eletrônica” (que refere-se ao espaço existente à volta do núcleo onde os elétrões se movimentam) é devido à formação de uma ligação dupla conjugada. Todavia, numa molécula com um peso molecular muito elevado, pode ocorrer uma distorção na cadeia polimérica, o que vai afetar negativamente o processo de deslocalização de carga na cadeia. Este facto pode levar a uma diminuição na condutividade do polímero. Por outro lado, a determinação do peso molecular da polianilina, não é fácil, pois esta não é completamente solúvel em um solvente [68,87-90].

1.2.2.3. Diferentes métodos de síntese da polianilina

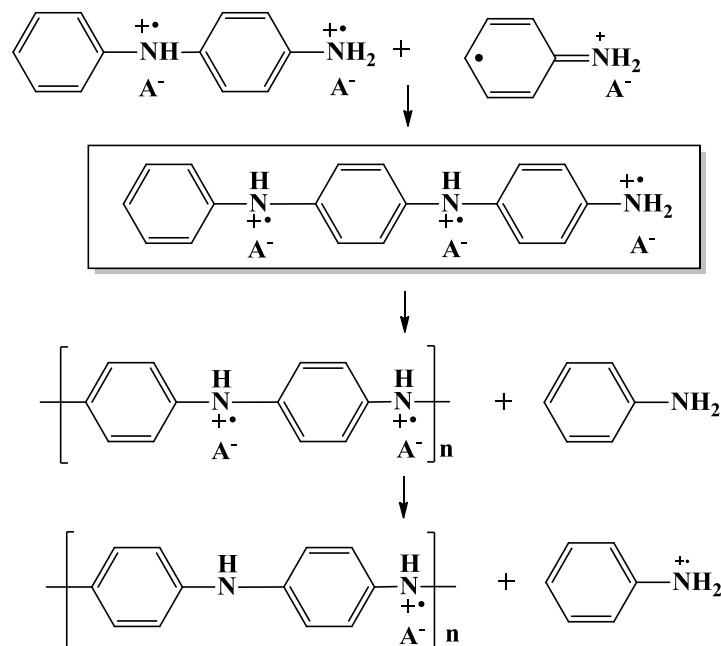
Na literatura são descritos vários métodos para sintetizar a polianilina, mas apenas serão abordados os mais comuns, a síntese química e eletroquímica. O método a selecionar deve ter em consideração a sua aplicação.

1.2.2.3.1. Síntese química da polianilina

A síntese química da polianilina pode ser efetuada através de vários agentes oxidantes (dióxido de manganês, MnO_2 , dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, entre outros) em meio ácido, sendo o sistema mais adotado o persulfato de amónio em solução aquosa de ácido clorídrico. O agente oxidante é

introduzido na solução que contém o monómero, provocando a formação do catião radical obtido da oxidação da anilina, como ilustrado no esquema 3 [83,91,92].

O produto obtido difere da eletropolimerização, uma vez que na etapa de propagação da cadeia polimérica ocorre, para além da ligação ao nitrogénio na posição *para* uma ligação na posição *orto* [93,94].



Esquema 3: Síntese química da polianilina (Adaptado da referência 94).

1.2.2.3.2. Síntese eletroquímica da polianilina

A polimerização eletroquímica é de grande interesse, pois proporciona um controlo preciso das etapas de iniciação e finalização do processo.

Os polímeros condutores são depositados, eletroquimicamente, na forma de filmes sobre um eléctrodo de trabalho que, pode ser um metal, como o ferro (Fe), o cobre (Cu), o ouro (Au) e ainda o carbono (C), a grafite e o aço inoxidável. Comparativamente com os metais, a reacção eletroquímica, que ocorre no eléctrodo de carbono, é geralmente mais lenta e a cinética da transferência de electrões é dependente da estrutura e da preparação da superfície do mesmo. No entanto, o carbono apresenta uma elevada atividade superficial. Por outro lado, os metais apresentam como característica a inércia, que pode ser considerada relativa aquando da aplicação de determinados potenciais que levam à formação de ligações entre o metal e o oxigénio/hidrogénio em solução aquosa. Contudo, têm como

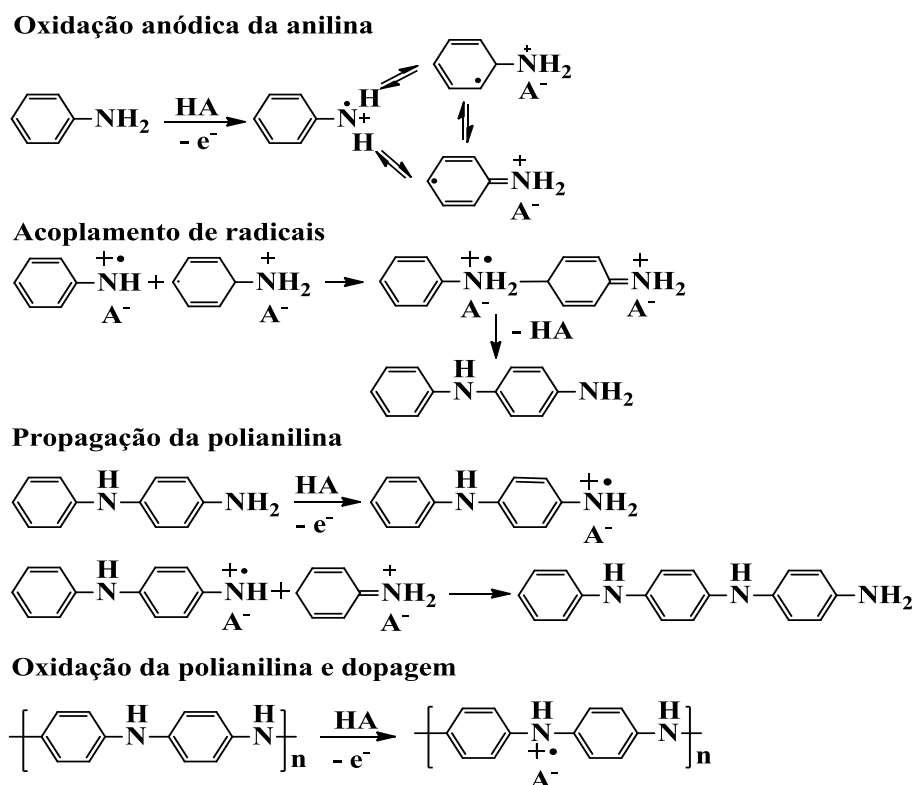
vantagens a elevada condutividade e um fácil polimento e construção dos mesmos. Este elétrodo é posteriormente imerso em uma solução contendo o monómero e o eletrólito.

Comparativamente com a síntese química, este método é muito mais limpo e a polianilina é obtida na forma pura, visto que não são utilizados produtos químicos adicionais além do eletrólito de suporte (como o ácido sulfúrico, por exemplo) aquando da sua preparação. Para além de ser facilmente caracterizada por técnicas espectroscópicas e não necessitar de um agente oxidante.

Os métodos eletroquímicos usualmente empregues na polimerização da anilina são: a corrente constante (galvanostático), potencial constante (potenciostático) e potencial cíclico ou de varrimento (voltametria cíclica). O método de corrente constante consiste em passar uma determinada corrente na solução do eletrólito que contém o monómero para formar o filme de PANI sobre a superfície de um elétrodo. A utilização de um potencial constante reduz o polímero a pó, fazendo com que este adira fracamente ao elétrodo. Pelo contrário, o método do potencial cíclico produz um filme polimérico que adere firmemente à superfície do elétrodo. Este filme pode ser reduzido ou oxidado para controlar a condutividade do PANI [68].

Desse modo, este método é o mais eficiente para a produção de filmes de polianilina, apresentando melhores propriedades mecânicas e eletroquímicas [95].

O mecanismo geralmente aceite para a electropolimerização da polianilina é ilustrado no esquema seguinte.



Esquema 4: Polimerização eletroquímica da polianilina (Adaptado da referência 94).

Nas primeiras etapas de polimerização verifica-se a formação de catiões, sendo a espécie depois atacada por uma outra molécula de anilina, formando dímeros oxidados. Estes reagem com outro monómero formando trímeros, continuando a reação até à formação da polianilina [86, 94-98].

Referências

1. Fujihira M, Rubinstein I, Rusling JF. Modified Electrodes. In: Fujihira M, Rubinstein I, and Rusling JF, editors. Encyclopedia of Electrochemistry. Weinheim, Wiley-VCH, 2007, p. 5-29.
2. Nuzzo RG, Aliara DL. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 1983; *105*:4481- 4483.
3. Mazur M, Krysinski P. Polymer sandwiches: polyaniline films deposited on thiol-coated gold by chemical in situ method. *Thin Solid Films* 2001; *396*:131-137.
4. Schreiber F. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Prog. Surf. Sci.* 2000; *65*:151-256.
5. Chaki KN. Vijayamohanan K. Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications: review. *Biosens. Bioelectron.* 2002; *17*:171–12.
6. Mazur M, Krysinski P, Palys B. Preparation of ultrathin films of polyaniline and its derivatives by electrochemical deposition on thiol modified gold. *J. Electroanal. Chem.* 2002; *533*:145-152.
7. Kind M, Woll C. Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application: review. *Prog. Surf. Sci.* 2009; *84*:230-278.
8. Niu L, Latonen, R-M, Kvarnström C, Ivaska A. Influence of charged tail groups of self-assembled monolayers on electrodeposition of polyaniline. *Electrochim. Acta* 2004; *49*:4455-4460.

9. Zhao YQ.; Luo, QH, Li, B N. Electrochemical characterization of in situ functionalized gold p-aminothiophenol self-assembled monolayer with 4-formylphenylboronic acid for recognition of sugars. *Sens. Actuators B* 2009; *137*:722-726.
10. Markovich I, Mandler D. Preparation and characterization of octadecylsilane monolayers on indium–tin oxide (ITO) surfaces. *J. Electroanal. Chem.* 2001; *500*:453-460.
11. Wang T, Bai Y, Luo H, Yan X, Zheng W. Electrochemical characteristic of Selenocysteine Self-assembly monolayers at Au electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2011; *657*:74-78.
12. Chiang CK. The bromine doping of polyacetylene. *Physica A* 2003; *321*:139 -151.
13. Cho SH, Kim D, Park S. Electrochemistry of conductive polymers 41. Effects of self-assembled monolayers of aminothiophenols on polyaniline films. *Electrochim. Acta* 2008; *53*:3820-3827.
14. Brett, C.M.A.; Thiemann, C. J. Conducting polymers from aminobenzoic acids and aminobenzenesulphonic acids: influence of pH on electrochemical Behaviour. *J. Electroanal. Chem.* 2002; *538-539*:215-222.
15. Wang J. Practical considerations. In: Wang J. *Analytical Electrochemistry*, third edition. New Jersey: Wiley-VCH, 2006. p. 115-159.
16. Pringle JM, Ngamna O, Chen J, Wallace GG, Forsyth M, MacFarlane DR. Conducting polymer nanoparticles synthesized in an ionic liquid by chemical polymerisation. *Synth. Met.* 2006; *156*: 979-983.
17. Langmuir I. Constitution fundamental properties of solids and liquids. II.Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 1917; *39*:1848-1906.
18. Srisombat L, Jamison AC, Lee TR. Stability: A key issue for self-assembled monolayers on gold as thin-film coatings and nanoparticle protectants. *Colloid Surface A* 2011; *390*:1-19.
19. Blodgett KB, Films built by depositing successive unimolecular layers on a solid surface. *J. Am. Chem. Soc.* 1935; *57*:1007-1022.

20. Bigelow WC, Pickett DL, Zisman WA. Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *J. Colloid Sci.* 1946; *1*:513-538.
21. Hare EF, Shafrin EG, Zisman WA, Properties of films of adsorbed fluorinated acids. *J. Phys. Chem.* 1954; *58*:236-239.
22. Shafrin EG, Zisman WA, The adsorption on platinum and wettability of monolayers of terminally fluorinated octadecyl derivatives. *J. Phys. Chem.* 1957; *61*:1046-1053.
23. Denayer J, Delhalle J, Mekhalif Z. Stability of self-assembled monolayers of organothiol mono and bipode on copper in presence of another organothiol solution. *Thin Solid Films* 2012; *520*:2017-2021.
24. Freire RS, Pessoa CA, Kubota LT. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. *Quim. Nova* 2003; *26*:381-389.
25. Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, Nuzzo RG, Whitesides GM. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* 2005; *105*:1103-1169.
26. Nuzzo RG, Allara DL. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 1983; *105*:4481-4483.
27. Ulman A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* 1996; *96*:1533-1554.
28. Paterno LG, Mattoso LHC, Jr ONO. Filmes Poliméricos Ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: Preparação, Propriedades e Aplicações. *Quim. Nova* 2001; *24*:228-235.
29. Bertilsson L, Liedberg B. Infrared study of thiol monolayer assemblies on gold: preparation, characterization, and functionalization of mixed monolayers. *Langmuir* 1993; *9*:141-149.
30. Carey, FA. Chapter 2: Alkanes. In: Carey, FA. *Organic Chemistry*, fourth edition. United States of America: McGraw-Hill Companies, 2000. p. 53-80.
31. Kühnle A. Self-assembly of organic molecules at metal surfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2009; *14*:157-168.

32. Huie JC. Guided molecular self-assembly: a review of recent efforts. *Smart. Mater. Struct* 2003; *12*:264-271.
33. Vericat C, Vela ME, Benitez G, Carro P, Salvarezza RC. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chem. Soc. Rev.* 2010; *39*:1805-1834.
34. Porter MD, Bright TB, Allara DL, Chidseyi CED. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 1987; *109*:3559-3568.
35. Bensebaa F, Ellis TH. Thermal Treatment of n-Alkanethiolate Monolayers on Gold, As Observed by Infrared Spectroscopy. *Langmuir* 1998; *14*:2361-2367.
36. Brett CMA, Brett AMO. Part II Methods- Electrochemical experiments. In: Brett CMA, Brett AMO. *Electrochemistry- Principles, Methods and Applications*. New York: Oxford science publications, 1993. p. 129-149.
37. O'Mahony CT, Farrell RA, Goshal T, Holmes JD, Morris MA. The Thermodynamics of Defect Formation in Self-Assembled Systems. p. 280- 306.
38. Leung TYB, Gerstenberg MC, Lavrich DJ, Scoles G. 1,6-Hexanedithiol Monolayers on Au(111): A Multitechnique Structural Study. *Langmuir* 2000; *16*:549-561.
39. Weckenmann U, Mittler S, Naumann K, Fischer RA. Ordered Self-Assembled Monolayers of 4,4'-Biphenyldithiol on Polycrystalline Silver: Suppression of Multilayer Formation by Addition of Tri-n-butylphosphine. *Langmuir* 2002; *18*:5479-5486.
40. Witte G, Woll C. Molecular beam deposition and characterization of thin organic films on metals for applications in organic electronics. *Phys. Stat. Sol. (a)* 2008; *205*:497-510.
41. Rajalingam K, Strunskus T, Terfort A, Fischer RA, Woll C. Metallization of a Thiol-Terminated Organic Surface Using Chemical Vapor Deposition. *Langmuir* 2008; *24*:7986-7994.

42. Azzam W, Wehner BI, Fischer RA, Terfort A, Woll C. Bonding and Orientation in Self-Assembled Monolayers of Oligophenyldithiols on Au Substrates. *Langmuir* 2002; 18:7766-7769.
43. Arnold R, Azzam W, Terfort A, Woll C. Preparation, Modification, and Crystallinity of Aliphatic and Aromatic Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* 2002; 18:3980-3992.
44. Himmel H-J, Terfort A, Arnold R, Woll C. Chemical properties of hydrogen-bonded organic bilayers fabricated via self-assembly of COOH-functionalised oligophenylthiols on Au substrates. *Mater. Sci. Eng. C* 1999; 8-9:431-435.
45. Smith RK, Lewis PA, Weiss PS. Patterning self-assembled monolayers. *Prog. Surf. Sci* 2004; 75:1-68.
46. Ivanova V, Baunach T, Kolb DM. Metal deposition onto a thiol-covered gold surface: A new approach. *Electrochim. Acta* 2005; 50:4283-4288.
47. Manolova M, Ivanova V, Kolb DM, Boyen H-G, Ziemann P, Buttner M, Romanyuk A, Oelhafen P. Metal deposition onto thiol-covered gold: Platinum on a 4-mercaptopyridine SAM. *Surf. Sci.* 2005; 590:146-153.
48. Yoshimoto S, Yoshida M, Kobayashi S-i, Nozute S, Miyawaki T, Hashimoto Y, Taniguchi Y. Electrochemical study on competitive adsorption of pyridinethiol with sulfide onto Au(111) surfaces. *J. Electroanal. Chem.* 1999; 473:85-92.
49. Liu J, Stratmann L, Krakert S, Kind M, Olbrich F, Terfort A, Woll C. IR spectroscopic characterization of SAMs made from a homologous series of pyridine disulfides. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2009; 172:120-127.
50. Silien C, Buck M, Goretzki G, Lahaye D, Champness NR, Weider T, Zharnikov M. Self-Assembly of a Pyridine-Terminated Thiol Monolayer on Au(111). *Langmuir* 2009; 25:959-967.
51. Dahlgren G, Smith A, Wurm DB. A novel self-assembled monolayer for enhanced growth of poly-N-phenylpyrrole: Short communication. *Synth. Met.* 2000; 113:289-291.

52. Li D, Jiang Y, Wub Z, Chenb X, Li Y. Fabrication of self-assembled polyaniline films by doping-induced deposition. *Thin Solid Films* 2000; 360:24-27.
53. Tang Q, Wu J, Sun X, Li Q, Lin J. Layer-by-layer self-assembly of conducting multilayer film from poly (sodium styrenesulfonate) and polyaniline. *J. Colloid Interface Sci.* 2009; 337:155-161.
54. Cheung JH, Stockton WB, Rubner MF. Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 3. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Electrostatic Interactions. *Macromolecules* 1997; 30:2712-2716.
55. Stockton WB, Rubner HF, Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions. *Macromolecules* 1997; 30:2717-2725.
56. Lyskawa J, Oçafrain M, Trippé G, Derf FL, Sallé M, Viel P, Palacin S. Tetrathiafulvalene-based podands bearing one or two thiol functions: immobilization as self-assembled monolayers or polymer films, and recognition properties. *Tetrahedron* 2006; 62:4419-4425.
57. Subathira A, Meyyappan Rm. Electrodeposition and anti-corrosive properties of polypyrrole coatings on stainless steel. *Recent Research in Science and Technology* 2010; 2:124-129.
58. Zhang S-S, Tan Q-Q, Li X-M, Li F, Recognition and detection of ssDNA using 2-mercaptobenzothiazole self-assembled monolayer modified gold electrode. *Sens. Actuators B* 2008; 128:529-535.
59. Sarkar DK, Zhou XJ, Tannous A, Louie M, Leung KT. Parametric Study on Electrochemical Deposition of Copper Nanoparticles on an Ultrathin Polypyrrole Film Deposited on a Gold Film Electrode. *Lagmuir* 2004; 20:5109-5113.
60. Faucheux N, Schweiss R, Lutzow K, Werner C, Groth T. Self-assembled monolayers with different terminating groups as model substrates for cell adhesion studies. *Biomaterials* 2004; 25:2721-2730.
61. Gao Z., Siow K. S., Chan H. S. O., Self-assembled conducting polymer monolayers of Poly(3-octylthiophene) on gold electrodes. *Synth. Met.* 1995; 75:5-10.

62. Mesquita JCA. Estudo da electropolimerização e do processo de oxidação-redução de polímeros electronicamente condutores. [Tese de doutoramento]. Lisboa: 1993.
63. Ahuja T, Mir IA, Kumar D, Rajesh. Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications. *Biomaterials* 2007; 28:791-805.
64. Hsu SL, Signorelli AJ, Pez GP, Baughman RH. Highly conducting iodine derivates of polyacetylene: Raman, XPS and x-ray diffraction studies. *J. Chem. Phys.* 1978; 69:106-111.
65. Shirakawa H, Louis EJ, Macdiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J.C.S. Chem. Comm.* 1977, 16:578-580.
66. Wroblowa HS. Batteries for vehicular propulsion. In: Conway BE, White RE, Bockris JO'M. *Modern Aspects of Electrochemistry* No.16. New York and London: Plenum Press, 1985. p. 417-420.
67. Kulkarni MV, Viswanath AK. Spectroscopic, thermal and electrical properties of sulphonic acids doped poly (o-anisidine) and their application as humidity sensor. *Sens. Actuators B*, 2005; 107:791-797.
68. Bhadra S, Khastgir D, Singha NK, Lee JH. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* 2009; 34:783-810.
69. Maia DJ, De Paoli M-A, Alves OL, Zarbin AJG, Neves S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras, *Quim. Nova* 2000; 23:204-215.
70. Inzelt G. Classification of Electrochemically Active Polymers. In: Scholz F. editor. *Conducting Polymers- A New Era in Electrochemistry*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2008. p. 7-48.
71. Zengin H, Kalaycı G. Synthesis and characterization of polyaniline/activated carbon composites and preparation of conductive films. *Mater. Chem. Phys.* 2010; 120:46-53.

72. Lia Y, Liang W-B, Fang L-C, Huang H, Deng J, Zhenga J-S. Disposable amperometric immunosensor based on layer-by-layer electro-depositing of the nanogold particles, prussian blue-modified indium tin oxide for determination of α -fetoprotein. *J. Chem. Sci.* 2009; *121*:1069-1076.
73. Tang Q, Wu J, Sun X, Li Q, Lin J. Layer-by-layer self-assembly of conducting multilayer film from poly (sodium styrenesulfonate) and polyaniline. *J. Colloid Interface Sci.* 2009; *337*:155-161.
74. Widge AS, Jeffries-El M, Cui X, Cagenaur CF, Matsuoka Y. Self-assembled monolayers of polythiophene conductive polymers improve biocompatibility and electrical impedance of neural electrodes. *Biosens. Bioelectron.* 2007; *22*:1723-1732.
75. Malinauskas A. Electrocatalysis at conducting polymers. *Synth. Met.* 1999; *107*:75-83.
76. Guin SK, Chandra R, Aggarwal SK. Influence of ionic speciation on electrocatalytic performance of polyaniline coated platinum electrode: Fe(III)/Fe(II) redox reaction. *Electrochim. Acta* 2010; *55*:8402-8409.
77. Suganandam K, Santhosh P, Sankarasubramanian M, Gopalan A, Vasudevan T, Lee K-P. Fe³⁺ ion sensing characteristics of polydiphenylamine- electrochemical and spectroelectrochemical analysis. *Sens. Actuators B* 2005; *105*:223-231.
78. Harun MH, Saion E, Kassim A, Yahya N, Mahmud E. Conjugated Conducting Polymers: A Brief Overview. *JASA* 2007, *2*:63-68.
79. Trojanowicz M. Application of Conducting Polymers in Chemical Analysis. *Microchim. Acta* 2003; *143*:75-91.
80. Kumar D, Sharma RC. Advances in Conductive Polymers: Review articles. *Eur. Polym. J.* 1998; *34*:1053-1060.
81. Gvozdenović MM, Jugović BZ, Stevanović JS, Trišović TL, Grgur BN. Electrochemical Polymerization of Aniline, 78-96.
82. Erdem E, Karakısla M, Saçak M. The chemical synthesis of conductive polyaniline doped with dicarboxylic acids. *Eur. Polym. J.* 2004; *40*:785-791.

83. Ivanova S, Mokrevab P, Tsakova, V, Terlemezyan L. Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coatings. *Thin Solid Films* 2003; *441*:44-49.
84. Yoon S-B, Yoon E-H, Kim K-B. Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigranilina forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications. *J. Power Sources* 2011; *196*:10791-10797.
85. Lange U, Roznyatovskaya NV, Mirsky VM. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Anal. Chim. Acta* 2008; *614*:1-26.
86. Sapurina I, Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polym. Int.* 2008; *57*:1295-1325.
87. Bhadra S, Singha NK, Khastgir D. Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity. *Synth. Met.* 2006; *156*:1148-1154.
88. Bhadra S, Chattopadhyay S, Singha NK, Khastgir D. Improvement of Conductivity of Electrochemically Synthesized Polyaniline. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, *108*:57-64.
89. Bhadra S, Singha NK, Chattopadhyay S, Khastgir D. Effect of Different Reaction Parameters on the Conductivity and Dielectric Properties of Polyaniline Synthesized Electrochemically and Modeling of Conductivity Against Reaction Parameters Through Regression Analysis. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2007; *45*:2046-2059.
90. Bhadra S, Singha NK, Khastgir D. Dual functionality of PTSA as electrolyte and dopant in the electrochemical synthesis of polyaniline, and its effect on electrical properties. *Polym. Int.* 2007, *56*:919-927.
91. Mattoso LH. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Quím. Nova* 1996; *19*:388-399.
92. Sutar DS, Padma N, Aswal DK, Deshpande SK, Gupta SK, Yakhmi JV. Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor. *Sens. Actuators B* 2007; *128*:286-292.
93. Boara G, Sparpaglione M. Synthesis of polyanilines with high electrical conductivity. *Synth. Met.* 1995; *72*:135-140.

94. Wallace GG, Spinks GM, Kane-Maguire LAP, Teasdale RP. Chapter 4: Synthesis of Polyanilines. In: Wallace GG, Spinks GM, Kane-Maguire LAP, Teasdale RP Conductive Electroactive Polymers- intelligent polymer systems, third edition. United States of America: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. P.137-160.
95. Andrade GT, Aguirre MJ, Biaggio SR. Influence of the first potential scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polyaniline films. *Electrochim. Acta* 1998; 44:633-642.
96. Tang H, Kitani A, Shiotani M. Effects of anions on electrochemical formation and overoxidation of polyaniline. *Electrochim. Acta* 1996, 41:1561-1567.
97. Gospodinova N, Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* 1998, 23:1443-1484.
98. Stejskal J, Sapurina I, Trchova M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Prog. Polym. Sci.* 2010; 35:1420-1481.

CAPÍTULO 2

Parte experimental

2. Parte experimental

Neste capítulo são descritas as condições experimentais utilizadas neste trabalho, os reagentes, os métodos e os equipamentos empregues no estudo dos elétrodos de grafite e do carbono vítreo para a determinação de compostos de interesse ambiental.

2.1. Reagentes e Material

2.1.1. Reagentes

As substâncias químicas utilizadas neste trabalho foram a anilina (Agros Organics, 99,5% extra puro) que é o monómero para a obtenção do polímero sendo, por isso, a sua pureza confirmada por RMN como descrito na secção 4.6; o ácido sulfúrico utilizado para acertar o pH (Fisher Scientific, >95%), o 4-Aminotiofenol (Agros Organics, 96%) e o sal de sódio, ácido 3-mercaptopropanosulfónico (Aldrich, 90%) os tióis para a automontagem; o etanol absoluto solvente utilizado na solução com os tióis (Riedel-de-Haen, 96%); o ácido clorídrico (Analytical Reagent Grade-Fischer Scientific, 37%) e o peroxidissulfato de amónio (Merck, 98%) solvente e agente oxidante da anilina, respectivamente, ambos utilizados na síntese química do polímero. O sulfato de ferro (II) heptahidratado (Merck, 99,5%), o hexacianoferrato de potássio (III) e o hexacianoferrato de potássio (II) trihidratado (Riedel-de-Haen, 99%) foram utilizados para testar as propriedades eletroquímicas e elétricas dos substratos, a água ultra pura (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) o solvente utilizado nos estudos eletroquímicos e o sulfato de sódio anidro o eletrólito de suporte dessas soluções (JMGS, 99,5%). Este último foi purificado por recristalização [1].

A recristalização do sulfato de sódio [1] consistiu na dissolução do mesmo em água sob aquecimento e agitação magnética. Após a sua dissolução, a solução foi arrefecida numa mistura criostática de gelo e cloreto de sódio, para dificultar a organização das moléculas de água e, consequentemente a formação de cristais de gelo. Posteriormente, os cristais foram filtrados a vácuo e simultaneamente lavados com água destilada fria, sendo depois colocados numa estufa a 120°C durante 12 horas para remover a água. Quando secos, os mesmos foram triturados num almofariz e guardados num excicador até á sua utilização.

2.1.2 Material

Todo o material trivial de laboratório de vidro e de plástico utilizado foi previamente lavado antes de cada ensaio. Assim, este foi lavado com detergente e água, depois com acetona e água destilada ficando, posteriormente, imerso numa solução aquosa de ácido nítrico 50% (v/v) durante alguns minutos. Seguidamente, foi lavado abundantemente com água destilada. Procedeu-se de igual forma com o material de plástico, com exceção da solução de ácido nítrico, que foi substituída por uma solução desengordurante RBS 5% (v/v).

2.1.3. Instrumentação de uso geral

Os compostos sólidos foram pesados na balança *Mettler Toledo AB204* e a pureza do reagente anilina foi caracterizada pelo equipamento de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) da Bruker 400MHz Avance II⁺. Também foi utilizado o Espectrofotómetro de Ultravioleta-visível *Perkin Elmer Lambda 2* para determinar a absorção do filme de polianilina polimerizado quimicamente.

2.2. Estudos eletroquímicos

2.2.1. Instrumentação eletroquímica

Para a realização dos estudos eletroquímicos foi utilizado um potencióstato/galvanóstato da Princeton Applied Research, *PARSAT 2263, Advanced Electrochemical System* controlado pelo programa informático *Electrochemistry Power Suite da Princeton Applied Research*. O pH das soluções foi corrigido com o equipamento de medidor de pH, *Metrohm 691*, sendo o mesmo calibrado antes de cada utilização com tampões de pH 4 e pH 7. A limpeza dos elétrodos foi efetuada através do aparelho de ultrasons *2510 Branson Ultrasonic Cleaner*.

2.2.2. Soluções

As soluções aquosas utilizadas nos estudos eletroquímicos foram preparadas com água ultra pura (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), obtida através do sistema de purificação Mili-Q (Millipore) e, posteriormente desarejadas com azoto (Air liquide, AlphagazTM N₂) durante 15 minutos,

imediatamente antes do ensaio eletroquímico para remover o oxigênio e evitar a oxidação dos seus componentes. Desse modo, foi possível manter um elevado grau de pureza. A concentração hidrogeniônica foi também corrigida a pH 1, 3 e 5 dependendo do estudo com o aparelho referido em 4.1.3, utilizando algumas gotas de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio.

2.2.3. Célula eletroquímica

Para os estudos eletroquímicos utilizaram-se como células eletroquímicas de três elétrodos, dois balões de três tubuladuras (figura 11), convenientemente adaptados com capacidade de 100ml de solução. Após cada utilização, os mesmos, foram submetidos a um tratamento de lavagem semelhante ao aplicado no material trivial de vidro, que consistiu na lavagem com detergente e água, depois com acetona e água destilada ficando posteriormente imersos numa solução aquosa de ácido nítrico 50% (v/v) durante alguns minutos. Posteriormente, foram lavados abundantemente com água destilada.

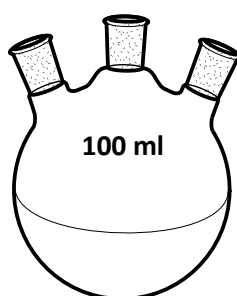


Figura 11: Balão de três tubuladuras adaptado numa célula eletroquímica de três elétrodos.

2.2.4. Elétrodos

Para a realização do estudo eletroquímico, foram utilizados três elétrodos devido ao tipo de medida, potenciodinâmica, do equipamento potenciostato. É de salientar ainda que, recorreu-se a este sistema de três elétrodos, porque neste tipo de experiências pretende-se garantir que seja estudado unicamente a reação eletroquímica, que decorre num dos elétrodos (o de trabalho), pelo que se introduz um terceiro eletrodo. Assim o potencial do eletrodo de trabalho é controlado em relação ao eletrodo de referência, enquanto a corrente é medida entre os elétrodos de trabalho e secundário.

Sendo os elétrodos utilizados designados por eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e o contra- eletrodo. Adicionalmente o contra- eletrodo pode ser chamado de eletrodo secundário ou auxiliar [3].

O elétrico de trabalho é aquele onde se quer estudar o comportamento redox da sua superfície, o elétrico de referência controla o potencial do elétrico de trabalho, uma vez que, tem um potencial estável e constante e o contra- elétrico mede a corrente entre o mesmo e o elétrico de trabalho.

2.2.4.1. Elétrico de trabalho

Para a construção dos elétricos foi utilizado a grafite com diâmetro de 6,3mm (Alfa Aesar, 99%) e o carbono vítreo com diâmetro de 3mm (Alfa Aesar), resina epóxida tipo Araldite® e resina epóxida de prata (RS).

O elétrico de grafite foi construído a partir de uma vara de grafite, com as características anteriormente mencionadas. Foi cortada uma porção circular da vara de grafite, sendo posteriormente, colada numa extremidade do tubo de vidro com resina epóxida tipo Araldite® (figura 12). O contacto foi efetuado através de um fio de cobre. Para cada experiência foi utilizado um elétrico.

Para o elétrico de carbono vítreo foi efetuado um procedimento semelhante, distinguindo-se pela utilização de resina epóxida de prata, com a finalidade de estabelecer o contato do fio de cobre, devido à área de contato ser mais pequena comparativamente com a da grafite. Após cada ensaio, o elétrico era submetido a um tratamento da superfície (descrito em 4.2.2.1.1), não sendo necessário proceder a uma nova montagem do mesmo.

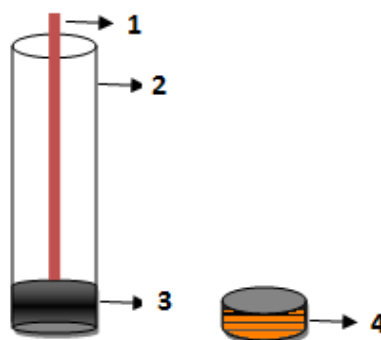


Figura 12: Representação do elétrico de trabalho, onde 1- fio de cobre, 2-tubo de vidro, 3-substrato e 4-resina epóxida tipo Araldite®.

2.2.4.1.1. Tratamento da superfície dos elétricos de trabalho

É de referir que existe um procedimento comum no tratamento da superfície dos diferentes elétricos de trabalho (grafite e carbono vítreo), diferindo em aspetos que, quando necessário serão

enunciados. A cola existente na superfície do eletrodo de trabalho, após a sua secagem por um período de 24 horas, foi removida através de um processo de lixagem.

Para esse efeito foram utilizadas lixas (Rhynowet Plus) com diferentes tamanhos de granulagem (P240, P600 E P1200). Após obter-se uma superfície lisa, poliu-se a mesma sucessivamente com solução de alumina (Buehler) de grãos de 0,3 μm e 0,05 μm colocadas num pano de polimento (Buehler) até obter-se um aspeto espelhado. Os eletrodos foram depois colocados num banho de ultra-sons, de modo a remover as impurezas adsorvidas na sua superfície e submetidos à voltametria cíclica para verificar se os mesmos possuíam as condições necessárias para ser utilizado em ensaios posteriores. Para tal, os eletrodos foram estudados numa solução aquosa de sulfato de sódio ajustada a pH 1. Os ensaios de confirmação eletroquímica da usabilidade do eletrodo foram realizados, no geral, com um potencial inicial de -0,4V e um potencial de viragem de varrimento de 1,2V com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. Com este estudo, deveria observar-se correntes baixas e ausência de comportamentos anómalos.

Para além, desse tratamento, o eletrodo de carbono vítreo foi submetido a pré-tratamento eletroquímico que consiste na oxidação com um potencial de 1,8V durante 10 minutos e de redução - 1,0V durante 5 minutos numa solução aquosa de 0,2M de Na_2SO_4 com pH 1 e desarejada com azoto durante 15 minutos [2]. Complementarmente, este método foi escolhido tendo em consideração a investigação realizada no capítulo seguinte.

2.2.4.2. Eletrodo de referência

Como eletrodo de referência usou-se o eletrodo de calomelanos saturado (ECS) da Radiometer analytical 401, saturado com cloreto de potássio (KCl) para a voltametria e para os ensaios cronoamperométricos e eletrodo quase-referência de rede de platina para a impedância.

A escolha deste eletrodo, em vez do ECS, justifica-se pela impedância deste último ser, suficientemente, elevada para dificultar os ensaios de impedância.

2.2.4.3. Eletrodo auxiliar, contra- eletrodo ou eletrodo secundário

O contra-eletrodo utilizado nos estudos foi um fio de platina com 1,0mm de diâmetro, 6,1cm de comprimento e uma pureza de 99,95% (Goodfellow Cambridge Limited). Este foi previamente lavado antes de cada utilização com detergente e água, seguido de acetona e água destilada. Depois o

elétrodo foi imerso numa solução aquosa de ácido nítrico 50% (v/v) durante alguns minutos e lavado, abundantemente, com água destilada.

2.3. Técnicas eletroquímicas

Para os estudos eletroquímicos recorreu-se a três técnicas, a voltametria cíclica (VC) para estudar os processos redox, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para compreender as reações eletroquímicas, que ocorrem entre a superfície do elétrodo e a solução, determinando desse modo, as características dos elétrodos modificados e a cronoamperometria que foi aplicada, essencialmente, ao pré-tratamento eletroquímico de elétrodo de trabalho.

2.3.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica que fornece informações qualitativas sobre as reações eletroquímicas. Esta consiste na aplicação contínua de um potencial, com uma velocidade de varrimento pré-estabelecida sobre o elétrodo de trabalho, ocorrendo a oxidação/redução de espécies eletroativas existentes em solução, resultando um perfil triangular, designado por perfil de potencial aplicado (figura 13). Assim, a partir do potencial aplicado, o aparelho mede a intensidade da corrente resultando num voltamograma cíclico, com o qual obtém-se informação imediata da corrente dos picos anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) e do potencial dos picos anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) [3-5]. Também poderão obter-se informação mecânica e parâmetros das reações do elétrodo. Adicionalmente, à caracterização do elétrodo, esta técnica também foi utilizada na obtenção do polímero condutor PANI, através da electropolimerização da anilina.

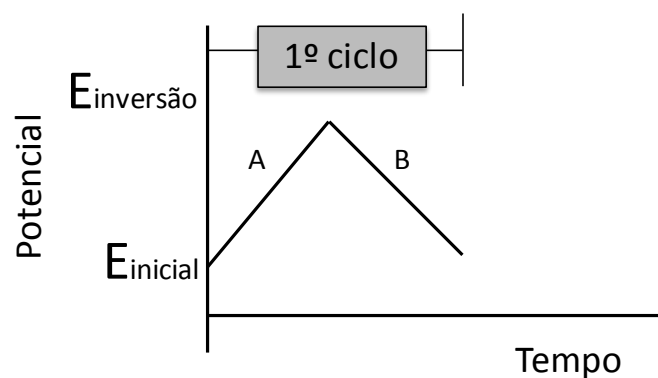


Figura 13: Perfil triangular que relaciona o varrimento do potencial em função do tempo (Adaptado da referência 3).

2.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Para além da voltametria cíclica, os sistemas eletroquímicos também podem ser estudados com base na impedância, que permite compreender as reações eletroquímicas que ocorrem na interface entre o eléctrodo e a solução. A espectroscopia de impedância envolve a aplicação de um sinal de pequena amplitude que produz uma perturbação no sistema. A resposta do eléctrodo face a essa perturbação é geralmente sinusoidal e é obtida em representação de Nyquist, que corresponde a dependência do número imaginário sobre o número real. Desse modo, é obtida informações sobre a transferência de electrões no sistema.

As reações eletroquímicas que ocorrem entre a superfície do eléctrodo e a solução podem ser exemplificadas através de um circuito electrónico equivalente, descrito por Randles e Ershler como demonstrado na figura 14.

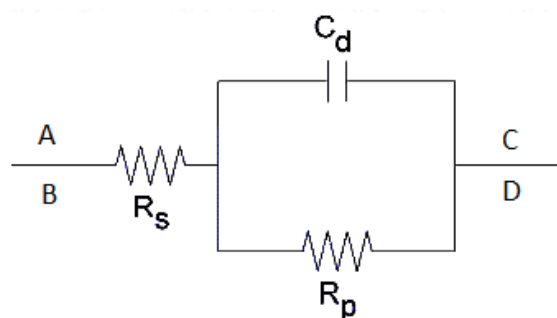


Figura 14: Representação esquemática de um circuito eléctrico equivalente a um processo eletroquímico que ocorre no eléctrodo em solução. A-Eléctrodo de trabalho, B-conexão sense, C- Contra- eléctrodo e D- Eléctrodo de referência (Adaptado das referências 3 e 5).

Onde C_{dl} corresponde à capacidade da dupla camada (partículas carregadas e dipolos orientados existentes na interface do material, mas formadas em solução, para compensar o excesso de carga do eléctrodo), R_s a resistência óhmica da solução com o electrólito e R_p a resistência de transferência de carga [3-5].

2.3.3. Cronoamperometria

A cronoamperometria é considerada uma técnica controlada por aplicação de uma perturbação no sistema, onde é medido a resposta da corrente durante um intervalo de tempo pré- definido. Essa perturbação é conseguida através da utilização de saltos de potencial, como ilustra a figura 15.

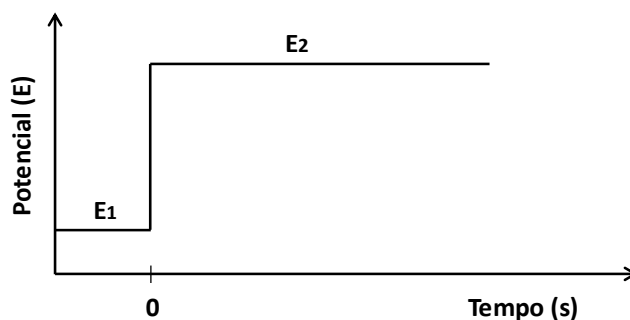


Figura 15: Representação do potencial (E) em função do tempo (s) característico da cronoamperometria (Adaptado da referência 6).

A monitorização da corrente (i) reflete a mudança no gradiente de concentração das espécies eletroativas próximas da superfície, ocorrendo um alargamento gradual da camada difusora relacionado com o decréscimo da concentração do reagente. Assim, o perfil de concentração diminui ao longo do tempo. Consequentemente, a corrente diminui com o tempo, de acordo com a equação de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde n representa o número de eletrões, F a constante de Faraday, A a área da superfície do eletrodo, C a concentração, D o coeficiente de difusão e t o tempo [3, 6].

2.4. Metodologia experimental

2.4.1. Verificação do sistema eletroquímico

Antes de proceder com os ensaios eletroquímicos, o potencióstato/galvanóstato e o software do equipamento foram testados com uma resistência de 10 K Ω , que simula uma célula eletroquímica. O potencial inicial aplicado foi 0V e o final 1V, com uma velocidade de varrimento de 50mV/s. O voltamograma esperado, segundo o manual do programa informático “*Electrochemistry PowerSuite HTML Help Manual v2.5*”, seria uma representação linear. Esse resultado foi imediatamente obtido, indicando que o sistema estava a funcionar plenamente (figura 16).

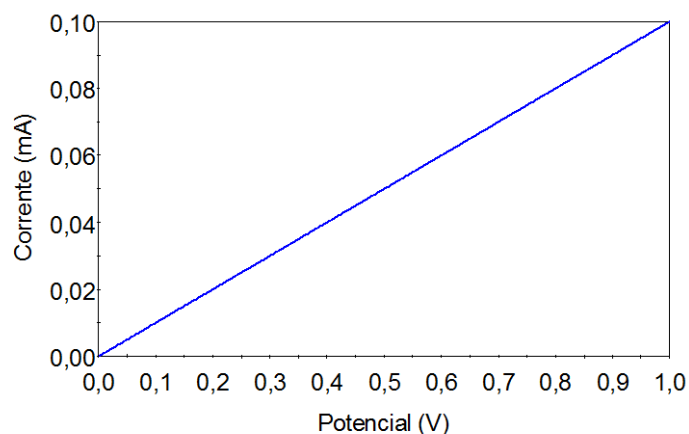


Figura 16: Comportamento voltamétrico da resistência de 10 K Ω quando da aplicação de um potencial inicial de 0V e final de 1V, com uma velocidade de varrimento de 50mV/s.

2.4.2. Formação das monocamadas automontadas sobre a superfície do eletrodo de trabalho

A superfície dos eletrodos foi modificada, separadamente, com dois compostos tióis, o 4-aminotiofenol (4-ATP) e o ácido 3-mercaptopropano-sulfônico (MPS), como ilustra a figura 17. Para tal, foi preparada uma solução em etanol com 10mM de 4-ATP [7], onde o eletrodo ficou imerso durante 2 horas. Para o MPS [8,9] foi utilizado um procedimento semelhante, com a diferença no valor da concentração que foi de 1mM. Após esse período de tempo, a superfície do eletrodo modificada foi lavada, abundantemente, com água destilada, de modo a eliminar eventuais impurezas.

Os eletrodos foram caracterizados por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

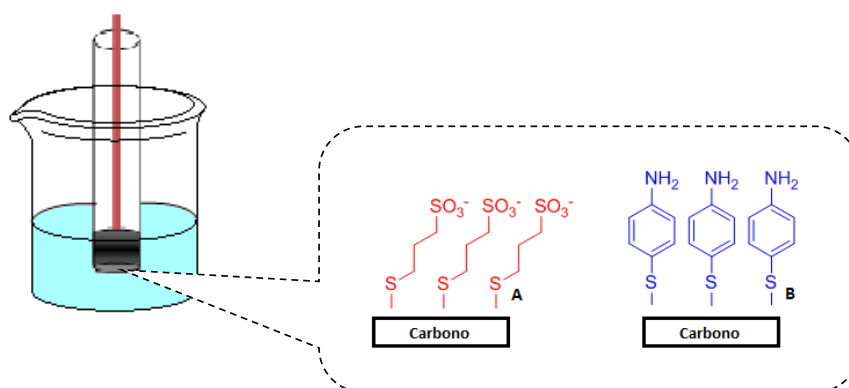


Figura 17: Representação esquemática do sistema automontado de MPS (A) e 4-ATP (B) sobre o substrato de Carbono (grafite ou carbono vítreo) e a sua obtenção.

2.4.3. Polimerização da PANI

2.4.3.1. Síntese eletroquímica da PANI

Para a eletrodeposição da polianilina sobre as superfícies de grafite (C(gr), C(gr) /MPS e C(gr) / ATP) e carbono vítreo (C(cv), C(cv) /MPS e C(cv) /4-ATP) foram preparadas soluções aquosas de 0,2M de sulfato de sódio e 0,1M de anilina com pH 1.

O método consistiu na aplicação de uma gama de potencial que, em geral, variou entre um potencial inicial de $E_i = -0,4V$ e um potencial de limite anódico de $E_v = 0,8V$; $0,85V$ e $0,9V$, com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s . Variou-se o potencial de limite anódico, de modo a determinar qual a gama de potencial onde se obtinha um melhor filme de PANI. Uma vez que, com um valor muito baixo, poderia não ocorrer a electropolimerização e a um valor muito elevado poderia provocar uma sobreoxidação do polímero. No C(cv) apenas foi utilizado o limite anódico de $0,8V$.

2.4.3.2. Síntese química da PANI

A polianilina foi também sintetizada por via química, através do método “in-situ” de Sutar *et al* [10]. Assim, prepararam-se duas soluções aquosas, uma contendo $0,01 \text{ M}$ de anilina, em $1M$ de ácido clorídrico e outra com $0,005M$ de peroxidissulfato de amónio, em $1M$ de ácido clorídrico, sendo esta última adicionada à primeira lentamente dando início à polimerização da anilina [11]. Foram efetuados dois ensaios distintos com diferentes elétrodos. O primeiro ensaio consistiu na imersão do elétrodo na solução resultante durante 24 horas e o segundo ensaio durante 6 horas, sendo ambos, posteriormente, caracterizados. O tempo de síntese da PANI foi variado, de modo a inferir o efeito do mesmo sobre a obtenção do melhor filme.

2.5. Caraterização do elétrodo

Os elétrodos de grafite e de carbono vítreo modificados e não modificados foram caraterizados através da voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica em soluções de eletrólito suporte, sulfato de sódio $0,2 \text{ M}$ a pH determinado. Este foi escolhido como eletrólito por minimizar interferências com os iões dos grupos tiol. Importa ainda realçar que todos os estudos foram efetuados em caixa de faraday e à temperatura ambiente.

2.5.1. Estudos voltamétricos

Os ensaios para os elétrodos de C(gr)/PANI foram realizados em solução aquosa de 0,2M sulfato de sódio a pH 1, com um potencial inicial de $E_i = -0,4V$ e com um potencial de viragem de varrimento de $E_v = 0,9V$. Para os elétrodos de C(gr)/SAM/PANI foi utilizado o mesmo procedimento com o acréscimo da variação do pH (adicionalmente a pH 3, 5). Os elétrodos C(gr), C(gr)/PANI e C(gr)/SAM/PANI foram ainda estudados em solução aquosa de sulfato de ferro (II) a pH 1, com diferentes concentrações (10, 25, 50 e 100 mM). Relativamente aos elétrodos C(cv), C(cv)/PANI e C(cv)/SAM/PANI, foram também estudados em solução aquosa de 0,2 M sulfato de sódio a pH 1.

2.5.2. Estudos de espectroscopia de Impedância eletroquímica

Nos estudos de impedância eletroquímica foi aplicado um determinado potencial, simultaneamente, com imposição de frequências variáveis. A gama de frequências utilizada foi de 100KHz a 10MHz.

Para os ensaios foram usadas três soluções aquosas, 0,2 M de sulfato de sódio; 50 mM de sulfato de ferro (II) com 0,2 M de sulfato de sódio e uma solução de hexacianoferrato de potássio (1 mM de hexacianoferrato de potássio III e 1 mM de hexacianoferrato de potássio II) com 0,2 M de sulfato de sódio. As soluções foram acertadas a pH 1. Importa referir que pelas razões enunciadas, anteriormente, foi utilizado o eletrodo de quase-referência, a rede de platina.

2.6. Caracterização do monómero anilina

2.6.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Ao longo do estudo, para verificar a pureza da anilina, esta foi caracterizada pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de protão 1H e de carbono ^{13}C . Para o efeito, num tubo de RMN foram colocados uma pequena quantidade de anilina e 620 μ l de solvente deuterado clorofórmio ($CDCl_3$).

Pela análise do espectro de 1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz,) foi possível verificar a existência de um tripleto a 7,16 ppm (t; 2H; 6Hz, Ar), um tripleto a δ_H 6,72 ppm (t, 1H; 7,6 Hz; Ar), um duplete a δ_H 6,69 ppm (d; 2H; 8,4Hz; Ar) e um singleto a 3,64 ppm (s; 2H; NH) (figura 18).

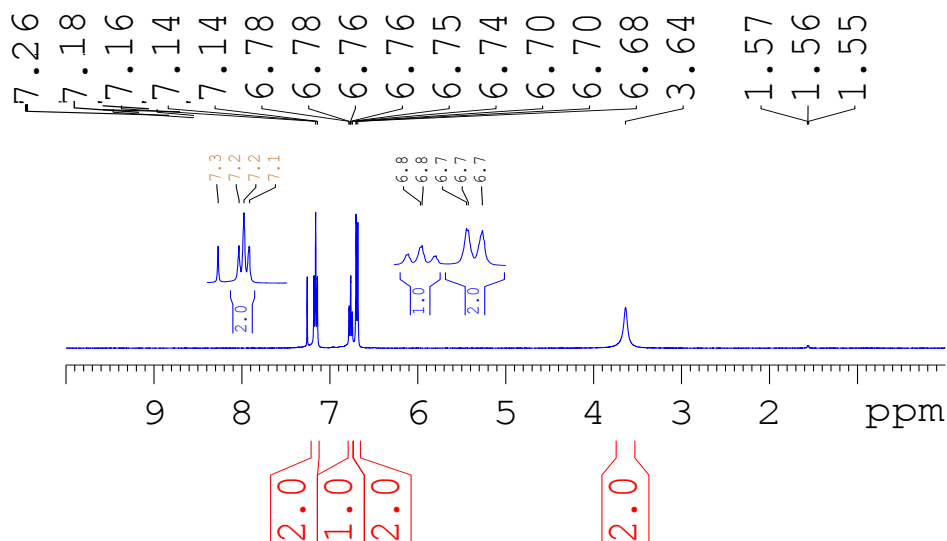


Figura 18: Representação do espectro de ¹H RMN da anilina.

O espectro de ¹³C RMN obtido experimentalmente (figura 19), está também de acordo com o esperado e reportado na literatura [12], indicando que a anilina não continha contaminações.

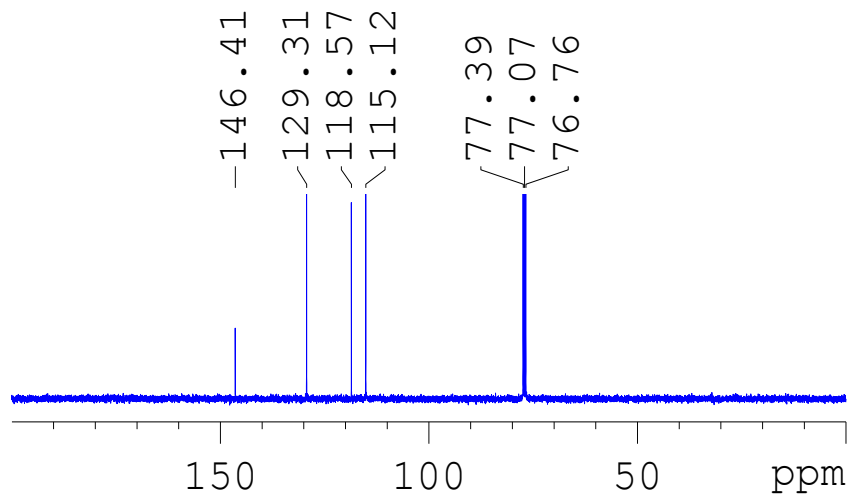
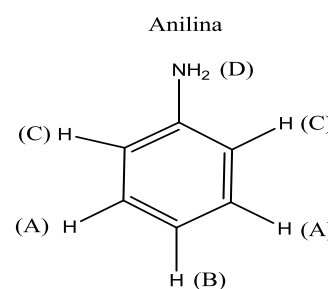


Figura 19: Representação do espectro de ¹³C RMN da anilina.

Comparando estes valores com o da literatura, verifica-se que são muito semelhantes. Na tabela 2 encontra-se representada a numeração dos elementos da anilina, correspondente aos valores do desvio químico (δ_H e δ_C) da literatura [12] e aos obtidos experimentalmente e também a respetiva molécula.

Tabela 2: Comparação dos valores obtidos experimentalmente de ^1H RMN e ^{13}C RMN referente à anilina com os da literatura descritos na literatura realizados com o mesmo solvente, o clorofórmio deuterado [12].

Posição dos elementos da molécula de anilina	^1H RMN δ_{H} (ppm) literatura	^1H RMN δ_{H} (ppm) experimental	^{13}C RMN δ_{c} (ppm) literatura	^{13}C RMN δ_{c} (ppm) experimental
A	7,12	7,16	129,26	129,31
B	6,73	6,72	118,39	118,57
C	6,64	6,69	115,07	115,12
D	3,55	3,64	146,51	146,41



Referências

1. Perrin DD, Armarego W L F, Purification of Laboratory Chemicals, 3rd edition, Pergamon Press, Oxford, 1982. p. 432.
2. Zhao Q-L, Bao L, Luo Q-Y, Zhang M, Lin Y, Pang D-W, Zhang Z-L. Surface manipulation for improving the sensitivity and selectivity of glassy carbon electrodes by electrochemical treatment. Biosens. Bioelectron. 2009; 24:3003-3007.
3. Brett CMA, Brett AMO. Part II Methods- Cyclic voltammetry and linear sweep techniques. In: Brett CMA, Brett AMO. Electrochemistry- Principles, Methods and Applications. New York: Oxford science publications, 1993. p.174-251.
4. Pletcher D. Electroanalytical Techniques. In: Pletcher D. A first course in electrode processes. Southampton: The Electrochemical consultancy, 1991. p. 158-184.
5. Wang J. Study of Electrode Reactions and Interfacial Properties. In: Wang J. Analytical Electrochemistry, third edition. New Jersey: Wiley-VCH, 2006. p. 29-58.

6. Wang J. Controlled-Potential Techniques. In: Wang J. Analytical Electrochemistry, third edition. New Jersey: Wiley-VCH, 2006. p. 29-105.
7. Médard C, Morin M. Chemisorption of aromatic thiols onto a glassy carbon surface. *J. Electroanal. Chem.* 2009; *632*:67-82.
8. Narváez A, Suárez G, Popescu IC, Katakis I, Domíngue E. Reagentless biosensors based on self-deposited redox polyelectrolyte-oxidoreductases architectures. *Biosens. Bioelectron.* 2000; *15*:43-52.
9. Ckaki NK, Vijayamohanan K. Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor Applications: review. *Biosens. Bioelectron.* 2002; *17*:1-12.
10. Sutar DS, Padma N, Aswal DK, Deshpande SK, Gupta SK, Yakhmi JV. Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor. *Sens. Actuators B* 2007; *128*:286-292.
11. Christopher MAB, Thiemann C. Conducting polymers from aminobenzoic acids and aminobenzenesulphonic acids: influence of pH on electrochemical behaviour. *J. Electroanal. Chem.* 2002; *538-539*:215-222.
12. Yamaji T, Saito T, Hayamizu K, Yanagisawa M, Yamamoto O. Spectral Database for Organic Compounds SDBS, < http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>, consultado a 17-06-2012.

CAPÍTULO 3

Resultados e discussão

3. Resultados e discussão

Os trabalhos publicados na literatura [1-4] descrevem a possibilidade de conversão eletroquímica da PANI entre estados isolador e condutor, dado que o sistema π da estrutura polimérica permite a oxidação/redução da cadeia através da remoção ou adição de elétrons, modificando a electroactividade do material. O comportamento eletroquímico de polímeros condutores é estudado pela técnica mais generalizada, a voltametria cíclica. Estes polímeros podem ser eletrodepositados diretamente sobre uma superfície condutora ou em superfícies que permitam a imobilização do polímero, como as monocamadas automontadas, que proporcionam uma melhor adesão do mesmo à superfície do eléctrodo [5]. Nesse sentido, procedeu-se à automontagem do ácido 3-mercapto-1-propanosulfónico (MPS) e o 4-Aminotiofenol (4-ATP) sobre o carbono na forma de grafite e carbono vítreo e, posteriormente à imobilização por eletrodeposição do polímero condutor PANI sobre o filme automontado e sobre o próprio substrato. Para a comparação também polimerizou-se quimicamente, a PANI sobre as monocamadas automontadas. Estes substratos (grafite e carbono vítreo) foram estudados individual e separadamente, através das técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os eléctrodos foram, deste modo, construídos com a finalidade de detetar compostos de interesse ambiental, como o ferro.

3.1. Caracterização da superfície do substrato de grafite, C(gr), para deposição do polímero condutor polianilina

3.1.1. Comportamento eletroquímico do eléctrodo

De modo a definir um intervalo de potenciais, onde fosse possível estudar o comportamento eletroquímico dos eléctrodos de C(gr), efetuaram-se vários ensaios a diferentes potenciais. A informação fornecida pelos voltamogramas indicou que era viável utilizar um intervalo de potenciais entre -0,4 a 1,2V, como demonstrado na figura 20, pois não foram verificados processos de oxidação/redução significativos nesse intervalo, ocorrendo, unicamente, a 1,05V comportamento de oxidação pouco proeminente. Deste modo, seleccionou-se a gama de potenciais -0,4 a 0,9V, considerando deste logo a deposição do polímero PANI.

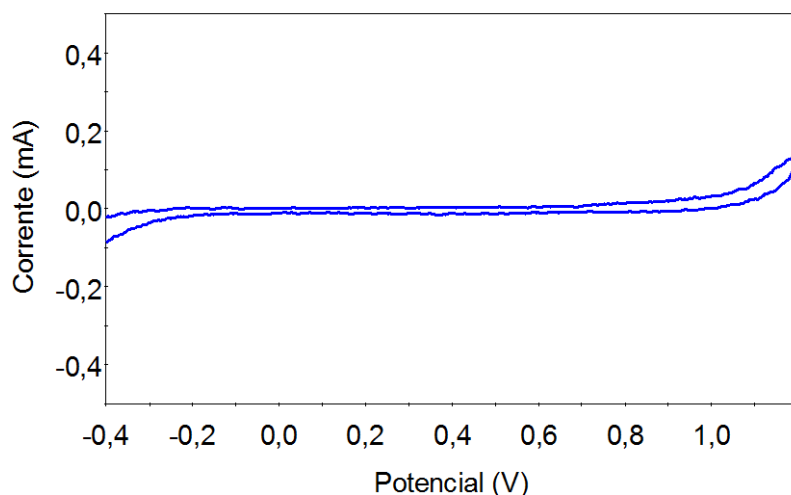


Figura 20: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo de C(gr) em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20mV/s. Intervalo de varrimento do potencial -0,4 a 1,2V.

O eletrodo de C(gr) também foi estudado por cronoamperometria (figura 22) em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio (1 mM K₄[Fe(CN)] e 1mM de K₃[Fe(CN)]), contendo o eletrólito (Na₂SO₄ 0,2M), de modo a determinar a sua área. Para o efeito foi utilizada a equação de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde $i(t)$ representa a corrente pico, n o número de elétrons envolvidos na reação redox (1 elétron), F a constante de Faraday (96485,3 C mol⁻¹), A a área da superfície do eletrodo, C a concentração (1x10⁻⁶ M), D o coeficiente de difusão (6,5x10⁻⁶) e t o tempo [3,5]. Os dados obtidos da cronoamperometria permitiram determinar o declive da representação linear entre a corrente e o inverso da raiz quadrada do tempo (figura 21b). A área real obtida foi 3,66 cm².

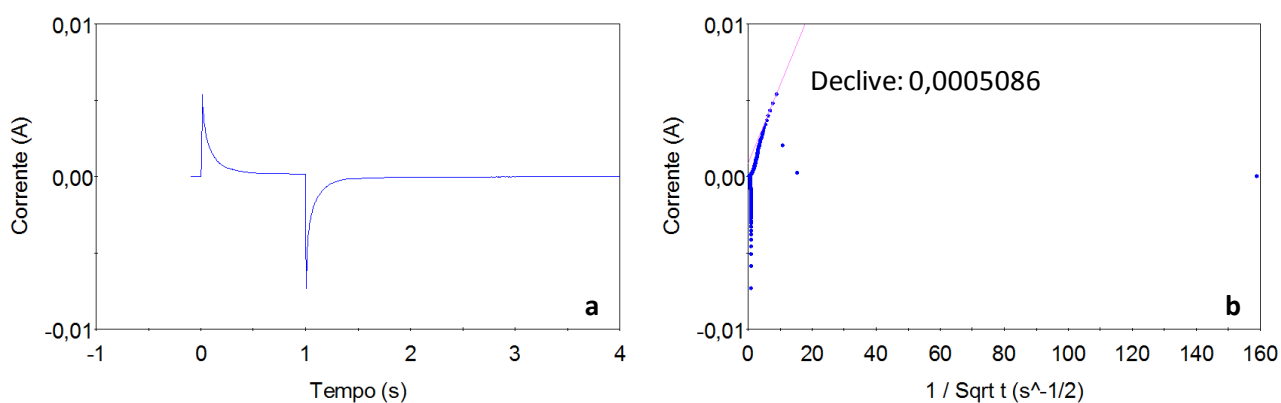


Figura 21: Cronoamperometria do eletrodo C(gr) em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio de (a) corrente vs tempo (b) corrente vs inverso da raiz quadrada do tempo ($1/t^{1/2}$).

Através da área real e área geométrica é possível calcular o fator de rugosidade do eletrodo. Nesse sentido, determinou-se a área geométrica do C(gr), sendo a mesma $0,312 \text{ cm}^2$. A área foi calculada pela equação 6.

$$A = \pi \times r^2 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde A representa a área do eletrodo e r o raio da superfície circular do eletrodo. Como o diâmetro do eletrodo de C(gr) é 6,3mm, então o raio será 3,15mm.

O fator de rugosidade é calculado pelo quociente entre a área real e geométrica [9]. Obtendo-se um valor de 11,7.

Após a verificação do comportamento eletroquímico em gama de potenciais adequada para a voltametria da polianilina, comparou-se o comportamento do eletrodo de C(gr) a diferentes velocidades de varrimento (v), nomeadamente 20, 50 e 100 mV/s.

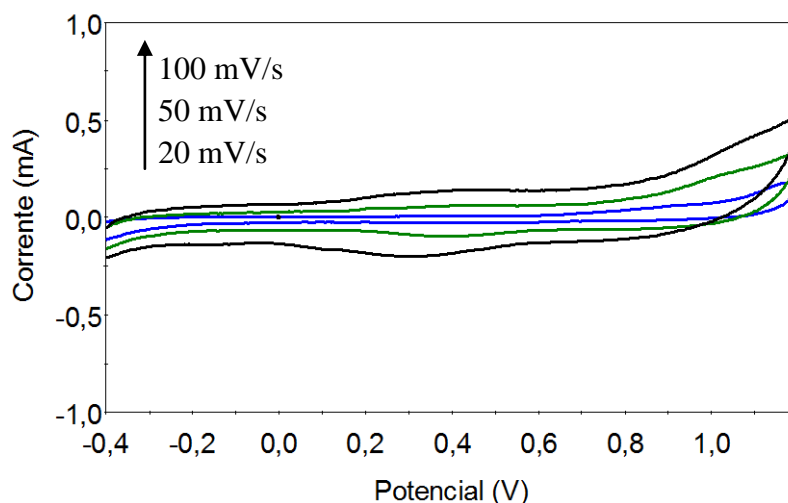


Figura 22: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo de C(gr) em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 a várias velocidades de varrimento (20, 50 e 100 mV/s). Intervalo de varrimento do potencial -0,4 a 1,2V.

De acordo com o voltamograma da figura 22, constatou-se um aumento na corrente com a variação da velocidade, dado que para um mesmo valor de potencial verificou-se um acréscimo da corrente. A variação registada foi a esperada para o efeito da velocidade de varrimento, porque a corrente de carga (ou corrente capacitiva) é proporcional à velocidade de varrimento, como pode ser verificável no gráfico 1. Através da representação linear determinou-se o declive e, conseqüentemente a capacidade de dupla camada: $0,9702 \text{ mF/cm}^2$. Este valor indica que a

capacidade de dupla camada atuou como um pequeno condensador, uma vez que, a mesma assemelha-se a um condensador usual.

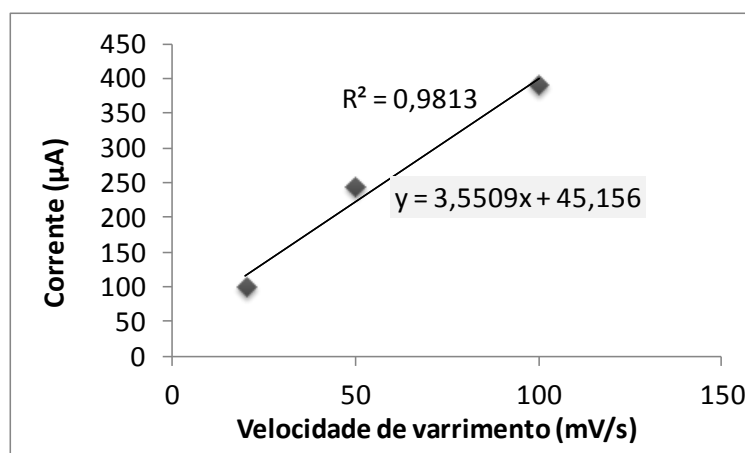


Gráfico 1: Relação entre a corrente e a velocidade de varrimento do eletrodo de C(gr) em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1.

Quando um eletrodo é mergulhado numa solução contendo o eletrólito, a interface, região onde o potencial eletrostático difere do interior da solução é eletronicamente neutra. Essa região é designada de dupla camada e representa a orientação de partículas, com cargas positivas e negativas na superfície do eletrodo em igual quantidade, para neutralizar a carga do eletrodo. A função do eletrodo não é apenas para fornecer elétrons para a interface, mas também remove-los da mesma, pois a carga na interface depende do potencial aplicado. Desse modo, a constante de proporcionalidade entre o potencial aplicado e a carga, devido às partículas ordenadas na região interfacial, é a capacidade da dupla camada. Por outro lado, a corrente que atravessa o eletrodo é a soma das correntes faradaica, uma vez que esta é devida à oxidação/redução das espécies eletroativas e não-faradaica. Uma parte dessa corrente é consumida pela carga da superfície da camada, não estando disponível para a reação do eletrodo. Essa corrente é denominada de corrente de carga. Como a corrente faradaica é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varrimento, a razão entre a corrente faradaica e a corrente de carga diminui com o aumento da velocidade, tornando a medição menos sensível. Desta forma, as velocidades de varrimento mais elevadas, as correntes capacitivas, tornam-se consideráveis [6-8].

3.1.2. Modificação do substrato com os tióis MPS e 4-ATP

A voltametria de dois elétrodos modificados, C(gr)/MPS e C(gr)/4-ATP, foi comparada com a eletrodo de C(gr), de modo a inferir a automontagem.

3.1.2.1. Estudo da voltametria cíclica do MPS

Na figura 23 encontra-se representado os voltamogramas obtidos do comportamento redox do eletrodo de C(gr), antes e após a sua imersão na solução de automontagem do tiol sobre o substrato, 1mM de MPS em etanol durante 2 horas. O estudo da superfície dos elétrodos foi efetuado numa solução aquosa de 0,2M de sulfato de sódio, ajustada a pH 1 com ácido sulfúrico. A escolha deste eletrólito deve-se à presença de iões sódio, que minimizam interferências com o grupo tiol.

Comparando os voltamogramas verifica-se que o eletrodo C(gr)/MPS apresentou uma ligeira diminuição da corrente na gama de potencial de 0,9V para 1,2V, o que infere da automontagem da SAM. Essa diminuição é devido ao bloqueio da transferência de eletrões uma vez que, a quantidade de iões acumulada na interface da solução, diminui devido à existência das moléculas do automontado. A formação compacta do filme automontado tornou-o impermeável ao eletrólito existente na solução, devido à sua carga negativa. Esse facto fez com que repelisse as espécies redox com carga também negativa, resultando numa transferência eletrónica reduzida com um pico muito baixo da corrente. Estes dois efeitos não serão totais, porque a espessura destes tióis não são significativas. Todavia, analisando apenas o eletrodo de C(gr)/MPS foi observado um ligeiro aumento na corrente para valores superiores a 0,8V, indicando que a camada de organotiol formada não é completamente isoladora quanto á transferência eletrónica. O ligeiro aumento da corrente a potenciais mais positivos pode ser atribuído á desadsorção oxidativa do filme automontado [9-12].

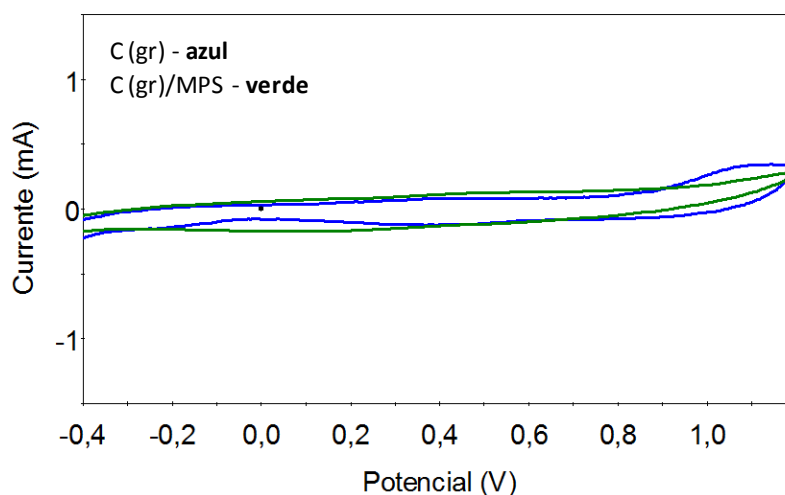


Figura 23: Comportamento voltamétrico redox dos eletrodos de C(gr) não modificado e modificado com MPS em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. Intervalo de varrimento do potencial -0,4 a 1,2V.

3.1.2.2. Estudo da voltametria cíclica do 4-ATP

O comportamento redox do eletrodo C(gr)/4-ATP está ilustrado na figura 24. O processo de automontagem do 4-ATP consistiu na imersão do eletrodo C(gr) numa solução de 10mM de 4-ATP em etanol também durante 2 horas. Para o estudo voltamétrico foi utilizada uma solução aquosa com o mesmo eletrólito e pH que no C(gr)/MPS.

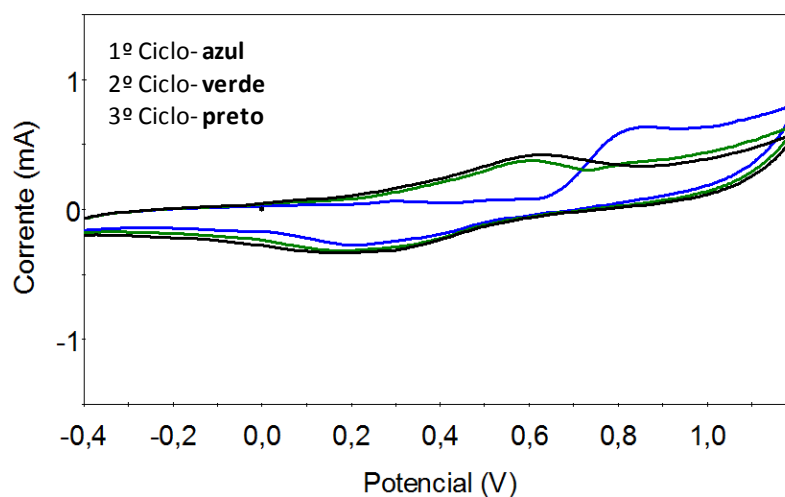


Figura 24: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo de C(gr)/4-ATP em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. Intervalo de varrimento do potencial -0,4 a 1,2V.

No elétrodo C(gr)/4-ATP a corrente difere, significativamente, da do elétrodo de C(gr), com o desenvolvimento de um pico de oxidação irreversível a 0,82V, correspondente à formação do catião radical do 4-ATP, através da oxidação do grupo amina [9]. No varrimento inverso o pico de redução ocorreu a 195,17 mV (tabela 3). Num segundo varrimento, este pico desapareceu, surgindo um par redox com um pico de oxidação a 0,59V, como resultado da reação entre o catião radical 4-ATP com uma molécula vizinha de 4-ATP, levando à formação de um dímero [9]. O dímero pode ser hidrolisado formando um radical de hidroquinona que exibe eletroatividade reversível (figura 25).

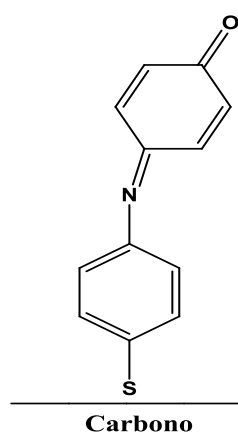


Figura 25: Produto da oxidação eletroquímica do 4-ATP/SAM (Adaptado da referência 13).

Nos voltamogramas consecutivos ao primeiro, não se verificaram alterações nos picos redox apenas se registou um aumento pouco significativo da corrente, que pode ser explicado pela presença da quinona/hidroquinona formadas do dímero de 4-ATP, existente na superfície do substrato que aumentam ao longo dos varrimentos [9].

Tabela 3: Dados eletroquímicos para a voltametria do automontado 4-ATP sobre o C(gr).

	Grafito / SAM	1º Par redox	
		E_p^{ox} / mV	E_p^{red} / mV
4-ATP	1º Ciclo	822,48	195,17
	2º Ciclo	592,03	204,77
	3º Ciclo	601,63	211,17

Essa variação da corrente anódica admite uma relação quase linear com a velocidade de varrimento indicando que as espécies eletroativas são adsorvidas na superfície do substrato de grafite

(gráfico 2). A concentração superficial das moléculas de 4-ATP adsorvidas na superfície do eletrodo pode ser calculada através da equação 7.

$$\Gamma = Q/nFA \quad (\text{Equação 7})$$

Onde Q é a carga do pico anódico (μC), n o número de elétrons trocado durante a reação, neste caso é 1, F a constante de Faraday ($96485,3 \text{ C mol}^{-1}$) e A a área real do eletrodo (cm^2). Obtendo-se uma concentração de $88 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ de moléculas de 4-ATP adsorvidas na superfície do eletrodo. Segundo Médard *et al* [9] para uma monocamada ser completa numa superfície de carbono vítreo, esta teria que ter uma concentração de $26 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ de moléculas de 4-ATP, logo a concentração obtida indica que formou-se mais do que uma monocamada na superfície do eletrodo de grafite (tabela 4).

Tabela 4: Concentração de moléculas de 4-ATP adsorvidas na superfície da grafite.

Tempo de imersão (horas)	Q (μC)	Γ ($10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$)
2	3128,12	88

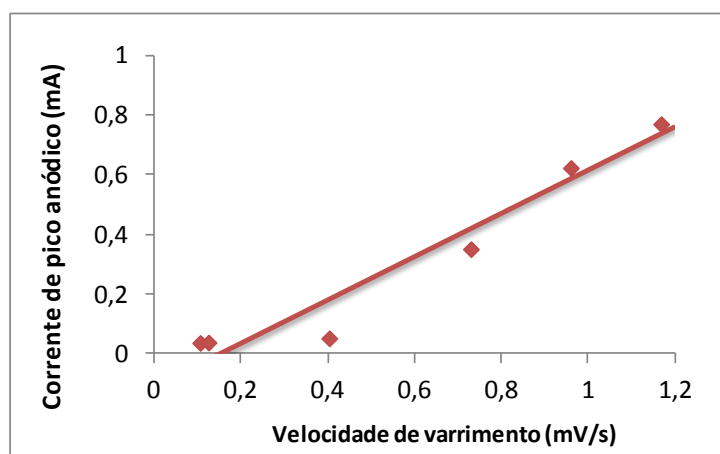
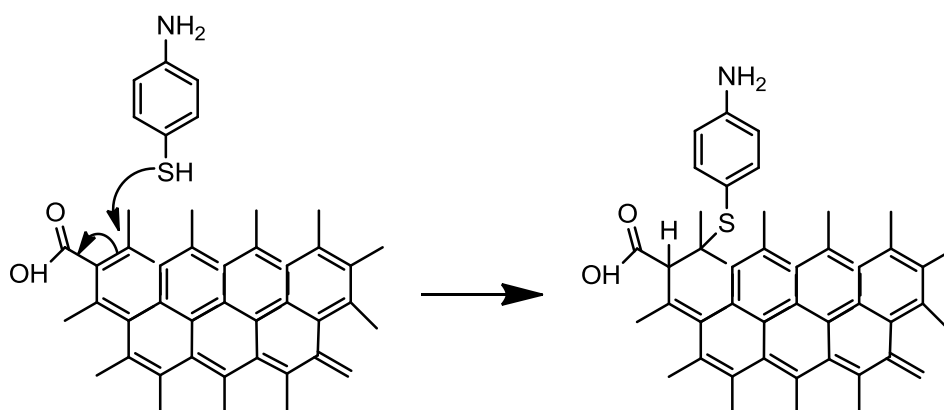


Gráfico 2: Variação da corrente anódica do eletrodo de C(gr)/4-ATP com a velocidade de varrimento em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1.

O mecanismo proposto para a adsorção química deste tiol aromático (4-ATP) na superfície do carbono, sugere que o enxofre do tiol reage com superfícies que contêm elementos como o azoto e oxigênio ou que as mesmas apresentem defeitos na sua constituição. Desse modo, ocorre um ataque

nucleófilo ao carbono sp^2 que é ativado pela presença de oxigénios existentes na vizinhança (esquema 5).



Esquema 5: Mecanismo da adsorção química do 4-ATP na superfície do carbono vítreo oxidado (Adaptado da referência 9).

3.1.3. Electropolimerização da polianilina

A síntese eletroquímica de monómeros para a obtenção de filmes de polímeros condutores origina filmes com melhores propriedades mecânicas e eletroquímicas, comparativamente, à síntese química, sendo amplamente descrita na literatura [14,15].

Nesse sentido, para a preparação de polímeros é necessário estabelecer as condições de trabalho com ensaios prévios do comportamento de substratos e sistemas a utilizar, como efetuado anteriormente. Contudo, durante a formação do polímero pode ser necessário diminuir o potencial máximo aplicado, para evitar a sobreoxidação dos filmes. Neste capítulo, a síntese eletroquímica da polianilina foi discutida com base nos resultados obtidos para diferentes valores do limite de potencial anódico, condições eletroquímicas e nos substratos de grafite e grafite/SAM.

3.1.3.1. Síntese eletroquímica da PANI sobre a grafite

A PANI foi eletrodepositada por via potenciodinâmica sobre o eléctrodo de C(gr), de modo a comparar com a PANI sobre o eléctrodo C(gr)/SAM. Nesse sentido, procedeu-se à variação do potencial de viragem do varrimento para possibilitar a comparação, por voltametria cíclica dos diversos filmes obtidos. Escolheu-se como potenciais indicados para a viragem do varrimento 0,80;

0,85 e 0,90V, por tratarem-se de potenciais possibilitados pela voltametria efetuada anteriormente para o C(gr), assim como o valor inicial.

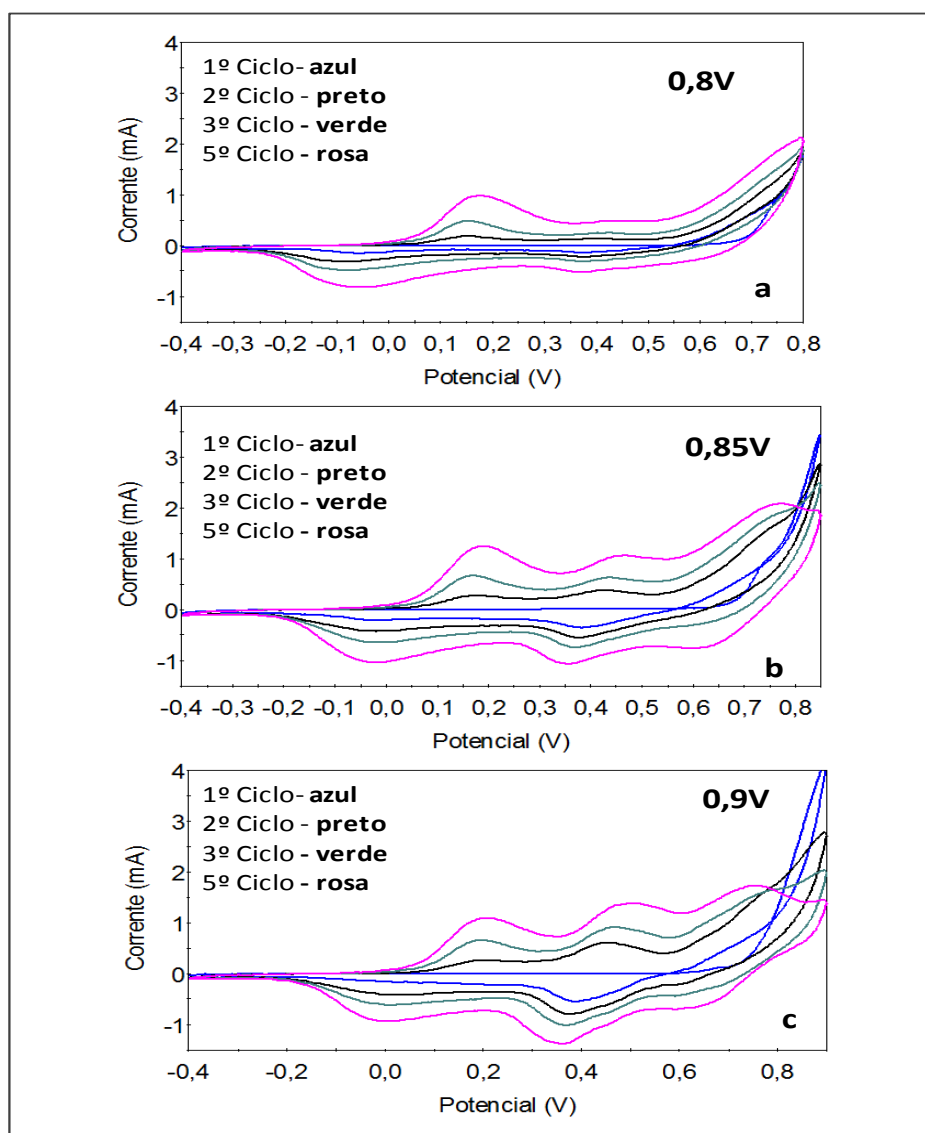


Figura 26: Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina com 5 ciclos sobre o elétrodo de C(gr) a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. Solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M e anilina 0,1M a pH 1. Intervalo de varrimento do potencial -0,4 a 0,9V. (a) $E_v=0,8V$, (b) $E_v=0,85V$ e (c) $E_v=0,9V$.

Analisando os voltamogramas da figura 26, a maior corrente anódica e o cruzamento das correntes aos potenciais mais elevados, verificados no primeiro ciclo são características do processo de nucleação. Desse modo, a polimerização oxidativa da anilina ocorre através da formação de moléculas de dímero durante a nucleação, a qual é seguida por uma reação de oligomerização nas primeiras fases de crescimento da polianilina. A formação dos oligómeros de cadeia curta para

formar o polímero evidencia um fenómeno autocatalítico da polimerização da anilina. A polimerização começa a partir do primeiro pico voltamétrico durante o primeiro ciclo de varrimento, ou seja, aproximadamente ao potencial 0,6V. É ainda de salientar, que a corrente de oxidação e redução á medida que se vai formando o polímero aumenta com o aumento do número de ciclos.

No potencial mais baixo (0,8V) obteve-se um melhor filme de polianilina, dado que a corrente do segundo par redox é menos intensa (figura 26a), comparada com os outros (figuras 26b e 26c). O aumento do potencial de viragem de varrimento amplifica o segundo par redox. Este par redox é indesejável e pode ser atribuído aos anéis quinóides da estrutura da PANI, representando a transformação da benzoquinona a hidroquinona. Este facto, provavelmente, acarretou para uma sobreoxidação do polímero [16]. Esta evidência será atestada com a interpretação da voltametria da PANI, desenvolvida mais adiante na voltametria redox.

3.1.3.2. Síntese eletroquímica da PANI sobre o filme automontado

A PANI foi depositada sobre os elétrodos de C(gr)/4-ATP e C(gr)/MPS a diferentes potenciais de viragem de varrimento, 0,8 e 0,9V e com diferente número de ciclos (1, 2 e 5 ciclos). Não foi utilizado o potencial 0,85V, porque a sua deposição sobre o C(gr) não evidenciou diferenças relevantes, quando comparado com os outros potenciais, pois este sistema aparentou ter um comportamento intermédio.

Os voltamogramas de crescimento da PANI, para o mesmo potencial de varrimento anódico, não diferiram significativamente, para qualquer um dos substratos.

Comparando o potencial de 0,8V (figuras 27a, 27b e 27c) com o de 0,9V (figura 27d, 27e e 27f) do elétrodo C(gr)/MPS/PANI foi notado uma menor intensidade da corrente, uma vez que o potencial é mais baixo, não ocorrendo a sobreoxidação do polímero, evidenciado pelo segundo par redox.

A diminuição do potencial de oxidação do monómero, com o número de ciclos observado nos diferentes substratos, indica um processo autocatalítico de polimerização da anilina.

Na electropolimerização da anilina com 5 ciclos obtém-se uma estrutura do polímero semelhante aos descritos na literatura [17]. Sugerindo que, apenas quando a polianilina começa a crescer sobre si própria, obtém-se uma melhor definição dos picos. Este facto será desenvolvido mais adiante.

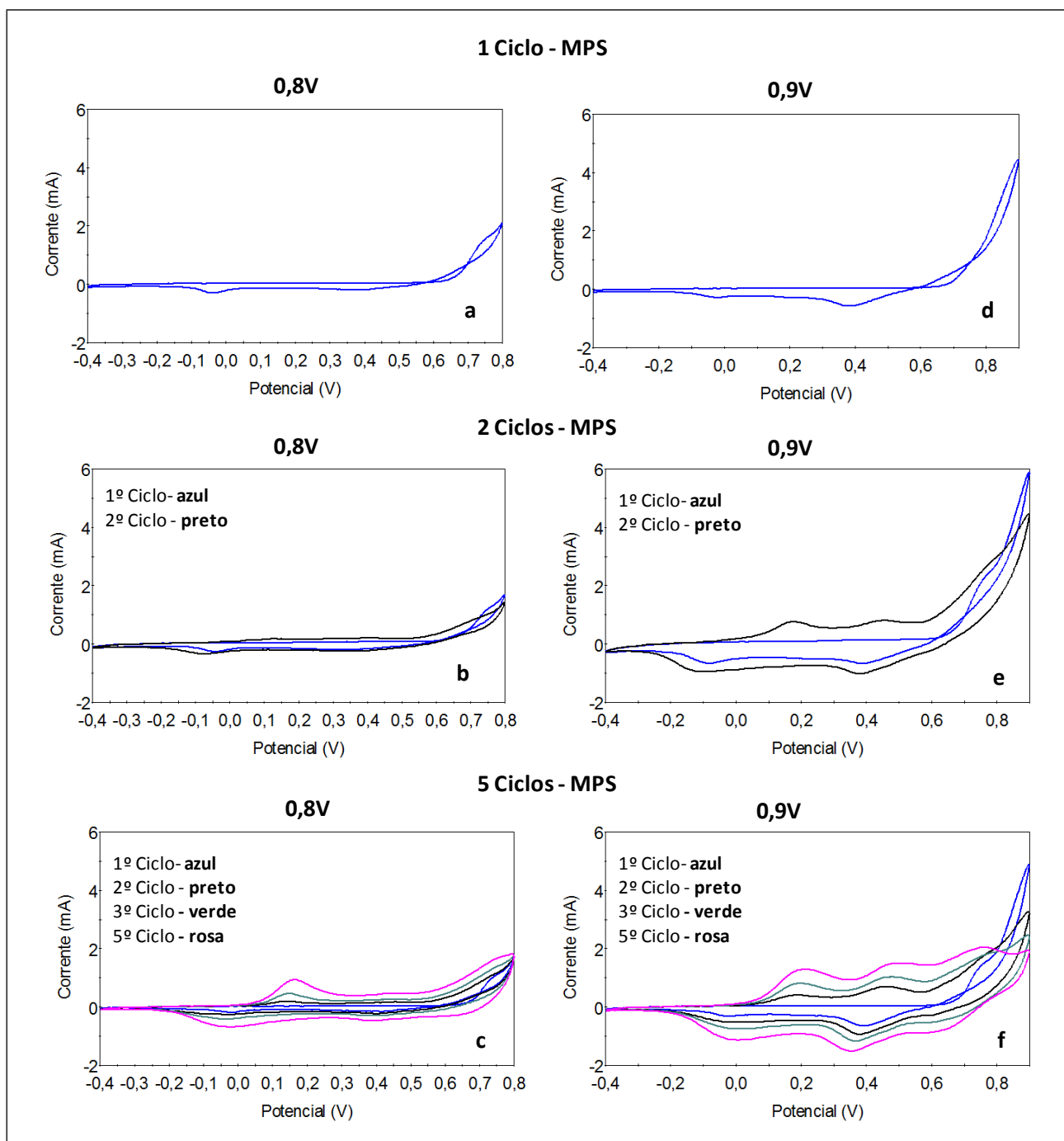


Figura 27: Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina sobre o elétrodo de C(gr)/MPS a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. Solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M e anilina 0,1M a pH 1. (a), (b), (c) com E_v=0,8V e (d), (e), (f) com E_v=0,9V.

Os mesmos aspetos foram evidenciados também no elétrodo C(gr)/4-ATP/PANI, como ilustra a figura 28.

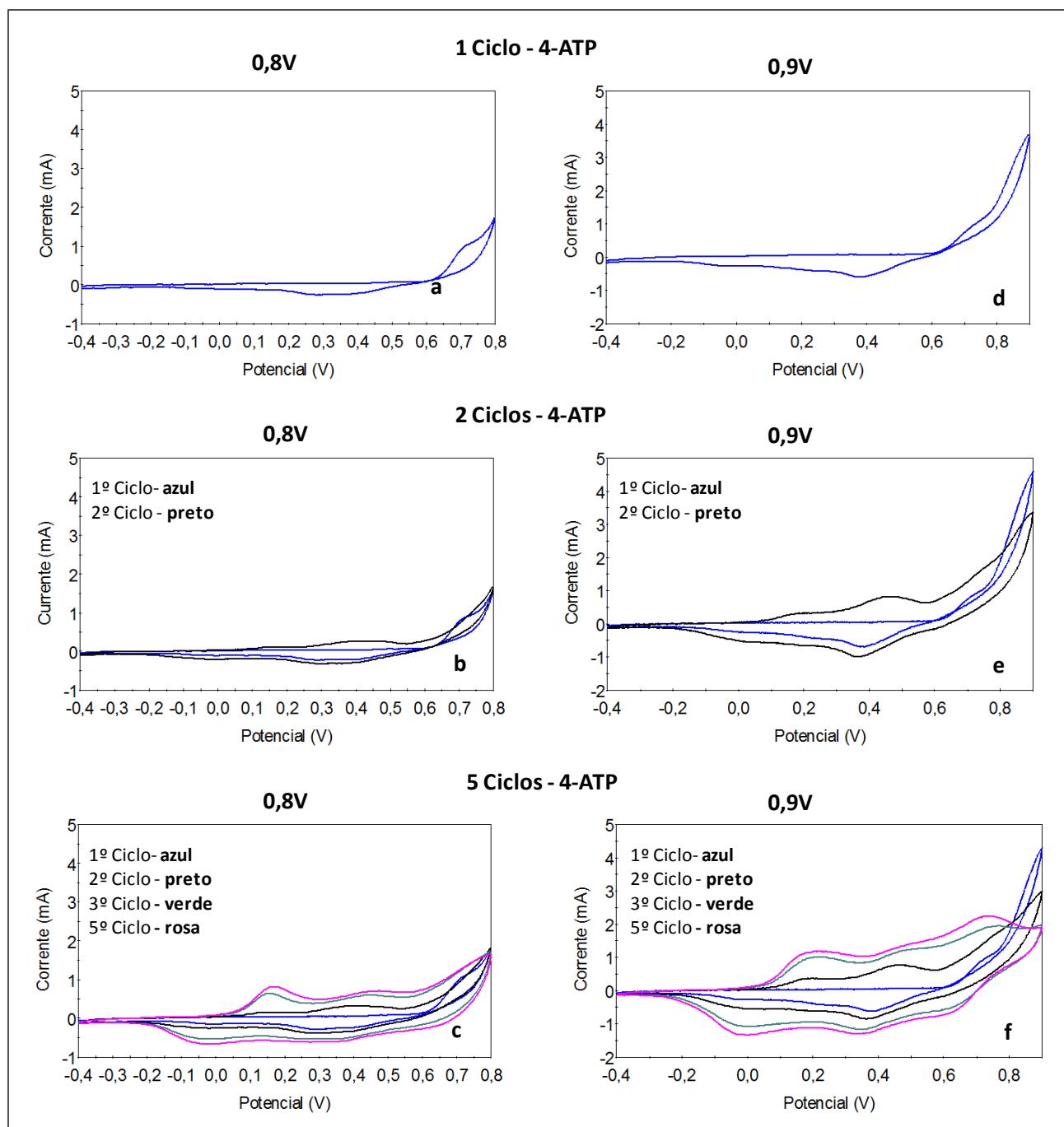


Figura 28: Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina sobre o elétrodo de C(gr)/4-ATP a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. Solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M e anilina 0,1M a pH 1. (a), (b), (c) com $E_v=0,8\text{V}$ e (d), (e), (f) com $E_v=0,9\text{V}$.

3.1.4. Voltametria cíclica dos eletrodos modificados C(gr)/PANI, C(gr)/MPS/PANI e C(gr)/4-ATP/PANI

3.1.4.1. Estudo do comportamento redox da PANI sobre a grafite e monocamada automontada a pH 1

3.1.4.1.1. Efeito do limite do potencial anódico

Na figura 29 são comparados os voltamogramas obtidos com 5 ciclos de crescimento do eletrodo C(gr)/PANI com diferentes limites do potencial anódico de varrimento. O estudo do comportamento eletroquímico foi efetuado com uma solução aquosa de sulfato de sódio a pH 1.

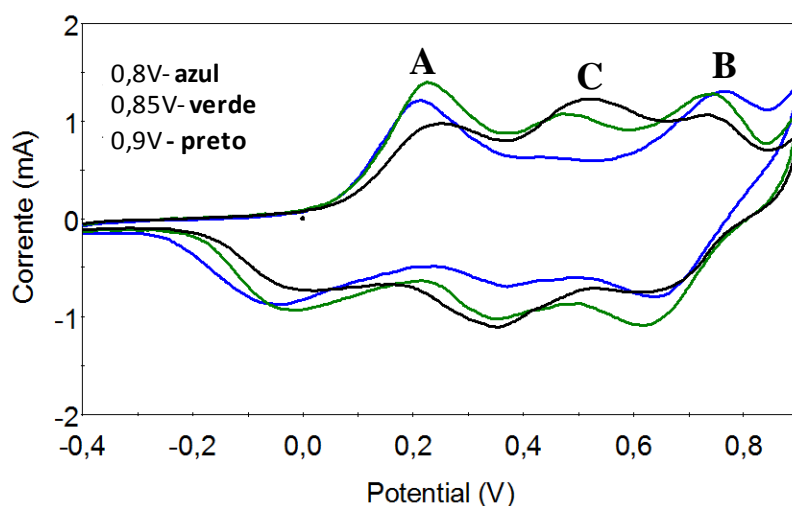


Figura 29: Comparação do comportamento voltamétrico redox dos eletrodos de C(gr) modificado com PANI em solução aquosa de 0,2M Na₂SO₄ a diferentes potenciais de viragem (0,8V, 0,85V e 0,9V) com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

Com uma característica comum dos vários eletrodos modificados, para um valor de potencial anódico de viragem do voltamograma cíclico, durante a eletrossíntese de 0,8V, observa-se um voltamograma característico da PANI relativamente bem definido, com dois pares redox preponderantes (A e B), correspondentes às conversões redox leucoesmeraldina/esmeraldina e esmeraldina/fernigranilina (esquema 6) e um par redox adicional (C) entre eles [18,19]. Este par redox com o aumento do limite do potencial anódico torna-se mais proeminente enquanto os restantes perdem a sua definição.

Os potenciais picos dos pares redox apresentados na tabela 5, indicam que o terceiro par redox não foi afetado significativamente, enquanto o primeiro par o foi. Uma vez que este na oxidação desvia-se para valores menos positivos, com a diminuição do potencial de viragem.

Segundo a literatura, o potencial do primeiro e terceiro par redox obtidos com o mesmo eléctrodo de referência, correspondem aos valores 0,17V e 0,76V [22] respetivamente. Valores estes, que se assemelham aos obtidos experimentalmente.

Tabela 5: Dados eletroquímicos para a voltametria do filme de PANI em solução aquosa de 0,2M Na₂SO₄ sobre o eléctrodo de C(gr) a diferentes potenciais anódicos.

Grafite / PANI	1º Par redox		2º Par redox		3º Par redox		
	E _p ^{ox} / mV	E _p ^{red} / mV	E _p ^{ox} / mV	E _p ^{red} / mV	E _p ^{ox} / mV	E _p ^{red} / mV	
C(gr)	Ev = 0,8V	213,60	-69,80	426,81	369,60	749,20	645,22
	Ev = 0,85V	223,99	-38,61	471,01	343,61	746,60	632,20
	Ev = 0,9V	247,40	-28,20	504,81	356,61	744,01	666,01

As cargas de oxidação dos diversos filmes de PANI foram comparadas, para compreender se a alteração na relevância dos picos também afeta as cargas envolvidas no processo redox. Os valores da carga encontram-se descritos na tabela 6. Através dos dados obtidos, verificou-se que nos potenciais de limite anódico, 0,85V e 0,9V, estão envolvidas uma maior quantidade de carga. Este facto, provavelmente, deveu-se às cargas que antes estavam envolvidas em determinados processos redox, passaram a estar envolvidas noutros, possivelmente na sobreoxidação do polímero.

Tabela 6: Cargas de oxidação do eléctrodo de C(gr)/PANI a diferentes potenciais de limite anódico.

C(gr)/PANI	Carga (µC cm ⁻²)
0,8V	9,0
0,85V	11,8
0,9V	10,5

O comportamento do eletrodo de C(gr)/MPS/PANI, com 5 ciclos de crescimento e com diferente limite anódico de potencial foi estudado, como ilustra a figura 30a. Comparando os filmes de PANI obtidos, verificou-se que com o aumento do potencial anódico, o segundo par redox torna-se mais acentuado que o primeiro e o terceiro picos redox característicos do polímero.

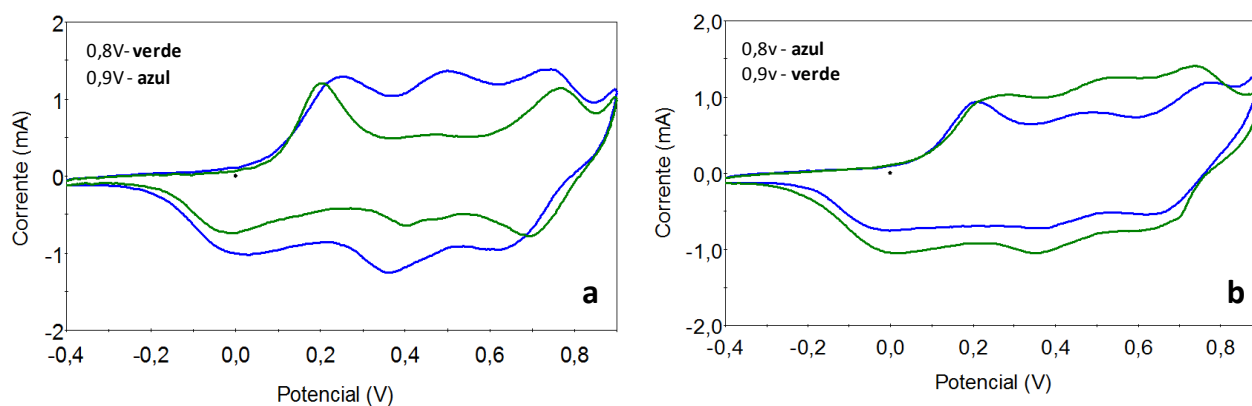


Figura 30: Comportamento voltamétrico redox dos eletrodos (a) C(gr)/MPS/PANI (5 ciclos) e (b) C(gr)/4-ATP/PANI (5 ciclos) em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com diferente potencial de limite anódico a 20 mV/s como velocidade de varrimento.

A diferença entre os filmes evidenciada pela voltametria cíclica deve-se, provavelmente, à formação de cadeias menos regulares, a par da sobreoxidação do polímero, visto que as condições de síntese foram bastante intensas. Neste caso, um maior potencial anódico, fez com que o polímero sofresse reações secundárias, levando à perda da eletroatividade. Esta ocorrência é devido à oxidação/redução de um produto de degradação, provavelmente, resultante da cisão da cadeia por hidrólise dos grupos amino, para formar a benzoquinona [17,19,23].

O limite do potencial anódico de varrimento foi igualmente estudado no eletrodo C(gr)/4-ATP/PANI, com 5 ciclos de crescimento e diferente potencial de viragem (0,8 e 0,9V). Observando a figura 28b verifica-se que existe alguma diferença entre os voltamogramas, mas não muito significativa. Contudo, pode dizer-se que o melhor filme de PANI igualmente obtido com um menor potencial, neste caso 0,8V, tem o segundo par redox menos intenso, quando comparado com o par redox do filme crescido a um maior potencial de viragem do varrimento. Os valores dos potenciais de pico redox da PANI, obtidos experimentalmente, para cada um dos diferentes limites de potencial anódico, encontram-se descritos na tabela 7. Verifica-se que, de forma semelhante ao C(gr) /PANI, observa-se com o C(gr) /MPS/PANI e C(gr) / 4-ATP/ PANI.

Tabela 7: Dados eletroquímicos para a voltametria do filme de PANI em solução aquosa de 0,2M Na₂SO₄ sobre o eletrodo de C(gr)/SAM a diferentes potenciais anódicos.

Grafite / SAM / PANI		1º Par redox		2º Par redox		3º Par redox	
		E _p ^{ox} / mV	E _p ^{red} / mV	E _p ^{ox} / mV	E _p ^{red} / mV	E _p ^{ox} / mV	E _p ^{red} / mV
MPS	E _v = 0,8V	203,20	-20,40	478,80	398,20	764,81	697,21
	E _v = 0,9V	247,40	-20,40	497,01	356,60	744,01	655,61
4-ATP	E _v = 0,8V	205,80	-38,61	481,40	377,41	754,40	660,81
	E _v = 0,9V	234,39	-17,80	523,00	359,20	744,01	694,61

De modo a concluir uma possível influência do substrato, sobre o qual polimeriza a PANI sobre a sua voltametria, compararam-se o comportamento voltamétrico dos eletrodos de C(gr) modificados com PANI, MPS/PANI e 4-ATP/PANI, como demonstra a figura 31. Analisando os voltamogramas verificaram-se diferenças pouco significativas no comportamento dos eletrodos, embora, o eletrodo C(gr)/4-ATP/PANI seja o eletrodo que difere mais dos restantes. No caso deste eletrodo, pode ocorrer um efeito derivado do rearranjo da molécula do automontado. Contudo, é de lembrar que a superfície dos eletrodos após o seu tratamento, não é idêntica, mas semelhante.

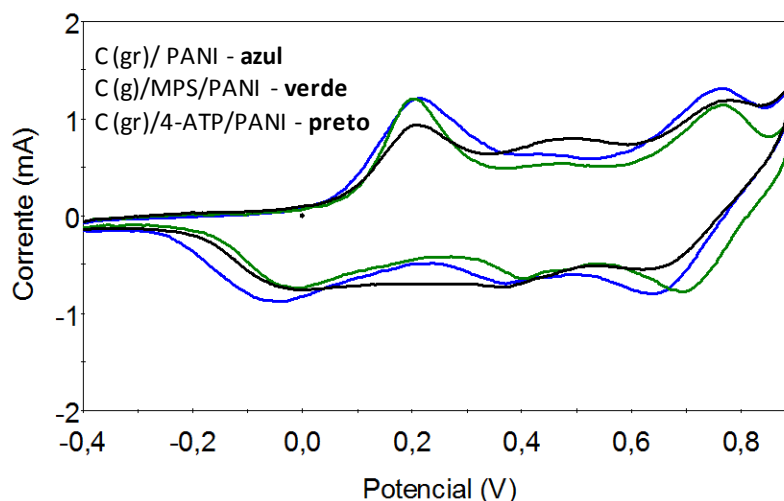


Figura 31: Comparação do comportamento voltamétrico dos eletrodos de C(gr)/PANI e C(gr)/SAM/PANI em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1 com um potencial de viragem 0,8V e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

As cargas de oxidação dos três elétrodos foi determinada e os valores encontram-se apresentados na tabela 8. É notório que as cargas não são iguais em todos os substratos, o que indica a interação destes sobre os processos redox envolvidos na PANI.

Tabela 8: Cargas de oxidação dos elétrodos de C(gr)/PANI e C(gr)/SAM/PANI com 5 ciclos de crescimento.

Elétrodos	Carga ($\mu\text{C cm}^{-2}$)
C(gr)/PANI	9,0
C(gr)/MSP/PANI	7,9
C(gr)/4-ATP/PANI	8,1

Os dados eletroquímicos dos elétrodos C(gr)/PANI e C(gr)/SAM/PANI obtidos experimentalmente, encontram-se descritos na tabela 9. Como pode ser observado, os potenciais dos três elétrodos não diferenciam significativamente dos relatados na literatura [22].

Tabela 9: Dados eletroquímicos para a voltametria do filme de PANI em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M sobre diferentes substratos com 5 ciclos de crescimento a 0,8V.

Grafite / SAM / PANI	1º Par redox				3º Par redox			
	E_p^{ox}/mV	$i_p^{ox}/\mu\text{A}$	E_p^{red}/mV	$i_p^{red}/\mu\text{A}$	E_p^{ox}/mV	$i_p^{ox}/\mu\text{A}$	E_p^{red}/mV	$i_p^{red}/\mu\text{A}$
C(gr)/PANI	213,60	1202,61	-69,80	-578,82	764,81	724,18	640,02	-305,14
C(gr)/4ATP/PANI	205,80	905,5	-25,60	-397,46	754,40	155,52	660,81	-254,19
C(gr)/MPS/PANI	203,20	1166,59	-20,40	-507,21	767,41	647,79	697,21	-476,

3.1.4.1.2. Reprodutibilidade do filme

A reprodutibilidade do eletrodo de C(gr) /PANI foi testada efetuando-se vários ensaios, a uma mesma velocidade de varrimento para cada um dos potenciais de viragem 0,8; 0,85 e 0,9V até obter-se dois voltamogramas sucessivos indistinguíveis. Facto conseguido, usualmente, ao fim de 4 a 8 voltamogramas.

No voltamograma da figura 32a, onde é ilustrado o comportamento voltamétrico do eletrodo C(gr)/PANI, observou-se que após a realização de ciclos sucessivos do filme, a corrente do segundo par redox torna-se mais acentuada com o número de ciclos efetuados. Podendo dizer-se que a estrutura do polímero foi alterada ao longo dos vários varrimentos. A repetição dos ciclos de varrimento sucessivos originou uma diferença significativa nos voltamogramas, sendo que o primeiro e o terceiro par redox foram diminuindo, contrariamente ao segundo que foi aumentando, tornando o filme menos bom. Na figura 32b, verifica-se o mesmo acontecimento.

A figura 32c apresenta uma maior reprodutibilidade do filme, pois no primeiro voltamograma já foi evidenciado o par redox intermediário e, portanto, não foram necessários muitos voltamogramas para conseguir-se obter reprodutibilidade. Desse modo, verifica-se que a um potencial mais elevado, obtém-se, em contraste com uma melhor reprodutibilidade, um filme de pior qualidade.

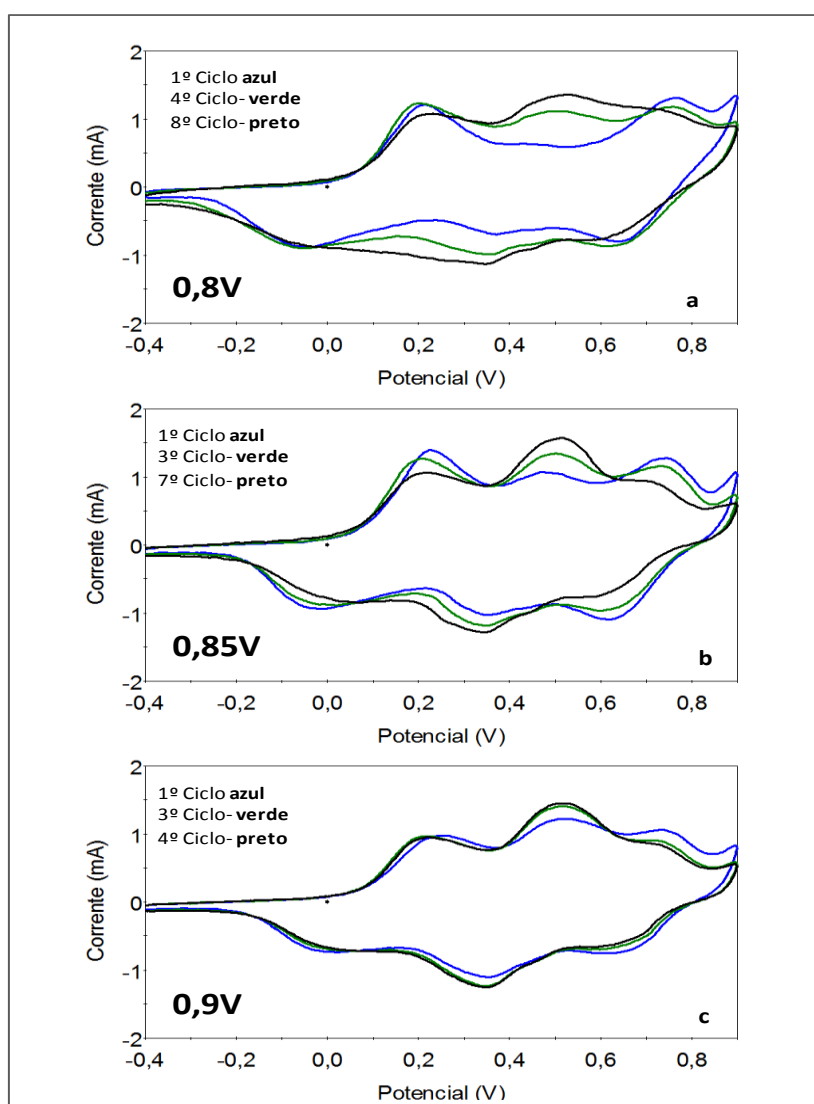


Figura 32: Comparação do comportamento voltamétrico dos eletrodos de C(gr) modificado com PANI em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com diferentes potenciais de viragem e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) 0,8V, (b) 0,85V e (c) 0,9V.

Como desenvolvido anteriormente em 5.2.4.1.1., o primeiro e o terceiro par redox obtidos a 0,8V, assemelharam-se a outros substratos descritos na literatura. Esses picos correspondem à transformação da base leucoesmeraldina para o sal esmeraldina e deste o sal de pernigranilina. No varrimento inverso, os mesmos correspondem à conversão do sal pernigranilina para o sal esmeraldina, que por sua vez forma a leucoesmeraldina base [18,24,25].

Além disso, verificou-se que após a realização de ciclos de varrimento sucessivos no filme, a intensidade da corrente do primeiro pico anódico (i_{pa}) aumenta diretamente com a raiz quadrada da velocidade de varrimento e com a velocidade de varrimento. No entanto, como a linearidade entre i_{pa} e $v^{1/2}$ é mais elevada, indica que este processo é controlado por difusão no transporte de massa da espécie eletroativa, como demonstrado no gráfico seguinte [26].

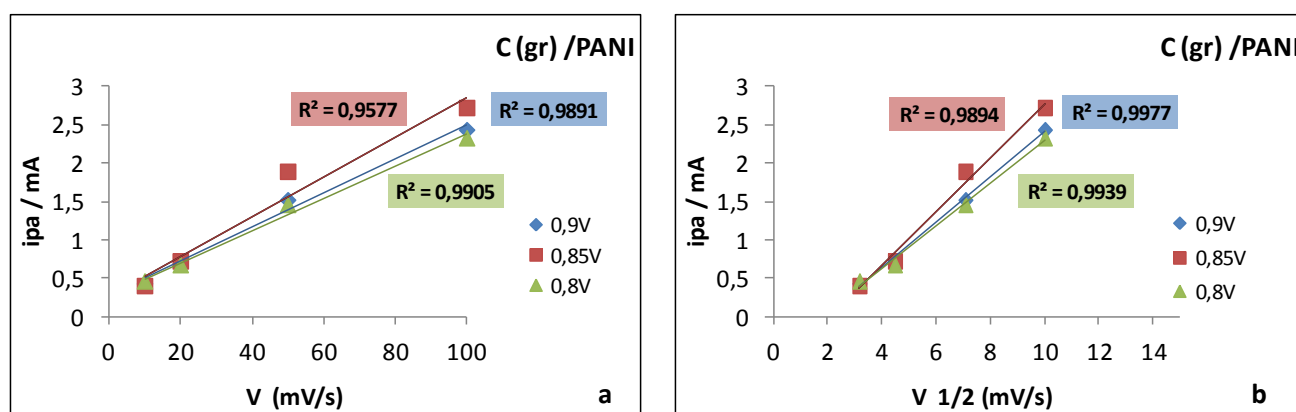


Gráfico 3: Relação entre a intensidade da corrente anódica e (a) velocidade de varrimento (b) raiz quadrada da velocidade de varrimento referente ao crescimento da polianilina onde variou-se o limite anódico do varrimento de potencial.

Para estudar a reprodutibilidade do eletrodo de C(gr)/MPS/PANI, efetuaram-se vários ciclos sucessivos à mesma velocidade de varrimento.

Tal como verificado no eletrodo C(gr)/PANI, em ambos os potenciais de limite anódico, a corrente do segundo par redox aumenta com o número de ciclos de varrimento, embora mais evidenciado no potencial de 0,8V, em que a estrutura do polímero altera-se drasticamente (figura 33a).

Comparando, as duas figuras (33a e 33b) verifica-se que para um potencial mais baixo é necessário um maior número de varrimentos até a estrutura do polímero estabilizar, enquanto no potencial de 0,9V, é necessário praticamente apenas metade dos varrimentos. Este facto ocorre possivelmente, porque no potencial de 0,9V, a estrutura do polímero já se encontra com uma maior

quantidade de cadeias menos regulares, que com a realização de varrimentos sucessivos no filme, as mesmas não sofrem alterações.

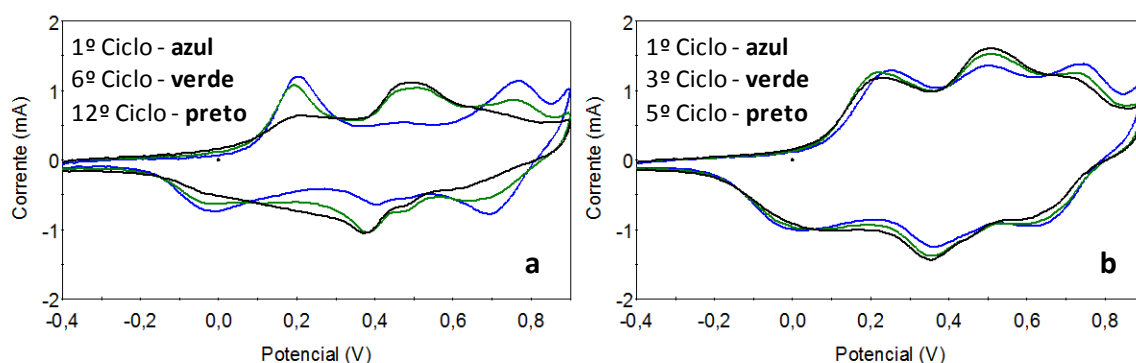


Figura 33: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo C(gr)/MPS/PANI (5 ciclos) em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) $E_v = 0,8\text{V}$ e (b) $E_v = 0,9\text{V}$.

O mesmo estudo foi efetuado para o eletrodo C(gr)/4-ATP/PANI com 5 ciclos de crescimento, como demonstra a figura 34. De forma semelhante ao C(gr)/PANI e C(gr)/MPS/PANI verifica-se com o C(gr)/4-ATP/PANI.

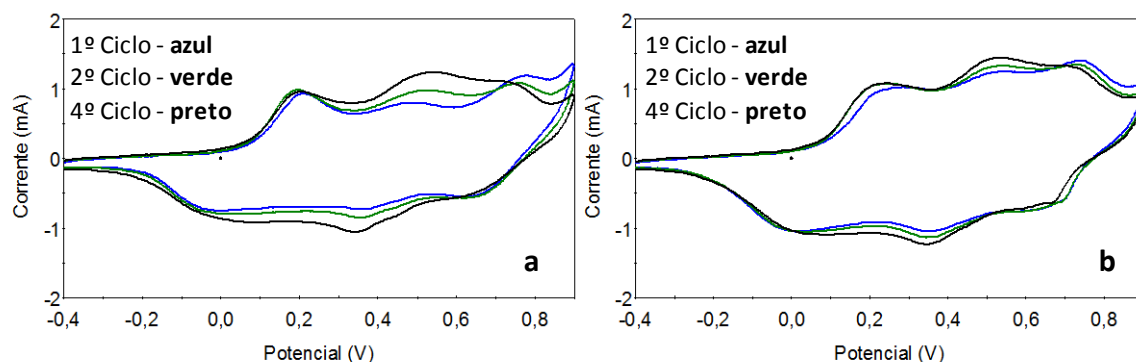


Figura 34: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo C(gr)/4-ATP/PANI (5 ciclos) em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) $E_v = 0,8\text{V}$ e (b) $E_v = 0,9\text{V}$.

No gráfico 4, é ilustrado uma representação gráfica da variação da corrente do primeiro pico anódico, com a raiz quadrada da velocidade de varrimento, de modo a comprovar-se, ou não, se a transferência de carga elétrica é controlada por difusão, após a repetição de ciclos de varrimento sucessivos do filme. Verifica-se que a intensidade da corrente do primeiro pico anódico, aumenta tanto com a raiz quadrada da velocidade de varrimento, como com a velocidade de varrimento. Contudo, como a linearidade é superior em i_{pa} vs $v^{1/2}$, este processo é controlado por difusão [26].

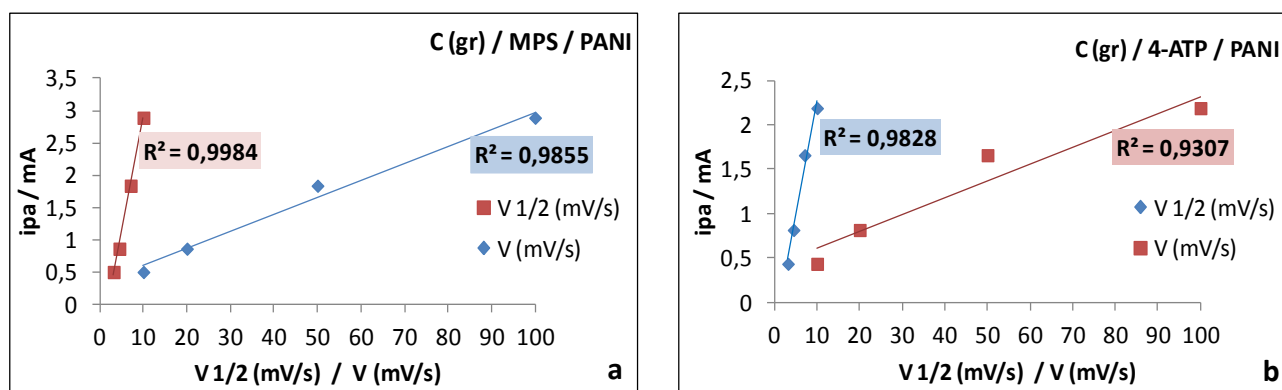


Gráfico 4: Relação entre a intensidade da corrente anódica e a raiz quadrada da velocidade de varrimento/velocidade de varrimento referente aos elétrodos (a) C(gr)/MPS/PANI e (b) C(gr)/4-ATP/PANI. Ambos com 5 ciclos de crescimento de polianilina.

3.1.4.1.3. Efeito da espessura do filme

Com o objetivo de verificar o efeito da espessura do filme de PANI, os elétrodos de C(gr)/MPS e C(gr)/4-ATP foram testados em solução aquosa de 0,2M de sulfato de sódio a pH 1, por recurso à voltametria cíclica, onde foi variado o número de ciclos de crescimento do polímero. O C(gr)/PANI não foi estudado, uma vez que, anteriormente verificou-se que este não diferenciava significativamente dos elétrodos com o filme automontado (figura 31 e tabela 9).

A voltametria da PANI é um pouco influenciada pelo número de ciclos de crescimento (figura 35).

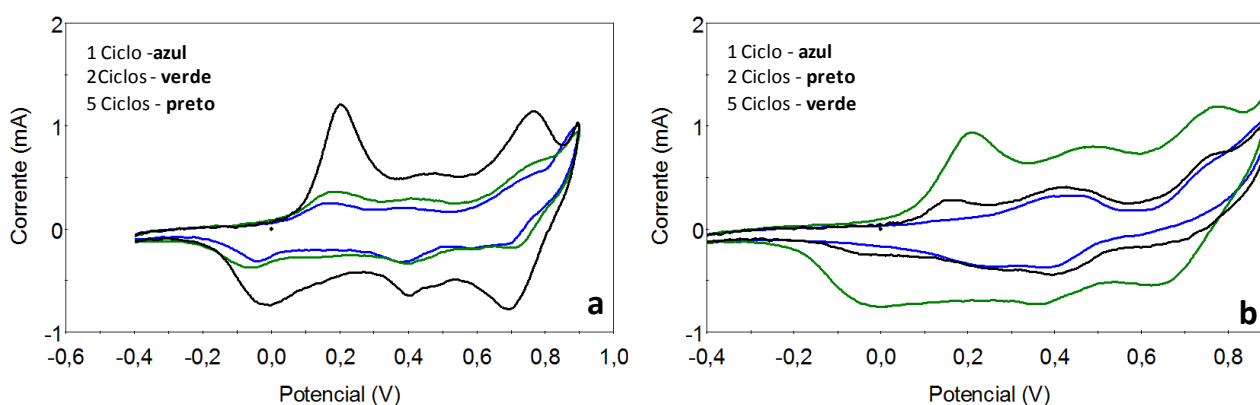


Figura 35: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos (a) C(gr)/MPS/PANI e (b) C(gr)/4-ATP/PANI obtidos com diferente número de ciclos e com um potencial de viragem de 0,8V em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

O comportamento redox típico do polímero é, particularmente, evidente para filmes obtidos com o maior número de ciclos, que sugere alguma influência do substrato subjacente. Sendo mais visível no C(gr)/MPS/PANI. Esse facto, presumivelmente, advirá da porosidade do substrato, pois inicialmente a PANI polimeriza sobre a grafite e depois sobre si própria. Ao polimerizar sobre a grafite cobre grande parte dos poros existentes na superfície e quando os mesmos começam a ficar cobertos com PANI, é evidenciada a voltametria típica. Facto comprovado com dados da literatura, indicativos de que a morfologia do substrato de grafite é rugosa e porosa, como ilustrado na figura 36 [27-29].

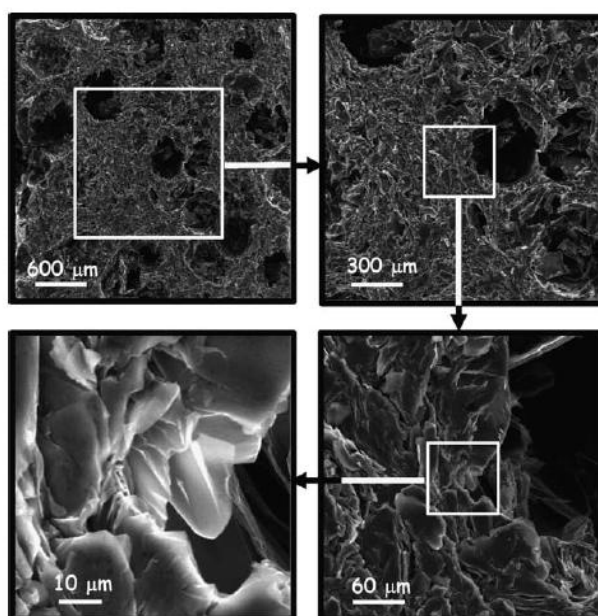


Figura 36: Imagens dos poros da grafite com diferentes escalas obtidas pela microscopia eletrónica de varrimento, SEM (Adaptado da referência 29).

Porém, a polimerização da PANI sobre a grafite não cobre totalmente os seus poros, pois o filme polimérico, mesmo com elevado número de ciclos de crescimento (60 ciclos), apresenta poros na sua morfologia (figura 37). Os poros da polianilina possibilitam a difusão das espécies do soluto e, conseqüentemente participam nas reações redox da interface polímero/solução [27].

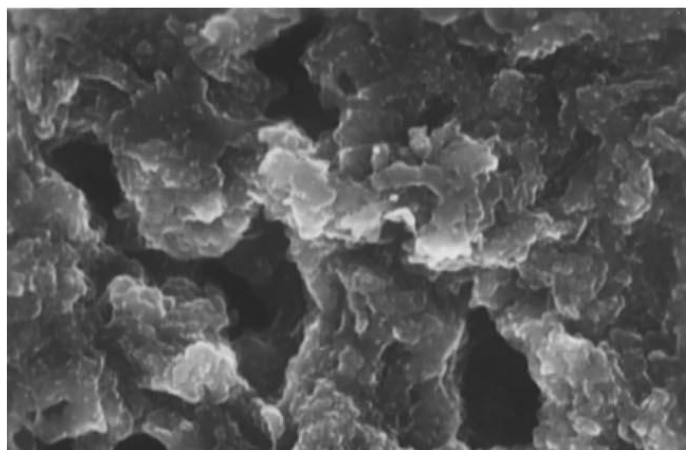


Figura 37: Imagem de grafite com polianilina eletrodepositada com 60 ciclos sobre a sua superfície obtida através da microscopia eletrônica de varrimento, SEM (Adaptado da referencia 27).

A corrente crescente observada com o número de ciclos, indica o aumento da espessura do filme, que pode ser confirmado através das cargas obtidas da componente de oxidação dos voltamogramas (tabela 10). Assim, quanto maior o número de ciclos de crescimento da PANI e à medida que aumenta a espessura do filme, mais evidente são as características do polímero.

Tabela 10: Cargas de oxidação dos elétrodos de C(gr)/SAM /PANI com diferente número de ciclos.

C(gr)/SAM/PANI	Número de ciclos	Carga ($\mu\text{C cm}^{-2}$)
MPS	1	3,4
	2	4,9
	5	8,3
4-ATP	1	3,1
	2	4,6
	5	9,2

A espessura do filme da PANI sobre o C(gr)/MPS/PANI e C(gr)/4-ATP/PANI pode ser estimada através da equação 8.

$$Th = (0,059 \pm 0,007) \times ip + (0,04 \pm 0,09) \quad (\text{Equação 8})$$

Onde Th representa a espessura do filme e ip a corrente de pico em mA cm^{-2} do primeiro pico de oxidação da PANI. A corrente de pico, posteriormente, é dividida pela área do elétrodo para obter-se a densidade de corrente de pico [2].

Na tabela 11, são apresentados os valores correspondentes à espessura do filme dos diferentes ciclos de crescimento da PANI (1, 2 e 5 ciclos). Analisando os dados não se verificam diferenças significativas entre os filmes de PANI do C(gr)/MPS/PANI e C(gr)/4-ATP/PANI. Contudo, como seria de esperar, o filme torna-se mais espesso com o aumento do número de ciclos. Comparando estes valores com o C(gr)/PANI, a espessura do filme obtido é semelhante aos elétrodos contendo monocamadas automontadas. Esta situação indica que as monocamadas influenciam minimamente a espessura do filme de PANI.

Tabela 11: Espessura do filme de PANI com diferentes ciclos de crescimento.

Eléttodos	Espessura do filme (μm)		
	1 ciclo	2 ciclos	5 ciclos
C(gr)/PANI	400	430	560
C(gr)/MPS/PANI	400	430	550
C(gr)/4-ATP/PANI	400	420	530

3.1.4.2. Comparação do comportamento redox dos eléttodos de C(gr)/MPS/PANI e C(gr)/4-ATP/PANI a diferentes pHs

Comparando o comportamento voltamétrico dos eléttodos de C(gr)/MPS/PANI e C(gr)/4-ATP/PANI a diferentes valores de pH (1, 3, 5), é notório, na figura 38, a diferença decorrente entre os pares redox. Esse acontecimento deve-se á perda de eletroatividade do polímero, a valores de pH menos ácidos, indicando que o melhor pH, de entre os utilizados para o estudo da PANI, é o pH 1, pois a este pH as características da PANI são evidenciadas. Este facto ocorre, pois a PANI apenas apresenta a sua condutividade elétrica, na forma protonada a valores baixos de pH. A valores de pH acima de 4, a PANI não mostra nenhuma condutividade, nem processos redox eletroquímicos [18].

O parâmetro de pH é assim importante na medida em que influencia o comportamento redox da PANI [18].

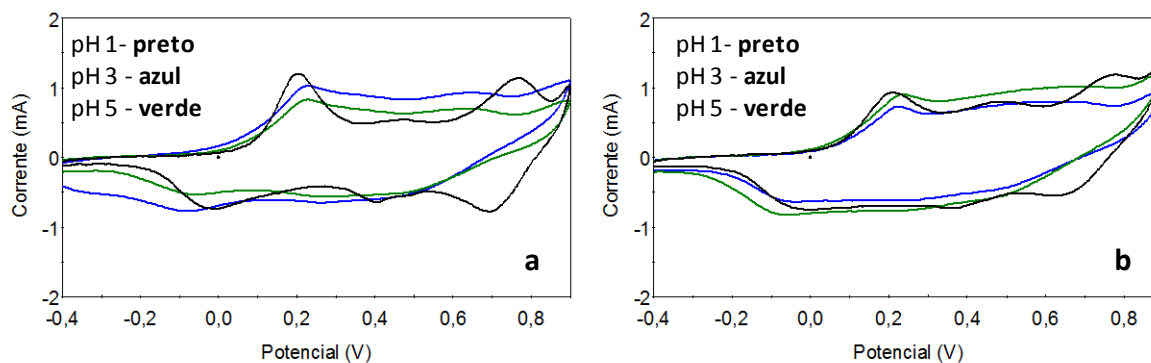


Figura 38: Comparação do comportamento voltamétrico dos elétrodos (a) C(gr)/MPS/PANI e (b) C(gr)/4-ATP/PANI em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M com diferentes valores de pH. Velocidade de varrimento de 20 mV/s e um potencial de crescimento da PANI com 5 ciclos de $E_v=0,8\text{V}$.

Na tabela 12 encontram-se representadas as cargas de oxidação dos elétrodos. Verifica-se que em ambas as monocamadas automontadas, a carga de oxidação envolvida nos processos redox da PANI a pH 5, é inferior aos restantes valores de pH (1,3).

Tabela 12: Cargas de oxidação dos elétrodos de C(gr)/MPS/PANI e C(gr)/4-ATP/PANI com diferentes valores de pH.

C(gr)/SAM/PANI	Valor de pH	Carga ($\mu\text{C cm}^{-2}$)
MPS	1	7,9
	3	9,2
	5	7,3
4-ATP	1	8,2
	3	9,1
	5	7,2

3.1.5. Voltametria dos elétrodos C(g)/4-ATP e C(g)/MPS modificados quimicamente com polianilina

A polianilina foi também sintetizada quimicamente via “*in-situ*”, na superfície do elétrodo de C(gr) modificado, separadamente, com 4-ATP e MPS, utilizando o método de Sutar et al [30]. Os elétrodos foram imersos numa solução aquosa contendo o monómero e o ativante da reação, durante um período de tempo (6 e 24 horas).

O comportamento voltamétrico dos elétrodos obtidos, após a polimerização química “*in-situ*” com diferente período de tempo de reação, encontram-se representados na figura 39. Analisando os voltamogramas, a voltametria não é significativamente diferente. Contudo, é notório a presença da PANI, uma vez que é observado o primeiro e o terceiro par redox característico do polímero. A explicação para o facto dos picos não se encontrarem bem definidos, provavelmente advém da espessura do filme ou pelo surgimento de limitações cinéticas, durante o processo de polimerização, que dificultaram o comportamento redox da PANI.

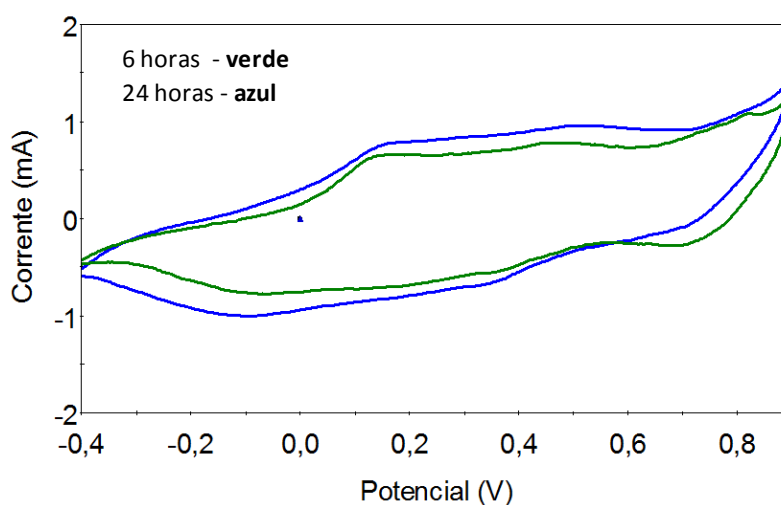


Figura 39: Comportamento voltamétrico do elétrodo de C(gr)/4-ATP após 6 e 24 horas de polimerização química da anilina “*in-situ*” sobre a sua superfície.

O mesmo procedimento foi efetuado para o elétrodo de C(gr)/MPS, mas tendo-se utilizado apenas um período de 6 horas para a imersão do elétrodo uma vez que, segundo o substrato de 4-ATP, a diferença entre 6 e 24 horas não foi significativa, o que pode ser corroborado com as cargas de oxidação dos mesmos (tabela 13).

Tabela 13: Cargas de oxidação dos elétrodos de C(gr)/4-ATP/PANI com diferente tempo de polimerização da PANI.

C(gr)/SAM/PANI	Tempo (horas)	Carga ($\mu\text{C cm}^{-2}$)
4-ATP	6	24,5
	24	19,3

Observando o voltamograma da figura 40, verifica-se a existência dos pares redox caraterísticos do filme da PANI, um pouco mais evidenciados que no substrato 4-ATP. Este aspeto deve-se ao facto da SAM apresentar uma cadeia mais curta.

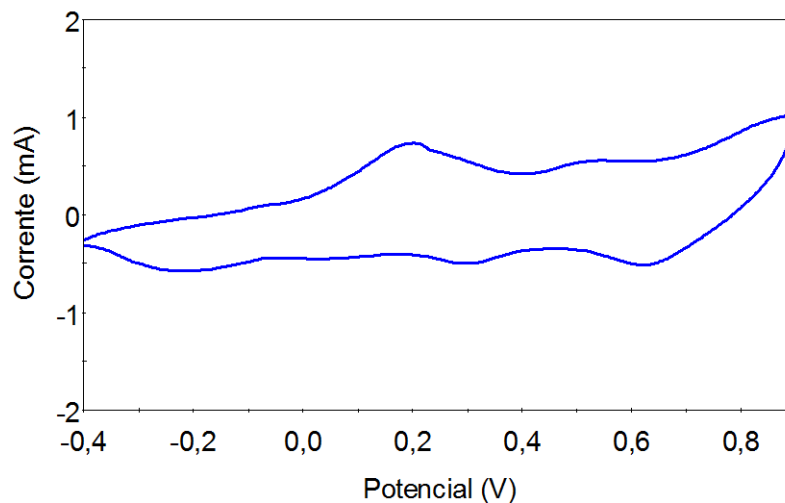


Figura 40: Comportamento voltamétrico do eletrodo de C(gr)/MPS após 6 horas de polimerização química da anilina “*in-situ*” sobre a sua superfície.

3.1.6. Caraterização dos filmes de PANI por UV-Visível

O filme depositado quimicamente no eletrodo foi também caraterizado por ultravioleta- visível. Para tal, efetuou-se o mesmo procedimento, Sutar *et al* [30] em placas de vidro, em que esta foi colocada numa solução contendo o monómero anilina durante 6 e 24 horas. As placas de vidro foram depois caraterizadas pelo Visível. Os resultados obtidos da síntese química encontram-se representados na figura 41.

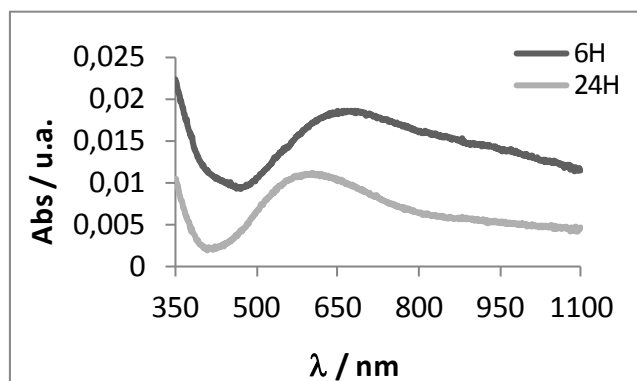


Figura 41: Espectros de absorção obtidos após a polimerização química da anilina sobre uma placa de vidro por diferentes períodos de tempo.

Analisando os espectros da figura 41, observa-se um pico com absorção máxima a 600nm, para o filme depositado durante 24h e um pico a 660nm para o filme depositado durante 6h. A este valor de comprimento de onda (aproximadamente 600nm) é atribuído a formação da esmeraldina base, a forma protonada da PANI [31,32].

3.1.7. Comportamento voltamétrico dos elétrodos em solução de sulfato de ferro (II)

O ferro é um elemento que pode estar presente no ambiente em diferentes formas químicas, diferindo na sua toxicidade, biodisponibilidade e comportamento químico. O seu papel nos ciclos biogeoquímicos depende maioritariamente da complexação e forma da espécie redox, sendo importante o conhecimento dos processos redox do ferro [33-36]. Nesse sentido, os elétrodos modificados com polímeros condutores permitem detetar espécies químicas de interesse através de uma seleção apropriada do mesmo, baseada na reação entre os grupos existentes no próprio polímero com outras espécies, podendo ter aplicações como sensores.

Os elétrodos C(gr), C(gr)/PANI e C(gr)/SAM/PANI foram estudados em solução aquosa contendo o sulfato de ferro (II), Fe^{2+} , e o eletrólito (sulfato de sódio) a pH 1. O ferro (II) permite testar as propriedades eletroquímicas e elétricas dos substratos, uma vez que, é uma espécie electroativa, que por oxidação pode formar o ferro (III), Fe^{3+} , constituindo um par redox.

3.1.7.1. C(gr)

O comportamento redox do eletrodo de C(gr) foi estudado pela voltametria cíclica em soluções aquosas de diferente concentração (C), contendo o sulfato de ferro (II) (10 e 50mM) e o sulfato de sódio (0,2M). Os voltamogramas obtidos encontram-se representados na figura 42.

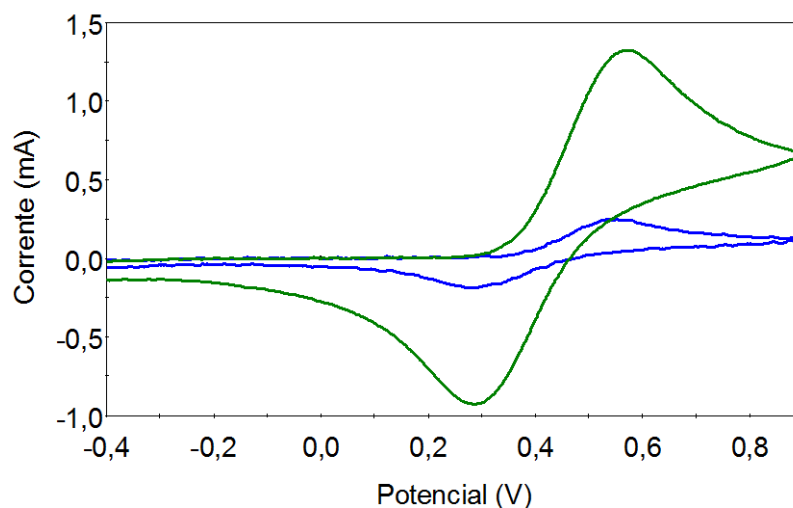


Figura 42: Comportamento voltamétrico redox do elétrodo C(gr) em solução aquosa de sulfato de ferro (II) com diferentes concentrações 10mM e 50mM a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

Analisando os voltamogramas, observa-se um par redox que sugere ser o ferro (II). O comportamento redox do ferro (II) indica que este oxida-se a ferro (III), sendo posteriormente, reduzido a ferro (II). A diferença entre os voltamogramas deve-se aos diferentes valores de concentração.

A diferença de potenciais de pico para ambas as concentrações indica o afastamento da reversibilidade, demonstrado pela separação dos picos redox, tratando-se assim de um sistema fortemente quase-reversível, caminhando para a irreversibilidade (tabela 14).

Tabela 14: Dados eletroquímicos da voltametria do C(gr) em soluções aquosas com diferentes concentrações.

Concentração de ferro (II) (mM)	E_p^{ox}/mV	E_p^{red}/mV	Diferença de Potenciais de pico (mV)
10	536,0	278,6	257,4
50	567,2	289,0	278,2

3.1.7.2. C(gr) /PANI

O elétrodo de C(gr)/PANI foi estudado na solução de sulfato de ferro (II) e comparado com a da PANI, em sulfato de sódio a um potencial de viragem de varrimento de 0,8V, como exemplificado

na figura 43. Considerando os pares redox da polianilina, observa-se que a 0,8V, o seu par intermédio é pouco relevante e surge nesse par redox o ferro.

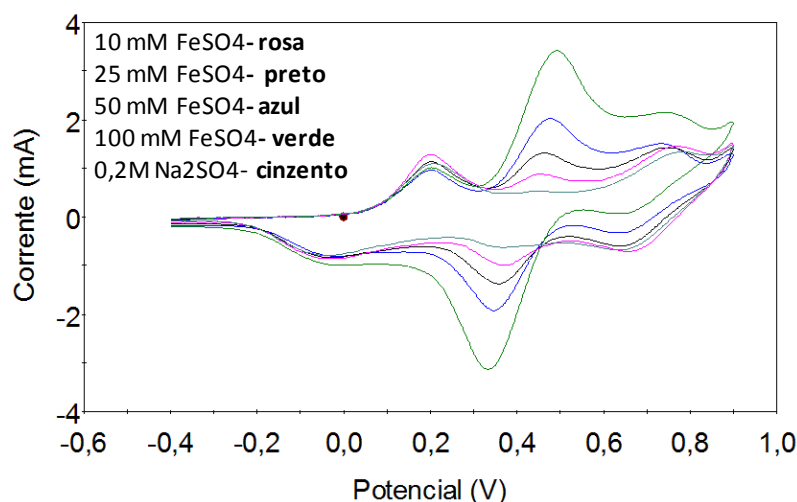


Figura 43: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo C(gr)/PANI em solução aquosa de sulfato de ferro (II) comparado com a da PANI em sulfato de sódio a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

Como seria de esperar, quanto maior a concentração de ferro (II), observa-se em adição aos pares redox da PANI, um par redox mais intenso atribuído ao ferro, localizado, intermediamente, aos da PANI. O par redox da PANI é pouco saliente e, conseqüentemente, não deverá afetar a voltametria do ferro (II), observando-se a voltametria do mesmo quase em adição à da PANI.

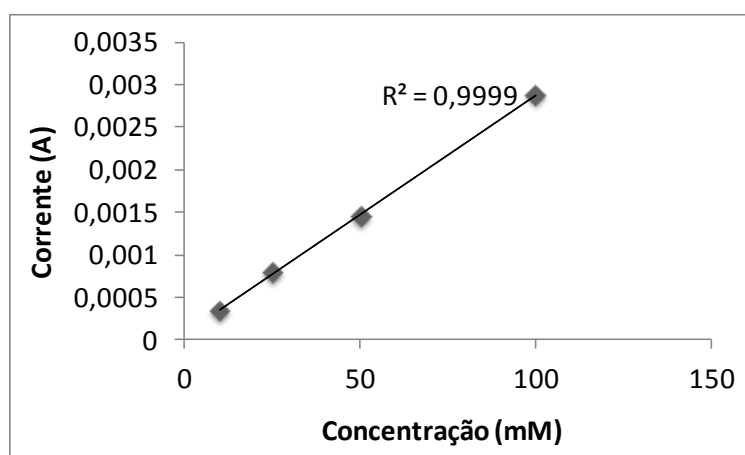
É verificado que o pico anódico do sulfato de ferro (II), comparativamente com o eletrodo de C(gr)/PANI em solução aquosa de Na_2SO_4 , é deslocado para potenciais mais positivos e o pico catódico para potenciais mais negativos (tabela 15). Para a explicação deste facto está o ferro que, aquando dos processos redox de oxidação/redução, interage com a estrutura da PANI. Uma vez que, a diferença dos potenciais de pico diminui sobre o polímero, aproximando-se mais da reversibilidade, o comportamento redox do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

O desvio do pico anódico e catódico para cada uma das diferentes concentrações de ferro (II), encontra-se descrito na tabela 15. É notório que o desvio dos picos aumenta, com o acréscimo da diferença dos potenciais de pico.

Tabela 15: Dados eletroquímicos da voltametria do sulfato de ferro sobre o C(gr)/PANI em diferentes soluções aquosas.

Concentração do ferro (II) (mM)	Par redox			
	E_p^{ox} /mV	E_p^{red} /mV	δE_p^{ox} /mV	δE_p^{red} /mV
10	455,4	369,6	-3,2	2,6
25	460,6	359,2	-8,4	13,0
50	476,2	348,8	-24,0	23,4
100	478,8	346,2	-26,6	26,0

Também determinou-se a corrente de pico do ferro (II), sobre o elétrodo de C(gr)/PANI através da diferença de correntes entre o pico de oxidação do ferro (II) e a linha de base, definida pela corrente da PANI, estudada em solução aquosa de Na_2SO_4 ao mesmo potencial de pico do ferro (II). E ainda, relacionou-se com a concentração do ferro (II) utilizada em cada ensaio, como mostrado no gráfico 5. Observa-se uma relação linear entre a concentração do ferro (II) e a corrente, indicando que a corrente torna-se mais intensa com o aumento da concentração do ferro, sendo diretamente proporcional.

**Gráfico 5:** Variação da corrente de pico do ferro (II) sobre o C(gr)/PANI em função da concentração.

Porém, este elétrodo de grafite com a polianilina eletrodepositada na sua superfície, só permite detectar concentrações de ferro igual ou superior a 10 mM. Não sendo possível desse modo, detectar, por exemplo, a quantidade de ferro existente na água destinada para o consumo humano, a não ser que os valores de ferro fossem muito superiores ao valor paramétrico de 200 $\mu\text{g/l}$ (Decreto lei

nº 306/2007 de 27 de Agosto). Uma vez que, tendo em consideração os ensaios efetuados, uma concentração de ferro abaixo dos 10 mM, presumivelmente, não seria possível detetar.

3.1.7.3. Comparação do comportamento redox do ferro sobre os diferentes elétrodos

Comparou-se o comportamento redox dos elétrodos de C(gr) modificados com PANI, MPS/PANI e 4-ATP/PANI em solução aquosa de 50 mM de sulfato de ferro (II), como demonstra a figura 44.

Observando os voltamogramas, não se verificam diferenças significativas no comportamento dos elétrodos. A diferença da intensidade da corrente, deve-se, possivelmente, à superfície do substrato de grafite, que pela sua porosidade, é difícil reproduzir uma superfície idêntica em todos os ensaios, afetando, assim a electropolimerização e, conseqüentemente, o comportamento redox dos filmes obtidos.

É visível a interação do sulfato de ferro (II) com a estrutura da PANI, devido á intensidade do segundo par redox do ferro sobre a PANI, que é o par intermédio da PANI, definido por $E_{pa} = 478,8$ mV e $E_{pc} = 346,2$ mV. Para além do C(gr)/PANI, o C(gr)/MPS/PANI e o C(gr)/4-ATP/PANI, também deslocam-se para potenciais mais positivos para o pico anódico e potenciais mais negativos para o pico catódico. E os valores dos potenciais são os mesmos que os do elétrodo de C(gr)/PANI.

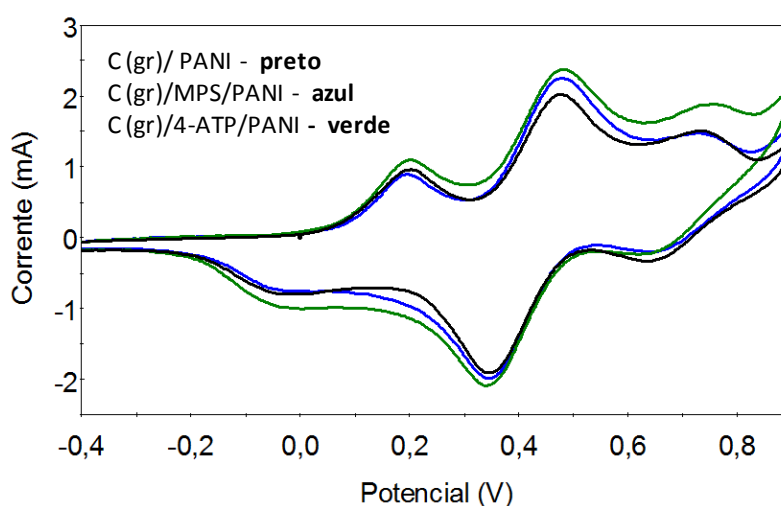


Figura 44: Comparação do comportamento voltamétrico dos elétrodos de C(gr) modificado com PANI e SAM/PANI em solução aquosa de 50 mM de sulfato de ferro (II) a uma velocidade de varrimento de 20mV/s.

Para elucidar o efeito da camada de polímero sobre a eletroquímica do ferro, se ocorre independentemente, ou se alternativamente existe alguma interação, somou-se os dados do estudo efetuado com o elétrodo de C(gr), em solução de sulfato de ferro (II) com os do elétrodo de C(gr)/PANI em solução de sulfato de sódio. O resultado obtido encontra-se representado na figura 45.

Verifica-se que o resultado obtido, não corresponde à soma dos dois estudos efetuados individualmente. Este efeito observado, indica que existe interação entre o polímero e as espécies formadas em solução $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, mais exatamente a ocorrência do efeito eletrocatalítico [34], pois a diferença de potenciais de pico diminui para o ferro sobre a PANI. Desse modo, à medida que ocorre a reação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na interface do polímero, a resistência à transferência de carga é muito lenta, logo a matriz porosa da PANI proporciona uma área maior de interação para a transferência eletrônica [35].

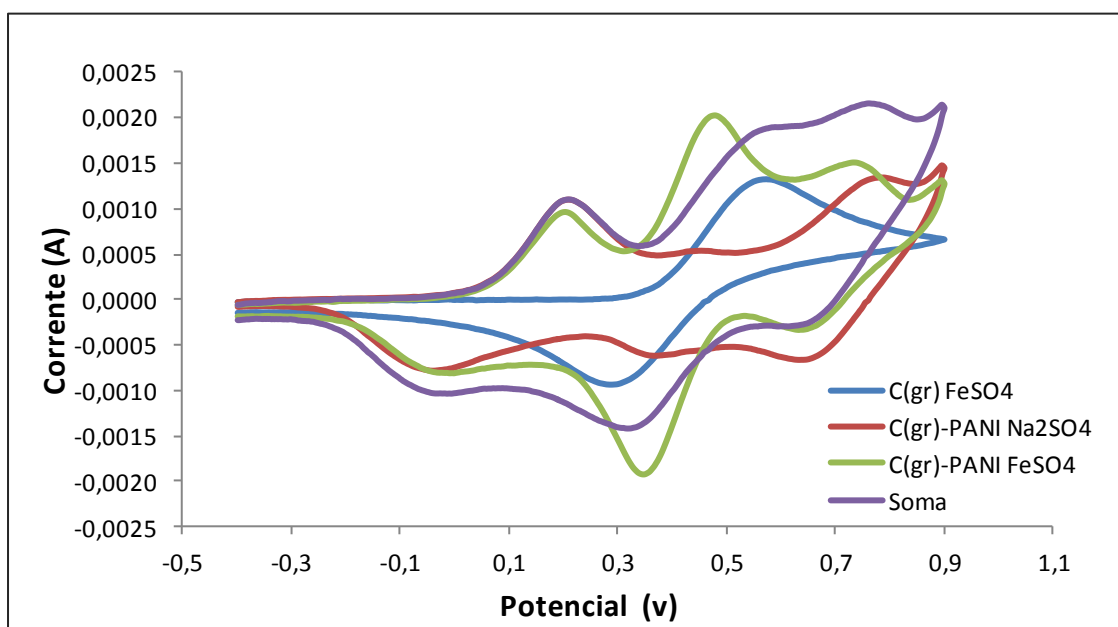


Figura 45: Comportamento voltamétrico dos eletrodos de C(gr) e C(gr)/PANI em diferentes soluções com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s e a sua soma.

3.2. Deposição e comportamento redox do polímero condutor polianilina sobre carbono vítreo não modificado e modificado com monocamadas automontadas

3.2.1. Comportamento eletroquímico do substrato carbono vítreo

De forma semelhante ao elétrodo de C(gr), utilizou-se o mesmo intervalo de potenciais (-0,4 a 1,2V) para confirmar a viabilidade do seu uso com carbono vítreo. Assim, como no elétrodo de C(gr), o voltamograma obtido indica que, a gama de potenciais escolhida pode ser utilizada no substrato de C(cv), sendo, semelhantemente, notório um aumento de corrente a 1,1 V. Por outro lado, as correntes são muito mais baixas devido à menor área do elétrodo e, conseqüentemente, evidencia-se ruído mais notoriamente, pois a razão sinal/ruído diminuiu.

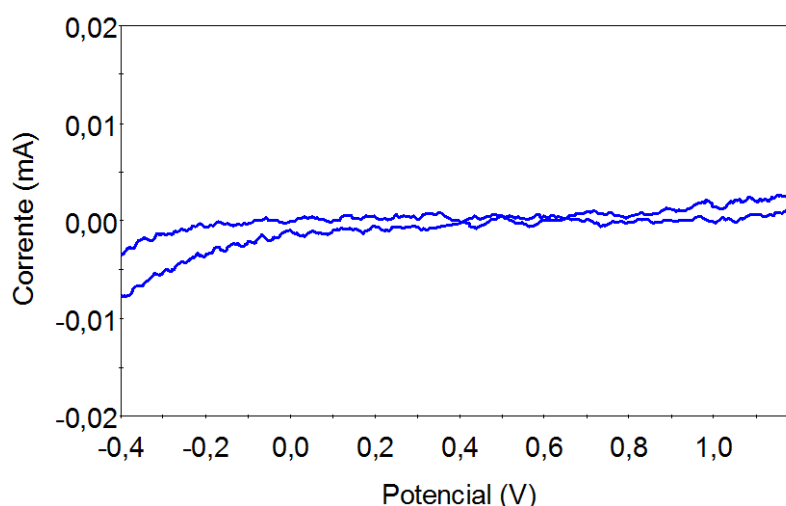


Figura 46: Comportamento voltamétrico redox do elétrodo de C(cv) em solução aquosa de 0,2M de Na_2SO_4 a uma velocidade de varrimento de 20mV/s.

Após verificação do comportamento eletroquímico na mesma gama de potenciais que o C(gr), de modo a determinar se é possível efetuar a voltametria com a PANI, comparou-se o comportamento do elétrodo de C(cv), em diferentes velocidades de varrimento 20, 50 e 100 mV/s (figura 47). Verifica-se que a corrente aumenta, com o aumento da velocidade de varrimento, devido à corrente de carga ser proporcional à velocidade de varrimento.

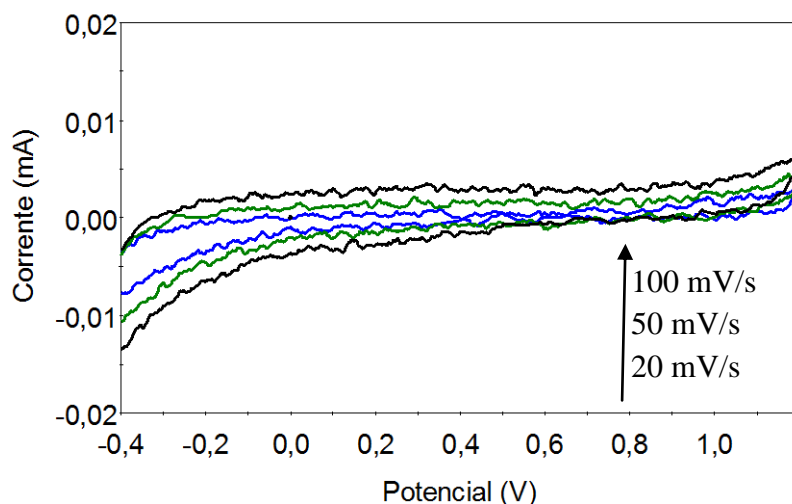


Figura 47: Comportamento voltamétrico redox do elétrodo de C(cv) a várias velocidades de varrimento (20, 50 e 100 mV/s).

Assim, como o elétrodo de C(gr), também determinou-se a área do elétrodo de C(cv). Para tal, o elétrodo foi estudado numa solução aquosa de hexacianoferrato de potássio por cronoamperometria (figura 48). A área foi calculada através da equação de Cottrell [3,5], obtendo-se um valor de $0,12 \text{ cm}^2$. Este resultado indica que a área do C(cv) é menor que a do C(gr).

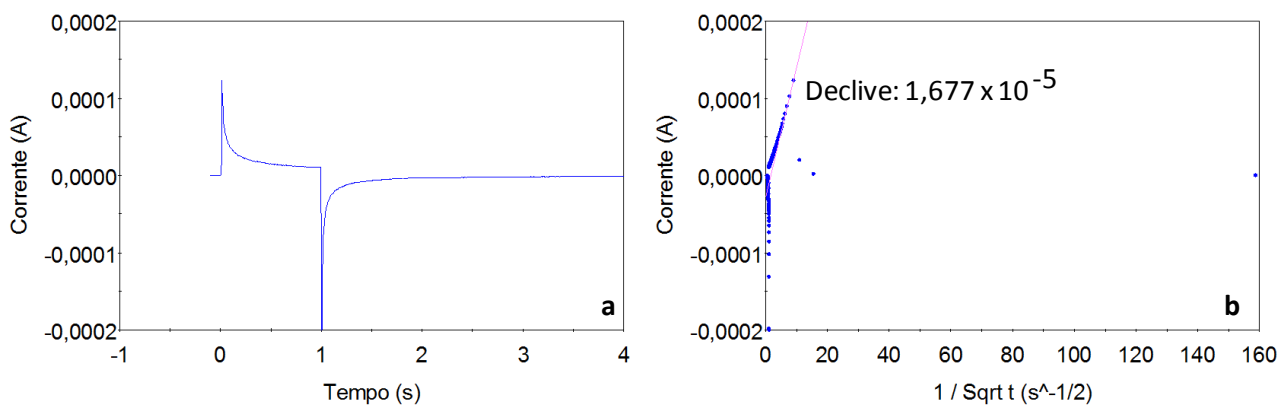


Figura 48: Cronoamperometria do elétrodo de C(cv) em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio (a) corrente vs tempo e (b) corrente vs o inverso da raiz quadrada do tempo ($1/t^{1/2}$).

A área geométrica foi calculada, semelhantemente ao C(gr), obtendo-se um valor de $0,071 \text{ cm}^2$. O dado utilizado para esse cálculo foi o diâmetro do C(cv), que é de 3mm. O fator de rugosidade determinada a partir do quociente entre a área real e geométrica foi de 1,7. Comparativamente ao C(gr), o elétrodo de C(cv) apresenta uma superfície menos rugosa.

3.2.2. Tratamento da superfície do eletrodo

Adicionalmente ao polimento da superfície do eletrodo de C(cv) com alumina, recorreu-se a um tratamento eletroquímico com o objetivo de aumentar a razão sinal/ruído, pois as correntes eram muito baixas e fortemente afetadas por ruído. O método selecionado [37] consiste em oxidar, primeiramente, a superfície do substrato, que é depois reduzida a potencial de eletrodo inferior, de forma a incrementar as correntes. Contrariamente ao eletrodo de C(gr), este origina correntes muito pequenas altamente afetadas por ruído.

Após vários testes, o eletrodo de C(cv) foi oxidado a um potencial de 1,8V, durante 10 minutos (figura 49a) e reduzido a um potencial de -1,0V, durante 5 minutos em meio ácido (figura 49b).

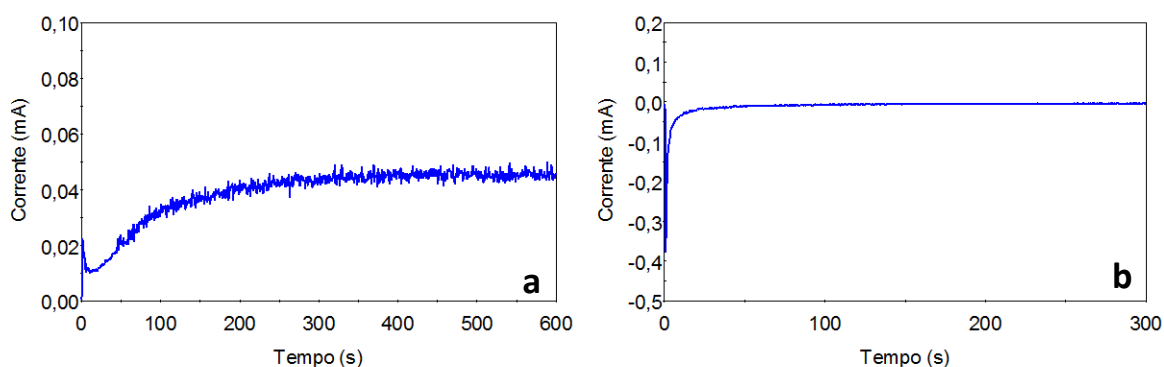


Figura 49: Tratamento da superfície do eletrodo C(cv) através da cronoamperometria. (a) $E = 1,8V$ durante 600 segundos e (b) $E = -1,0V$ durante 300 segundos.

Após o tratamento da superfície, estudou-se o seu comportamento voltamétrico a diferentes velocidades, como demonstrado na figura 50.

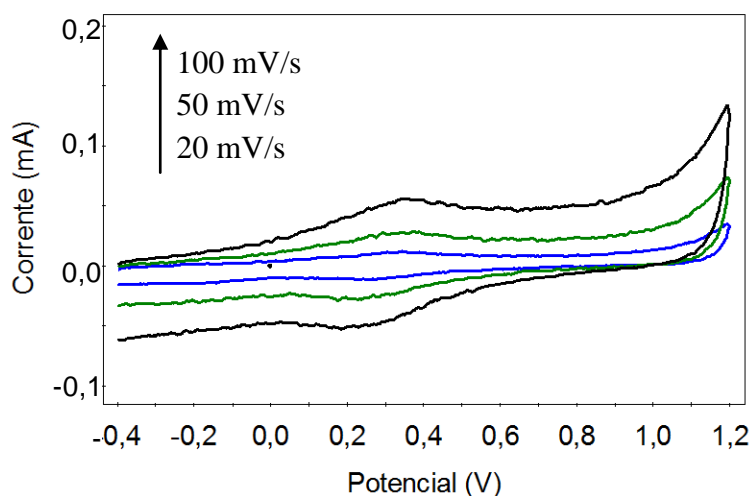


Figura 50: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo de C(cv) em solução aquosa de 0,2M de Na_2SO_4 após tratamento da superfície a diferentes velocidades de varrimento.

Analisando os voltamogramas, verifica-se um aumento da razão sinal/ruído. O pico anódico existente a 0,3V, aproximadamente, pode ser devido ao filme de óxido formado no tratamento [38].

O aumento da corrente com a velocidade de varrimento é devido à proporcionalidade existente entre ambos os parâmetros. O efeito da velocidade de varrimento pode ser comprovado com o gráfico 6, onde observa-se uma correlação superior a 99%. A partir da linearidade observada, determinou-se a capacidade de dupla camada, obtendo-se um valor de 5,6383 mF/cm². Comparativamente com o elétrodo de C(gr), o valor da capacidade de dupla camada do C(cv) é maior, porque à área real deste elétrodo é menor que a do C(gr).

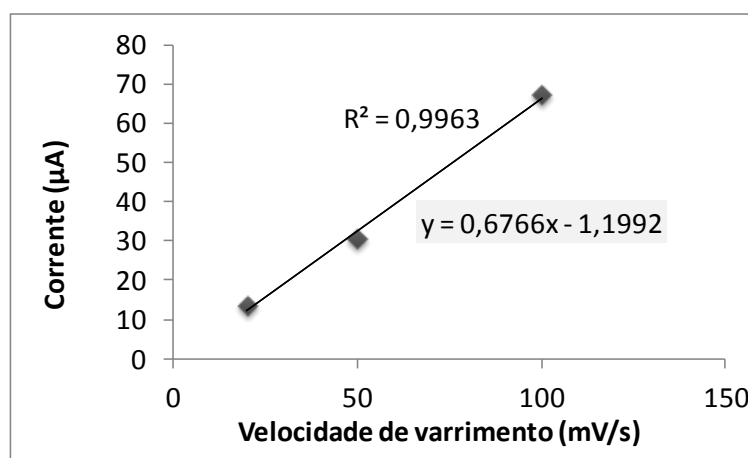


Gráfico 6: Relação entre a corrente e a velocidade de varrimento do elétrodo de C(cv) em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1.

3.2.3. Modificação do substrato com os tióis MPS e 4-ATP

Semelhantemente à grafite, o elétrodo de C(cv), previamente sujeito a tratamentos eletroquímicos como descrito anteriormente, foi modificado com dois compostos organotióis, o MPS e o 4-ATP. Os elétrodos modificados decorrentes da automontagem foram estudados por voltametria cíclica.

3.2.3.1. Estudo voltamétrico do MPS

A automontagem do MPS sobre o elétrodo de C(cv) foi procedida da mesma forma que no substrato de C(gr). Para o estudo voltamétrico foi utilizada uma solução aquosa de 0,2M de sulfato de sódio com pH 1.

O resultado obtido encontra-se ilustrado na figura 51, onde é possível verificar que o elétrodo de C(cv) /MPS apresenta um decréscimo da corrente no intervalo de potencial de 0,5V a 1,2V, comparativamente com o elétrodo de C(cv), sugerindo a presença do automontado de MPS. Este facto deve-se, presumivelmente, por um lado ao bloqueio da transferência de eletrões através do automontado que existe sobre o elétrodo e que, estabelece, portanto uma barreira. E por outro, a redução do número de iões, com carga igual à do grupo terminal do automontado. Todavia, a 1,1 V é notável o processo de desadsorção oxidativa.

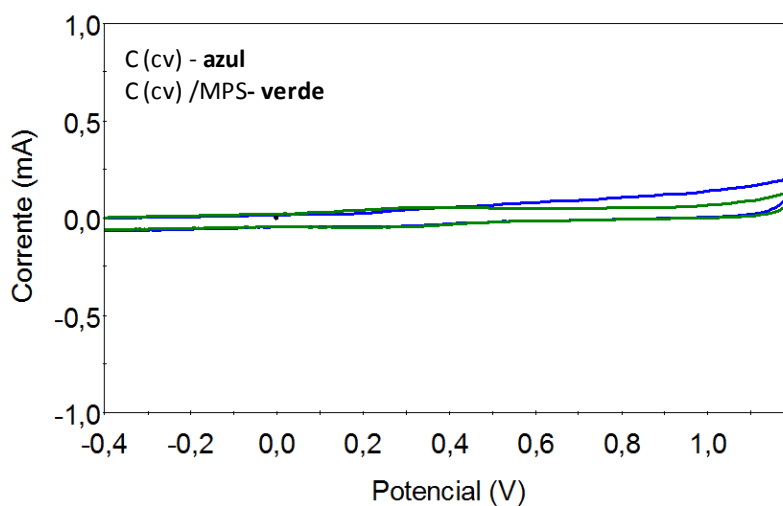


Figura 51: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos de C(cv)/MPS em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 100 mV/s.

3.2.3.2. Estudo voltamétrico do 4-ATP

O comportamento redox do elétrodo de C(cv)/4-ATP, também foi estudado por voltametria cíclica em solução aquosa de 0,2M de sulfato de sódio com pH 1 (figura 52).

É observado a existência de um pico de oxidação irreversível a 0,73V, que indica a formação do radical catião do 4-ATP e um pico de redução a 0,46V. Este pico, semelhantemente ao observado anteriormente com o C(gr)/4-ATP, após um segundo varrimento, desaparece, surgindo um par redox com um pico de oxidação a 0,48V e de redução a 0,46V, devido á formação de um dímero entre o radical catião 4-ATP e uma molécula vizinha de 4-ATP. A hidrólise do dímero forma um radical de hidroquinona que exhibe eletroatividade reversível [9].

Comparativamente com o C(gr)/4-ATP, o pico anódico do primeiro ciclo do C(cv)/4-ATP é mais definido e os valores do potencial de pico são ligeiramente inferiores.

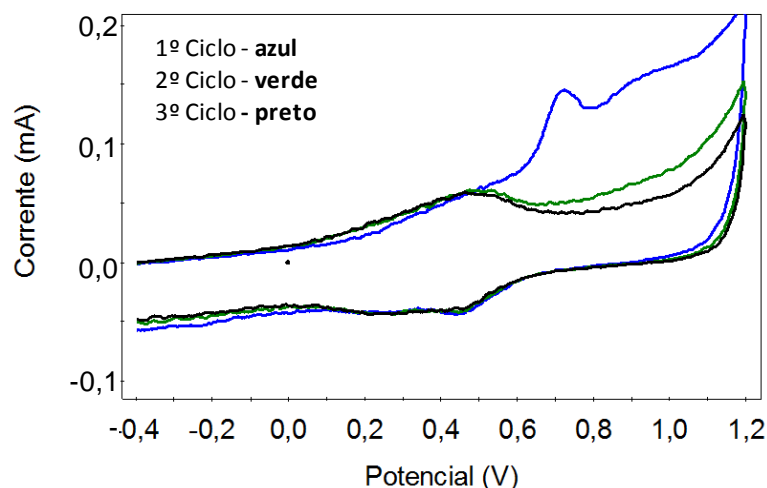


Figura 52: Comportamento voltamétrico redox do eletrodo de C(cv)/4-ATP em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

É importante realçar que o eletrodo de C(cv), após o seu polimento e tratamento eletroquímico em meio ácido, apresenta grupos de quinona/ hidroquinona na sua superfície, no intervalo de potencial de 0,2 a 0,6V [9]. O terceiro voltamograma não apresenta diferenças significativas relativamente ao anterior.

Semelhantemente ao C(gr), a concentração de moléculas de 4-ATP adsorvidas na superfície do C(cv) foi calculada pela equação 7. A carga foi determinada a partir do pico anódico a 0,73V. A concentração obtida encontra-se descrita na tabela 16. Segundo Médard *et al* [2] este valor indica que foi formada uma monocamada completa de moléculas de 4-ATP sobre a superfície do eletrodo de C(cv).

Tabela 16: Concentração de moléculas de 4-ATP adsorvidas na superfície do carbono vítreo.

Tempo de imersão (horas)	Q (μC)	Γ ($10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$)
2	31,12	27

3.2.4. Electropolimerização da PANI

3.2.4.1. Síntese eletroquímica da PANI sobre o carbono vítreo

A PANI foi também eletrodepositada sobre o elétrodo de C(cv). O potencial de viragem de varrimento escolhido foi o de 0,8V e o número de ciclos de crescimento selecionado foi 5, pelo facto de obter-se um melhor filme, como visto com os elétrodos de grafite.

No voltamograma da figura 53a, é possível visualizar a eletrodeposição da PANI. Verifica-se que o filme obtido, não se assemelha ao característico do polímero, porque não é evidenciado o primeiro e o terceiro par redox, típicos da PANI. Como a corrente do elétrodo é muito menor que a do elétrodo de C(gr), o número de ciclos de crescimento utilizado nesse mesmo elétrodo não foi o suficiente para a PANI adquirir o seu comportamento redox.

Nesse sentido, procedeu-se a uma nova síntese eletroquímica da PANI, mas com 25 ciclos de crescimento (figura 53b). Constatou-se que só a partir do vigésimo ciclo é que se começou a obter a estrutura da PANI, uma vez que o filme ao depositar-se sobre si próprio torna-se mais espesso evidenciando os processos redox característicos do polímero.

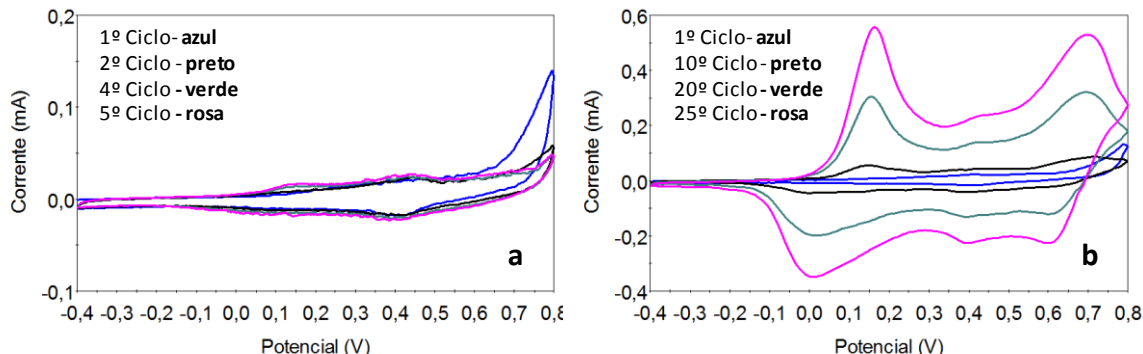


Figura 53: Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina sobre o elétrodo de C(cv) a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos.

O filme então obtido pode ser considerado um bom filme, pois o segundo par redox não é muito intenso, comparativamente com os restantes picos, dado que como já citado anteriormente, este par redox é indesejável e pode ser atribuído aos anéis quinóides da estrutura da PANI, representando a transformação da benzoquinona a hidroquinona.

O primeiro e o terceiro par redox assemelham-se aos obtidos em outros substratos e correspondem à transformação da base leucoesmeraldina, para o sal esmeraldina e o sal esmeraldina para o sal de pernigranilina. Estes pares redox apresentam-se bem definidos. É ainda de salientar, que

a corrente de oxidação e redução é medida que se vai formando o polímero aumenta, com o aumento do número de ciclos [22].

3.2.4.2. Síntese eletroquímica da PANI sobre monocamadas automontadas

Semelhantemente ao substrato de C(gr) depositou-se a PANI em dois substratos distintos, o C(cv)/MPS e C(cv)/4-ATP cujos resultados seriam passíveis de comparação com o substrato de C(cv). Para o efeito, a PANI foi eletrodepositada com 5 e 25 ciclos de crescimento (figuras 54 e 55), uma vez que da investigação anterior concluiu-se que seria melhor obter filmes mais espessos, e por isso, prosseguiu-se para os 25 ciclos.

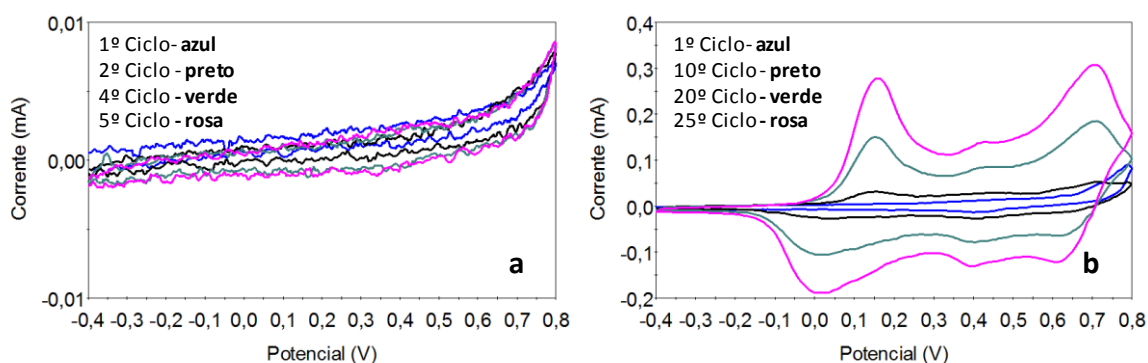


Figura 54: Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina sobre o elétrodo de C(cv)/MPS a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos.

Assim, como verificado no elétrodo de C(cv)/PANI, o filme de PANI com 25 ciclos de crescimento é o que apresenta os caraterísticos pares redox, em ambos os substratos. Não é visível nenhuma diferença significativa nos voltamogramas para a polimerização da anilina.

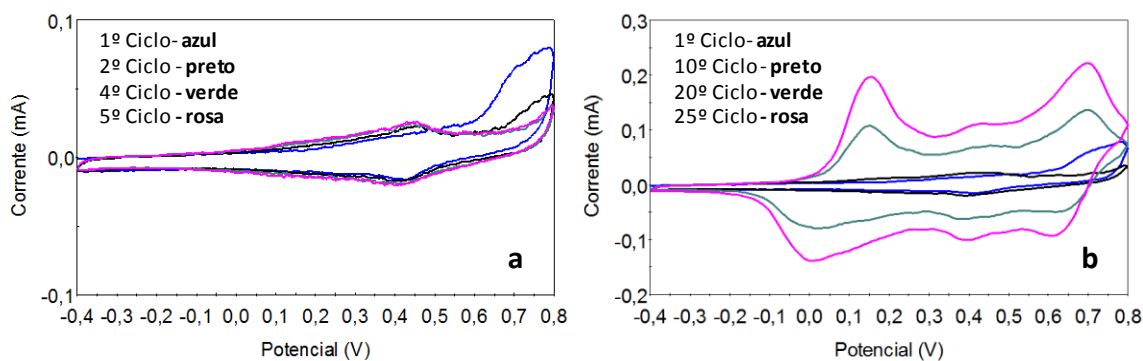


Figura 55: Voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização eletroquímica da anilina sobre o elétrodo de C(cv)/4-ATP a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s. (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos.

No entanto, apenas com 5 ciclos de crescimento, os voltamogramas obtidos diferem nos diferentes substratos, por se tratar de filme mais finos, onde ainda ocorre interação com as moléculas do substrato. Contudo, o voltamograma referente ao eletrodo de C(cv)/MPS/PANI, sugere que a PANI não foi depositada, pois, comparativamente, com o C(cv) verifica-se apenas um ligeiro aumento da corrente.

3.2.5. Voltametria cíclica dos eletrodos modificados C(cv)/PANI, C(cv)/MPS/PANI e C(cv)/4-ATP/PANI

3.2.5.1. Efeito da espessura do filme

Com o intuito de estudar o efeito da espessura do filme de PANI, foram testados os eletrodos de C(cv) modificados com PANI, obtidos por variação do número de ciclos de crescimento do polímero, em solução aquosa de 0,2M de sulfato de sódio a pH 1.

Observando a figura 56, o comportamento redox típico do polímero é particularmente evidente para filmes obtidos com o maior número de ciclos, o que sugere alguma influência do substrato subjacente. Desse modo, constatou-se que, após sujeito ao pré-tratamento eletroquímico as propriedades do substrato de C(cv) impedem que o polímero adquira a sua estrutura característica.

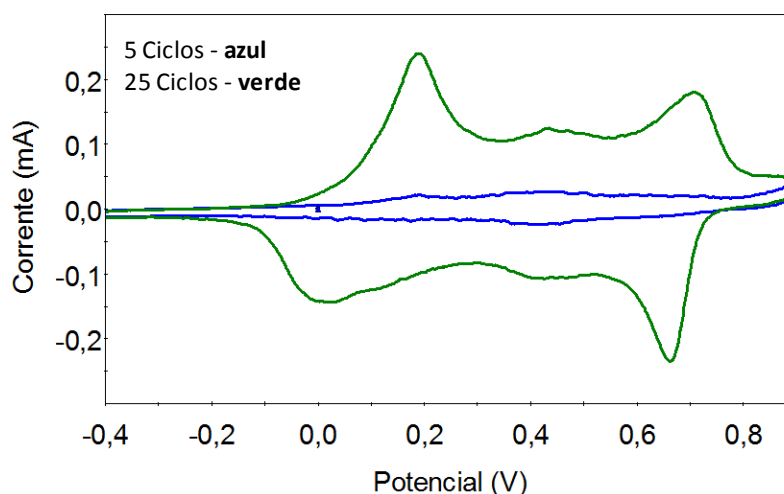


Figura 56: Comportamento voltamétrico redox dos eletrodos C(cv)/PANI obtidos com diferente número de ciclos e com um potencial de viragem de 0,8V em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

Assim como no elétrodo de C(cv)/PANI, verifica-se também no C(cv)/MPS/PANI e C(cv)/4-ATP/PANI, que só a partir de determinado número de ciclos, o comportamento redox da PANI é evidenciado. Os elétrodos com 25 ciclos de crescimento, apresentam um filme mais espesso e com os picos redox da PANI bem definidos.

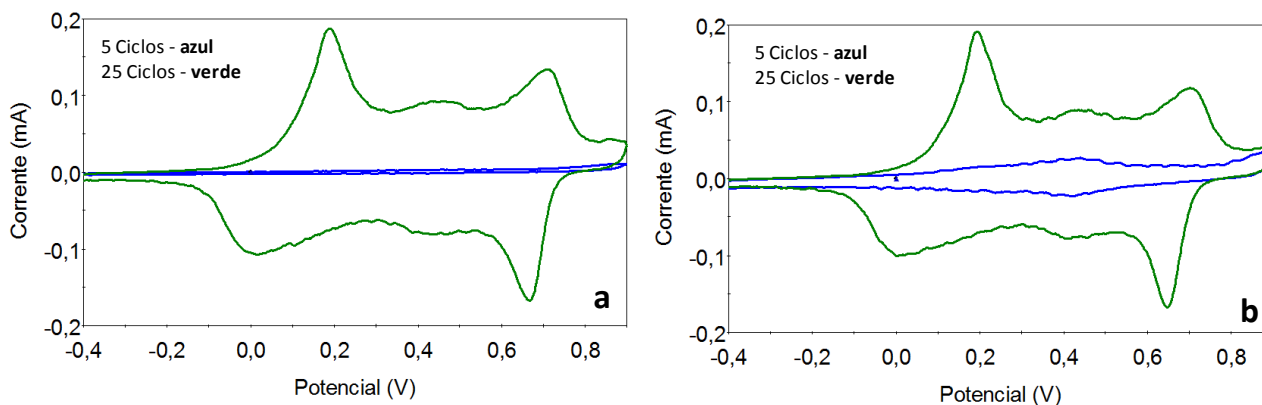


Figura 57: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos (a) C(cv)/MPS/PANI e (b) C(cv)/4-ATP/PANI obtidos com diferente número de ciclos e com um potencial de viragem de 0,8V em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

3.2.5.2.Reprodutibilidade do filme

A reprodutibilidade da superfície do elétrodo C(cv)/PANI foi estudada e, para tal, procedeu-se à repetição de ciclos de varrimento sucessivos, à uma mesma velocidade de varrimento.

Desse modo, a voltametria do elétrodo de C(cv)/PANI, com 5 e 25 ciclos de crescimento, encontra-se representada na figura 58. Verificou-se que o terceiro par redox decresce ligeiramente com o número de ciclos de varrimento, assim como o final das correntes, o que pode ser explicado pela dificuldade na transferência eletrónica entre a solução e a superfície do elétrodo. Contudo, o filme obtido com 25 ciclos é comparativamente melhor que o de 5 ciclos e, é notório a ausência de ruído no mesmo, com o aumento da corrente verificada, devido ao aumento da espessura do filme. No entanto, em ambos os elétrodos, não são necessários muitos ciclos de varrimento até obter-se uma estrutura polimérica estável.

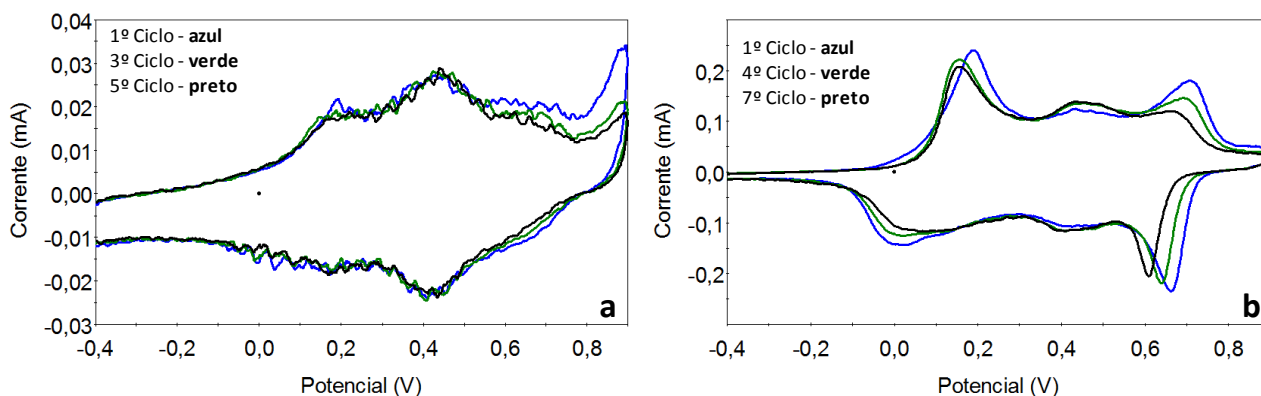


Figura 58: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos C(cv)/PANI (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com um potencial de viragem 0,8V e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

Semelhantemente ao C(gr), após proceder-se com o varrimento de ciclos sucessivos do filme, verificou-se que a intensidade da corrente do primeiro pico anódico (i_{pa}) aumenta diretamente tanto com a raiz quadrada da velocidade de varrimento como com a velocidade de varrimento. Porém, como o coeficiente de correlação é maior ente a i_{pa} e $v^{1/2}$, este processo é controlado por difusão (gráfico 7).

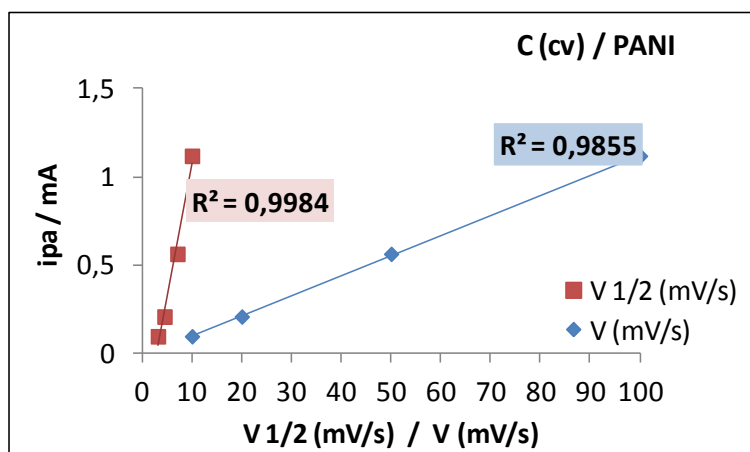


Gráfico 7: Relação entre a intensidade da corrente anódica e a raiz quadrada da velocidade de varrimento/velocidade de varrimento referente ao elétrodo de C(cv)/PANI com 25 ciclos de crescimento de polianilina.

Relativamente á reprodutibilidade do filme de PANI, do elétrodo de C(cv)/MPS obtido com 5 ciclos de crescimento (figura 59a), verifica-se que, aparentemente, a PANI não foi eletrodepositada. Porém, aumentando o número de ciclos de crescimento (figura 59b), torna-se óbvia a formação de

filme, sugerindo que demorará mais tempo a acontecer e se a formação ocorrer por nucleação, poderá entretanto estar a formar-se esses núcleos.

Por outro lado, o elétrodo C(cv)/MPS/PANI com 25 ciclos de crescimento, apresenta os picos característicos da PANI bem definidos.

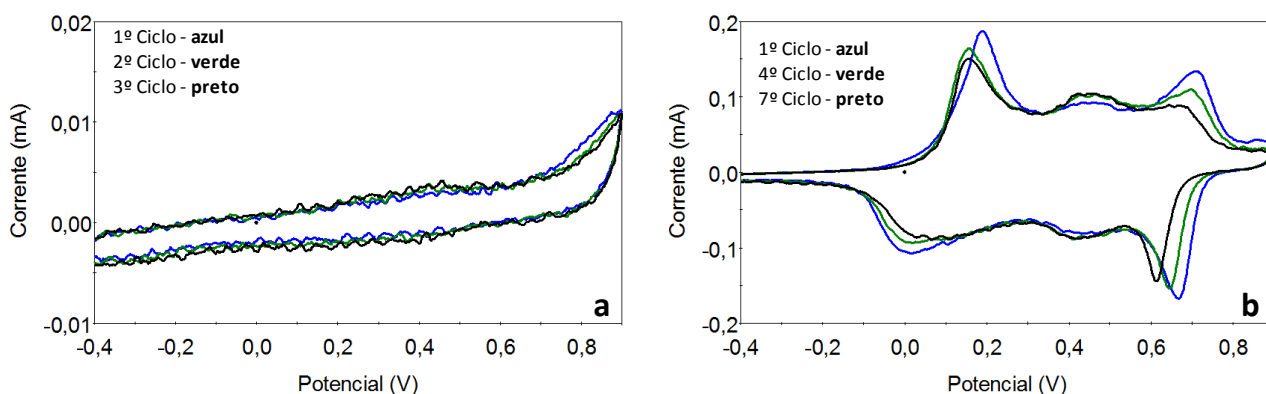


Figura 59: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos C(cv)/MPS/PANI (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com um potencial de viragem 0,8V e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

No elétrodo de C(cv)/4-ATP/PANI, tal como verificado nos substratos anteriores, o melhor filme obtido foi aquele com 25 ciclos de crescimento (figura 60b).

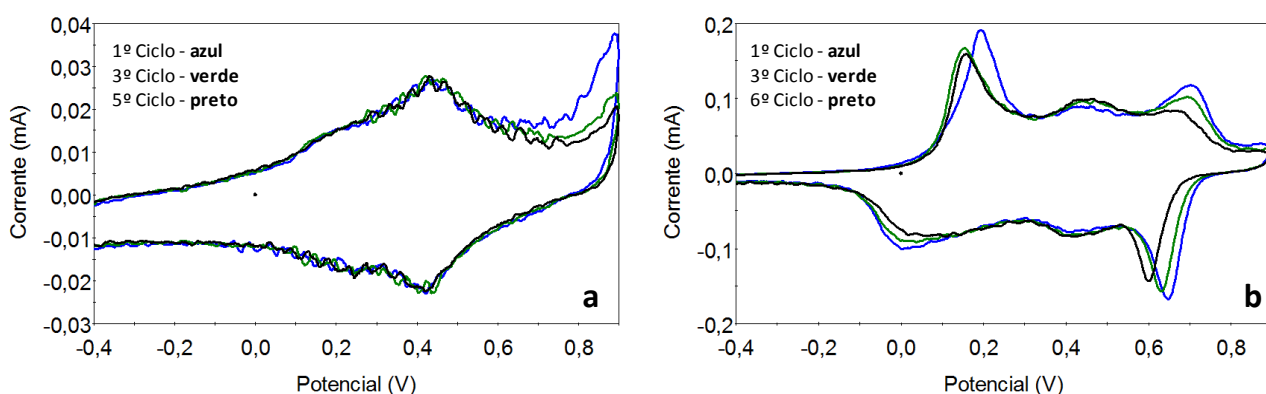


Figura 60: Comportamento voltamétrico redox dos elétrodos C(cv)/4-ATP/PANI (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos em solução aquosa de 0,2M Na_2SO_4 com um potencial de viragem 0,8V e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

Nos elétrodos de C(cv)/MPS/PANI e C(cv)/4-ATP/PANI o processo de transferência de massa das espécies eletroativas também é controlado por difusão, como comprovado pela linearidade

existente a raiz quadrada da velocidade de varrimento e a intensidade da corrente do primeiro pico anódico (gráfico 8).

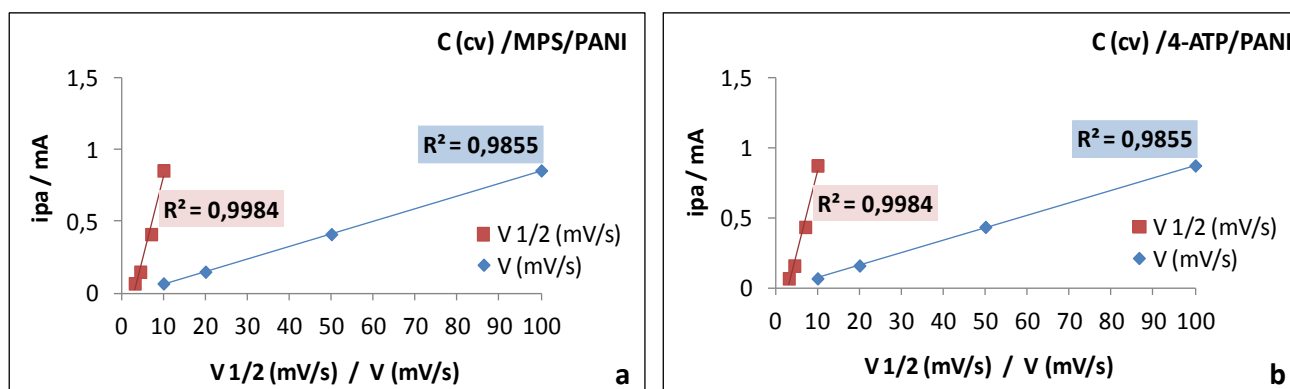


Gráfico 8: Relação entre a intensidade da corrente anódica e a raiz quadrada da velocidade de varrimento/velocidade de varrimento referente aos elétrodos de (a) C(cv)/MPS/PANI e (b) C(cv)/4-ATP/PANI. Ambos com 25 ciclos de crescimento de polianilina.

Os elétrodos de C(cv) modificados com PANI, MPS/PANI e 4-ATP/PANI foram comparados entre si, através do comportamento voltamétrico. Analisando os voltamogramas da figura 61, verifica-se diferenças pouco significativas no comportamento redox dos elétrodos. Apenas a intensidade da corrente no elétrodo de C(cv) /PANI é um pouco maior, mas pode dever-se á estrutura inicial do mesmo.

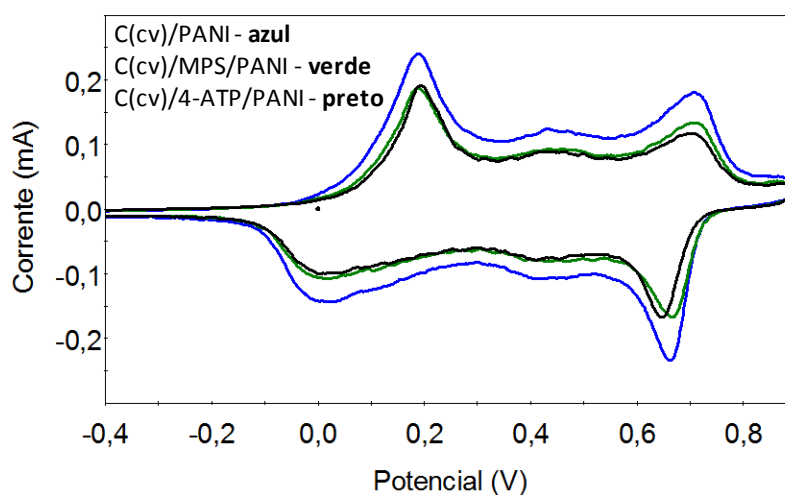


Figura 61: Comparação do comportamento voltamétrico dos elétrodos de C(cv)/PANI e C(cv)/SAM/ PANI em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 com um potencial de viragem 0,8V e uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

3.3. Comportamento eletroquímico da polianilina através da espectroscopia de impedância eletroquímica

Para além da voltametria cíclica, os sistemas eletroquímicos também podem ser estudados com base na impedância, que envolve uma pequena perturbação no sistema. A resposta do eletrodo, dada à essa perturbação, é normalmente sinusoidal, apesar do sinal poder diferir de fase e amplitude. As diferenças de fase e amplitude permitem efetuar uma análise do processo, que está ocorrendo no eletrodo [4,26,39].

Nesse sentido, os diferentes substratos utilizados também foram estudados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Contudo, para verificar se ocorreria alteração da superfície, os eletrodos de C(gr) e C(cv) foram estudados antes e após a impedância, através da voltametria cíclica e, posteriormente, antes e após à voltametria por impedância. É ainda de salientar que para os estudos de impedância, utilizou-se como eletrodo de quase-referência de rede de platina, pelas razões enunciadas na parte experimental, em substituição do eletrodo saturado de calomelanos.

3.3.1. Estudo por impedância eletroquímica de reações eletroquímicas em grafite e em carbono vítreo

3.3.1.1. C(gr)

O eletrodo de C(gr) foi estudado numa solução aquosa de hexacianoferrato de potássio, em sulfato de sódio com pH 1, por voltametria para verificar se a realização de ensaios de impedância afetava o mesmo. A escolha desta solução é devido ao sistema já ter sido estudado por impedância e, conseqüentemente, encontra-se descrito na literatura [39,40]. É ainda relevante distinguir a impedância como eventual propriedade intrínseca do eletrodo, que é medida através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Observando os voltamogramas da figura 62, não se verifica alterações significativas no comportamento redox do eletrodo, antes e após o estudo com a impedância. Apenas é perceptível um certo aumento na intensidade da corrente, indicativo de que as correntes das reações eletroquímicas incrementam após a utilização desta técnica para o substrato de C(gr). Eventualmente, esta situação acontece pela formação de grupos químicos que adsorveram o $\text{Fe}(\text{CN})_6$ e que num varrimento seguinte seria oxidado/reduzido em adição ao da solução.

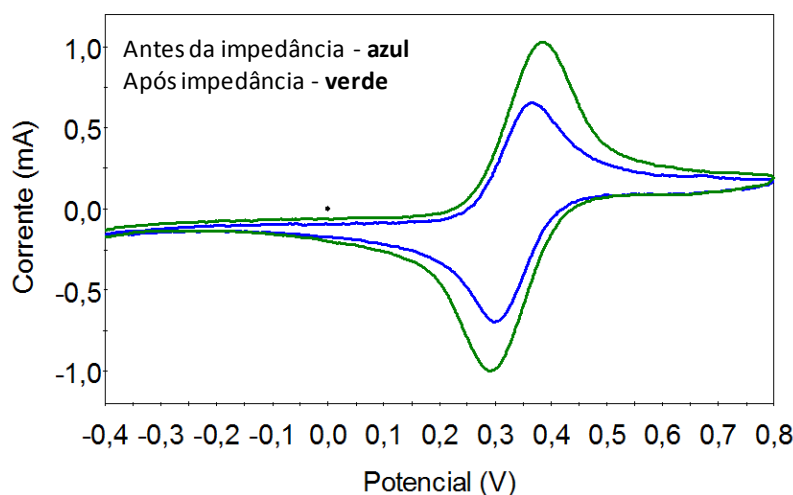


Figura 62: Comparação do comportamento voltamétrico dos eletrodos de C(gr) antes e após a impedância em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio a uma velocidade de varrimento de 20mV/s.

O eletrodo de C(gr) foi estudado em diferentes soluções, sulfato de sódio, hexacianoferrato de potássio e sulfato de ferro (II), como exemplifica a figura 63.

Analisando o comportamento dos eletrodos verifica-se a presença de uma linha oblíqua, que deveria ter um ângulo de 45° , correspondente ao controle por difusão ou transferência de massa. No eletrodo de C(gr) estudado na solução aquosa de sulfato de ferro (II), para além da linha oblíqua, é visível um semicírculo que corresponde à resistência de transferência de carga, em paralelo com a capacidade da dupla camada (é a existência de partículas carregadas na interface do material, para compensar o excesso de carga do eletrodo). O diâmetro do semicírculo sugere que a resistência do eletrodo, face à transferência de carga, é de $94,4 \Omega$.

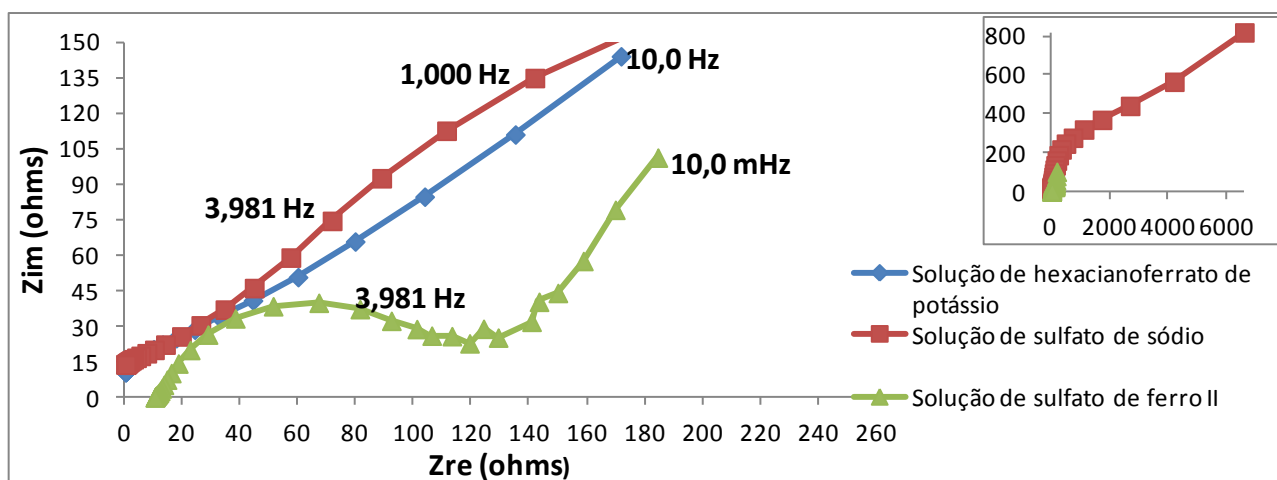


Figura 63: Representação de Nyquist do eletrodo C(gr) com um potencial de 0V em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio e solução aquosa de Na_2SO_4 e 0,162V em solução aquosa de sulfato de ferro (II).

3.3.1.2. C(cv)

No C(cv), o voltamograma obtido após a impedância, não demonstrou diferenças no seu comportamento redox, como podemos ver na figura 64. Indicando que a superfície do eletrodo não sofre grandes alterações após submetido à técnica de impedância.

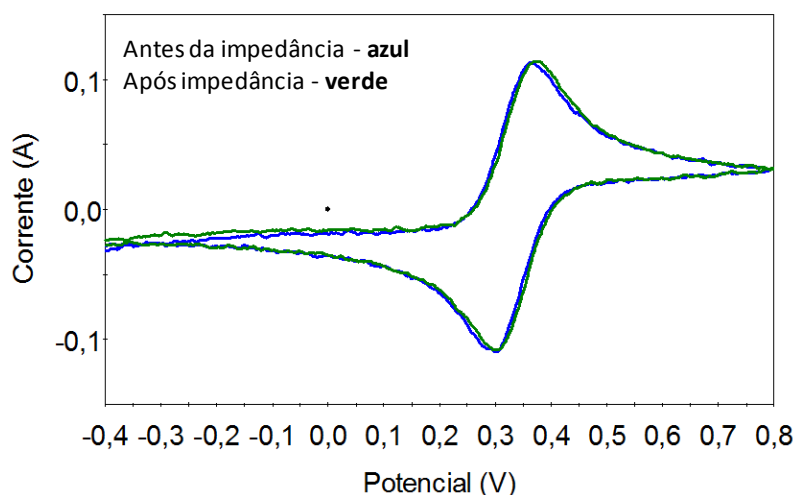


Figura 64: Comparação do comportamento voltamétrico dos eletrodos de C(cv) antes e após a impedância em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio a uma velocidade de varrimento de 20mV/s.

Assim como foi estudado o eletrodo de C(gr), também procedeu-se de forma semelhante com o eletrodo de C(cv), como ilustra a figura 65.

O comportamento redox do eletrodo C(cv), em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio apresenta duas partes distintas, um semicírculo bem definido, correspondente ao controle cinético e uma linha oblíqua referente à difusão. Desse modo, como o diâmetro do semicírculo é ligeiramente amplo ($22,2 \Omega$), este indica que a transferência de elétrons ocorre de forma lenta, pois o mesmo equivale à resistência de transferência de elétrons. Contrariamente sucede em solução aquosa de sulfato de sódio, onde é visível uma linha oblíqua, que indica a transferência de massa entre a solução e a superfície do eletrodo.

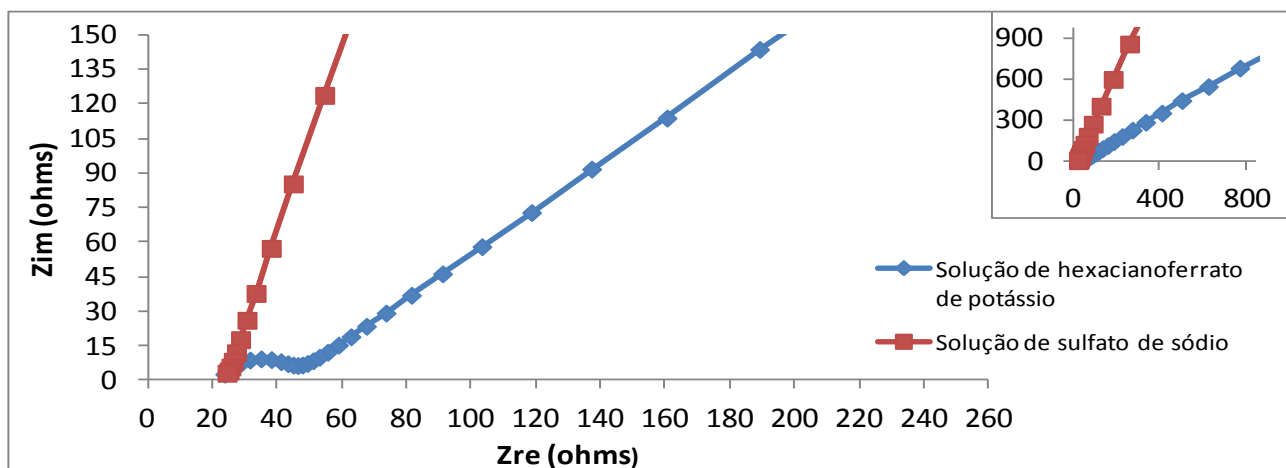


Figura 65: Representação de Nyquist do eletrodo de C(v) com um potencial de 0V em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio e solução aquosa de Na_2SO_4 . As frequências foram variadas no sentido crescente, 100KHz para 10MHz.

3.3.2. Comparação dos resultados obtidos em C(gr) e C(cv)

A superfície dos eletrodos de C(gr) e C(cv) foram comparados, em duas soluções aquosas distintas, em hexacianoferrato de potássio e em sulfato de sódio.

Analisando a figura 66, onde foi usado a solução de hexacianoferrato de potássio, é notório a diferença entre os dois eletrodos. É evidente o semicírculo no eletrodo de C(cv), indicando que o mesmo apresenta uma resistência à transferência de carga. Contrariamente, ao eletrodo de C(gr) onde é visível uma linha oblíqua, referente ao processo de difusão de espécies eletroativas, neste caso o íon ferrocianeto, $([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-})$. Essa diferença pode ser fundamentada, pela superfície do eletrodo de C(gr) ser mais porosa.

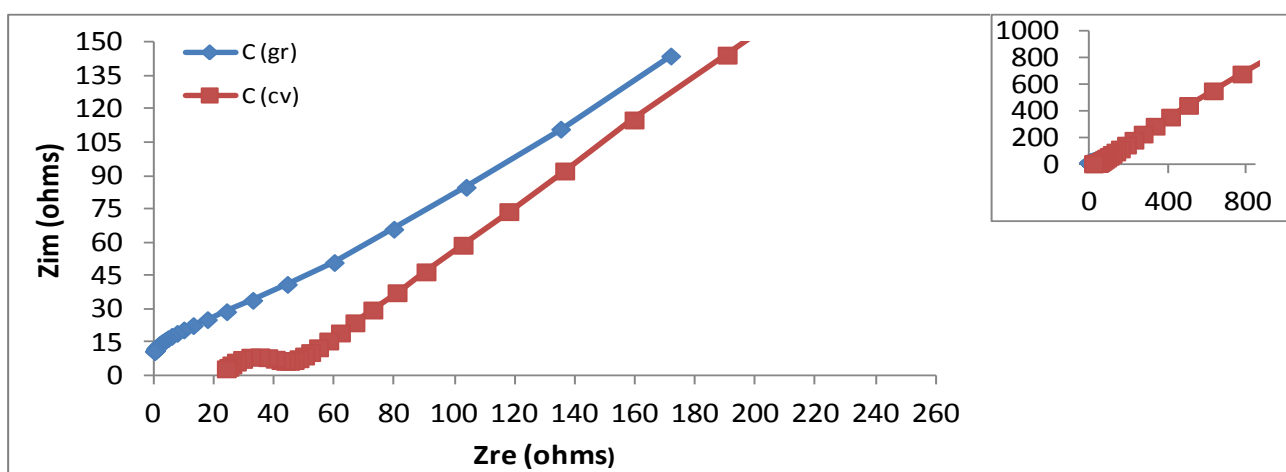


Figura 66: Representação de Nyquist dos eletrodos C(gr) e C(cv) em solução aquosa de hexacianoferrato de potássio com um potencial de 0V. As frequências foram variadas no sentido crescente, 100KHz para 10MHz.

Em solução aquosa de sulfato de sódio, em ambos os elétrodos, observa-se uma linha oblíqua (figura 67). A ausência de um semicírculo, aponta para uma transferência eletrônica muito rápida entre a solução e a superfície do eletrodo. Também é notável uma maior impedância para o eletrodo de carbono vítreo, que poderá ser devido à estrutura do mesmo e por apresentar uma área mais pequena.

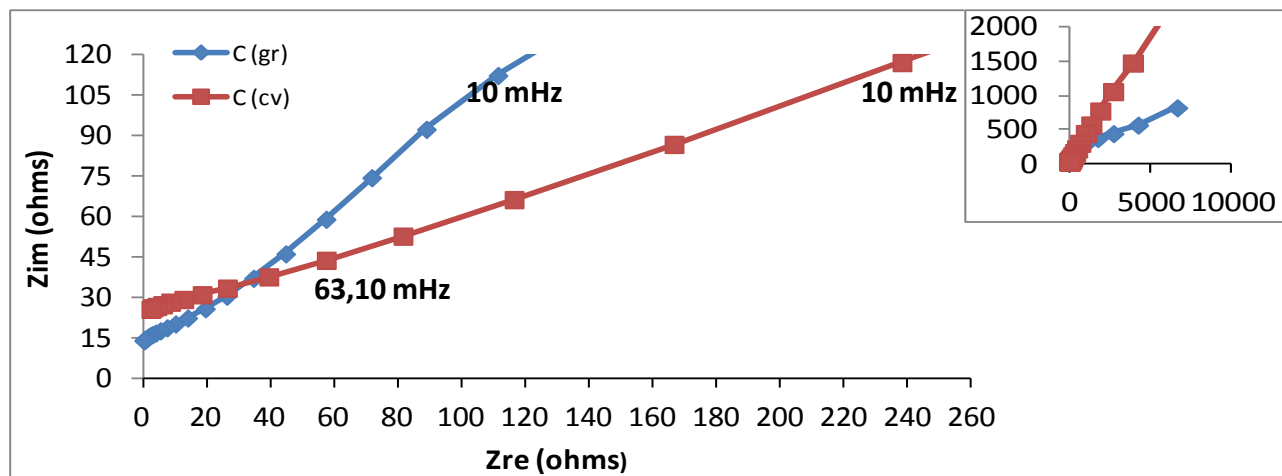


Figura 67: Representação de Nyquist do elétrodos C(gr) e C(cv) em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M com um potencial de 0V. As frequências foram variadas no sentido crescente, 100KHz para 10MHz.

3.3.3. Verificação por impedância da influência da voltametria sobre polianilina depositada em grafite modificada e não modificada com monocamadas automontadas

Porém, o objetivo principal desta componente é a verificação de efeito da realização de voltametria sobre a impedância dos elétrodos de C(gr), C(gr)/PANI e C(gr)/SAM/PANI. Para tal, foi utilizada uma solução aquosa de 0,2M de sulfato de sódio a pH 1, que é a mesma solução usada comumente para a voltametria dos vários elétrodos. O potencial aplicado no C(gr) foi de 0V, enquanto nos elétrodos de C(gr)/PANI e C(gr)/SAM/PANI foi -0,7V. Importa referir que ao usar o eletrodo de quase-referência de platina foi introduzida uma nova escala de potenciais ($E_i = -0,7\text{V}$ e $E_v = 0,3\text{V}$), uma vez que o voltamograma da PANI desloca-se para potenciais mais negativos. Assim, no potencial -0,7V, o polímero encontra-se reduzido e, portanto, neutro. Os resultados obtidos encontram-se representados na figura 68.

Como pode ser visível, não existe diferenças significativas da superfície do eletrodo antes e após a voltametria. Em todos os diferentes substratos, não é observável a aparência de um semicírculo,

mas sim uma linha oblíqua devido à difusão semiinfinita de iões, na estrutura porosa da PANI. Este facto revela que, a difusão das espécies eletroativas prevalece sobre a transferência de eletrões nesta gama de frequência [4,26,39].

Contudo, o aumento de impedância, após a voltametria nos elétrodos C(gr)/PANI e C(gr)/4-ATP/PANI e a diminuição no elétrodo de C(gr)/MPS/PANI, indicam que a resposta da impedância, a baixas frequências, remete para a ocorrência de processos faradaicos das transições redox da PANI [26].

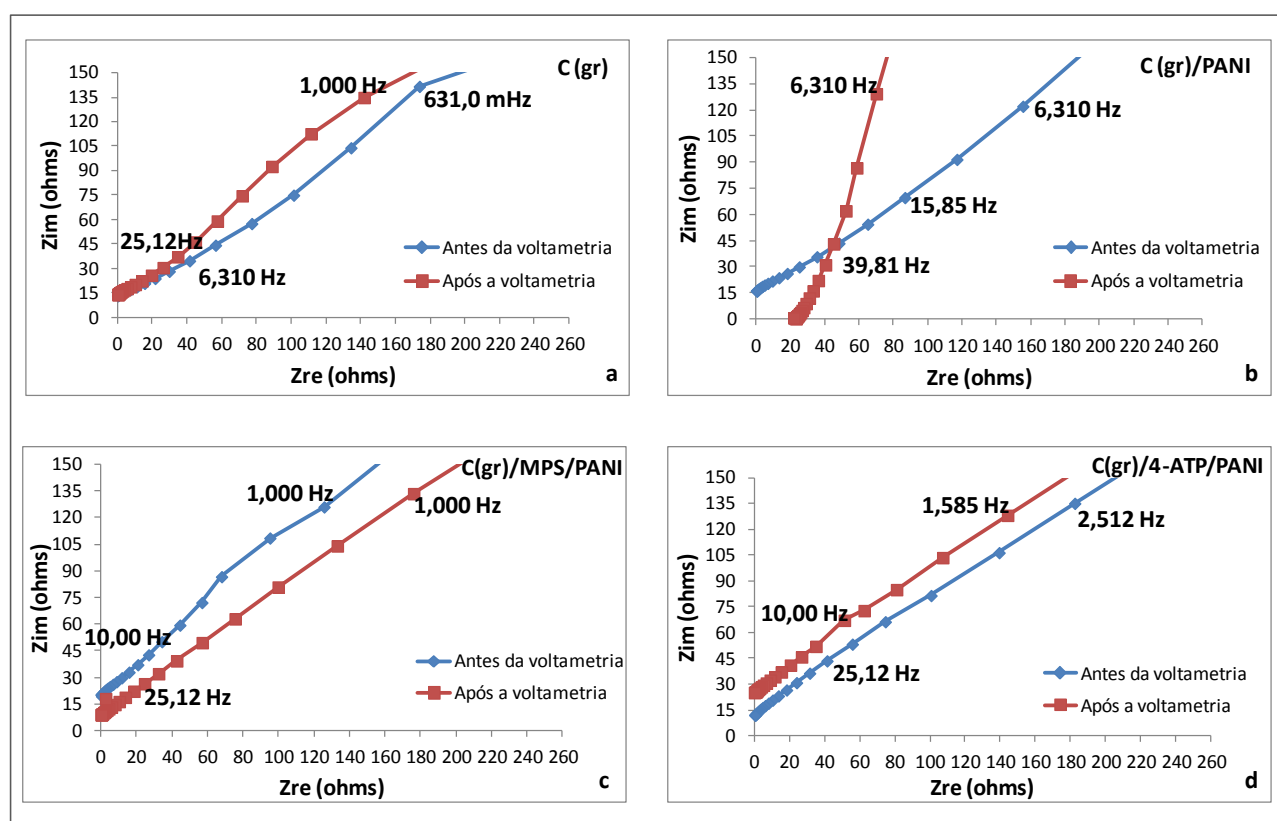


Figura 68: Representação de Nyquist dos elétrodos (a) C(gr), (b) C(gr)/PANI, (c) C(gr)/MPS/PANI e (d) C(gr)/4-ATP/PANI em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1. As frequências foram variadas no sentido crescente, 100KHz para 10MHz.

Os elétrodos de C(gr)/PANI, C(gr)/MPS/PANI e C(gr)/4-ATP/PANI foram comparados entre si com diferentes potenciais, para aferir o efeito do potencial sobre o polímero (figura 69). Verifica-se que, apenas no potencial -0,019V, referente aos elétrodos de C(gr) e C(gr)/SAM/PANI, é visível um pequeno semicírculo a altas frequências indicativo da resistência à transferência de carga seguido de uma linha oblíqua a baixas frequências, correspondente ao controlo por transferência de massa. No entanto, no elétrodo de C(gr)/4-ATP/PANI a 0,27V parece evidenciar-se pontualmente o início

de círculo, prosseguindo posteriormente de forma linear. Este facto alude para o feito do potencial na estrutura da PANI.

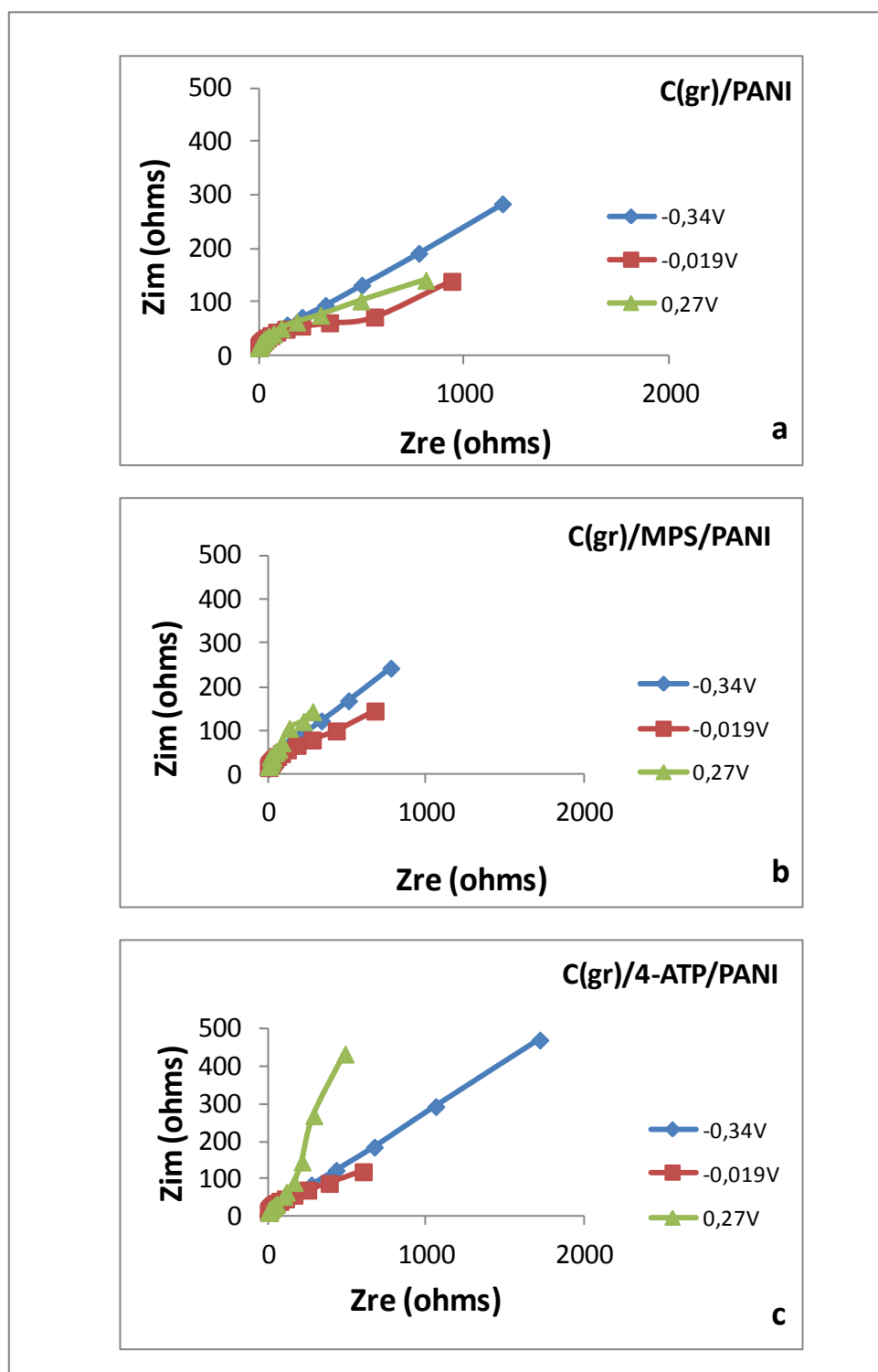


Figura 69: Comparação da representação de Nyquist dos elétrodo (a) C(gr)/PANI, (b) C(gr)/MPS/PANI e (c) C(gr)/4-ATP/PANI em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2M a pH 1 a diferentes potenciais. As frequências foram variadas no sentido crescente, 100KHz para 10MHz.

3.2.4. Comparação dos elétrodos C(gr)/PANI, C(gr)/4-ATP/PANI e C(gr)/MPS/PANI

As representações de Nyquist dos elétrodos de C(gr)/PANI e C(gr)/SAM/PANI em solução aquosa de sulfato de sódio encontram-se ilustradas na figura 70. Os potenciais escolhidos para o estudo dos elétrodos, através da impedância, foram os obtidos do potencial de meia onda de cada par redox da PANI, na mesma solução. A impedância foi utilizada no estudo destes elétrodos, pois pretende-se que, a mesma, permita a obtenção de informação sobre a polianilina, mais precisamente sobre efeito do substrato, unicamente C(gr), C(gr)/MPS e C(gr)/4ATP e até que ponto afetam o comportamento redox da PANI, visto por impedância. Os substratos foram comparados em diferentes potenciais (-0,34V, -0,019V e 0,27V). O potencial -0,34V corresponde à forma leucoesmeraldina do polímero, -0,019V à esmeraldina e 0,27V à pernigranilina.

Analisando os resultados, em todos os potenciais (-0,34V, -0,019V e 0,27V) é visível uma linha oblíqua a baixas frequências indicativo de um processo controlado por transferência de massa, concretamente difusão. A -0,019V também é notória uma pequena região em semicírculo existente a altas frequências.

No potencial -0,34V (figura 70a) verifica-se que o C(gr)/4-ATP/PANI apresenta uma maior impedância, comparativamente com os outros elétrodos. Por outro lado, o C(gr)/MPS/PANI aduz uma pequena impedância a baixas frequências. No entanto, para o potencial -0,019V (figura 70b), o C(gr)/PANI apresenta uma maior impedância, seguido do eletrodo de C(gr)/MPS/PANI. O primeiro eletrodo apresenta um diâmetro de semicírculo (590 Ω) superior aos elétrodos de C(gr)/MPS/PANI (350 Ω), C(gr)/4-ATP/PANI (400 Ω) que revela uma maior resistência de transferência de carga. Estes valores elevados poderão significar estruturas poliméricas mais fechadas ou compactas. Ao potencial 0,27V, o C(gr)/MPS/PANI apresenta uma impedância muito pequena, em relação aos outros elétrodos. As diferentes respostas de impedância, face aos diferentes potenciais, provavelmente devem-se à estrutura da dupla camada e ao mecanismo redox da PANI, na região de potenciais mais positivos, ser diferente em potenciais mais negativos. Na região a baixas frequências, no geral, a impedância diminuiu quando o potencial aplicado foi mais positivo, sugerindo um processo faradaico nas transições redox da polianilina.

Estes resultados indicam que o substrato influencia as reações eletroquímicas da PANI, pois no tiol com a cadeia mais comprida, a energia requerida pelos eletrões para chegarem ao substrato de grafite, aumenta [26].

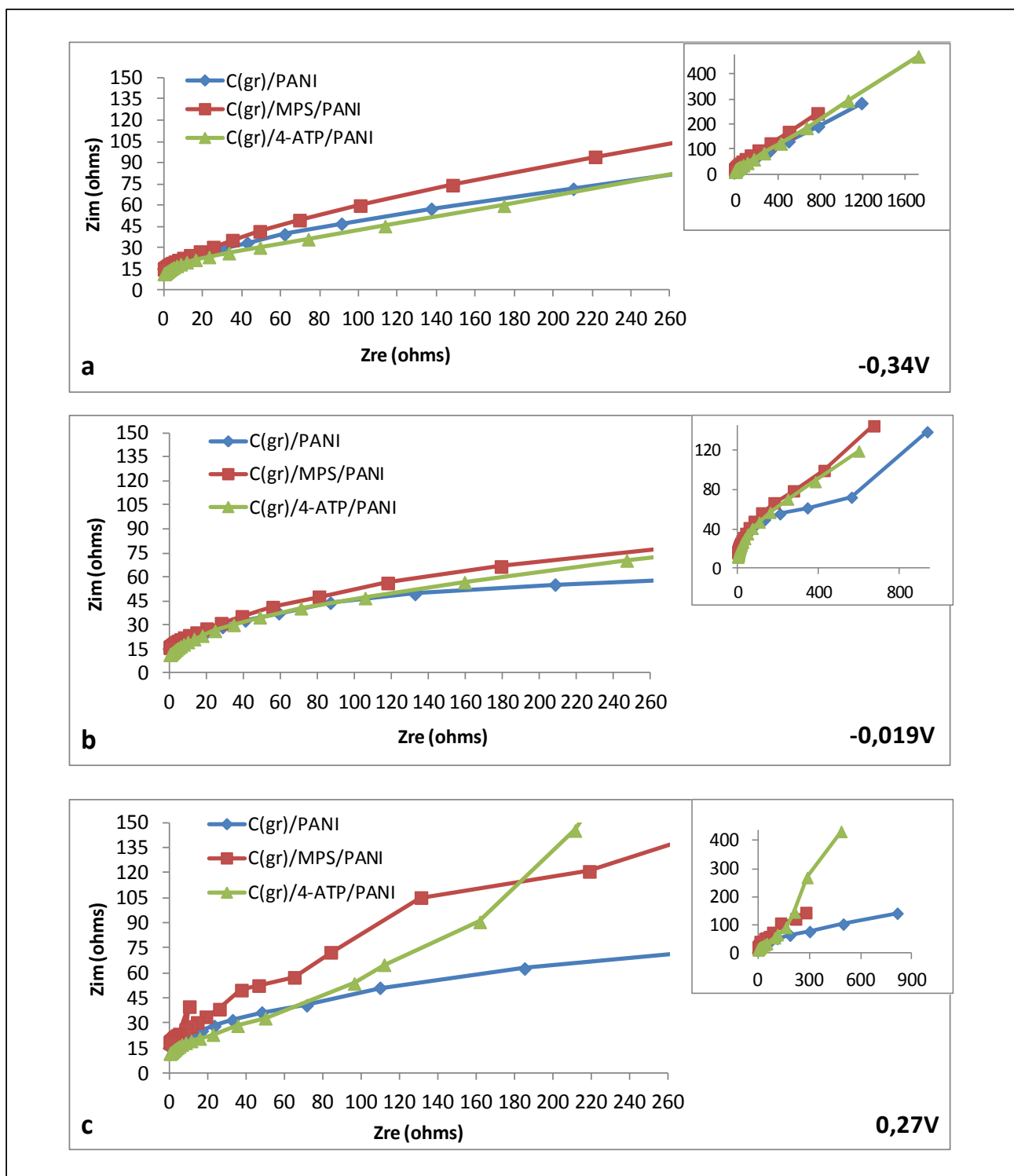


Figura 70: Representação de Nyquist dos elétrodos modificados C(gr)/PANI, C(gr)/4-ATP/PANI, e C(gr)/MPS/PANI do estudo do seu comportamento voltamétrico em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M com um potencial (a) -0,34V, (b) -0,019V e (c) 0,27V.

Referências

1. Chiang CK. The bromine doping of polyacetylene. *Physica A* 2003; 321:139 -151.
2. Cho SH, Kim D, Park S. Electrochemistry of conductive polymers 41. Effects of self-assembled monolayers of aminothiophenols on polyaniline films. *Electrochim. Acta* 2008; 53:3820-3827.
3. Brett CMA, Thiemann CJ. Conducting polymers from aminobenzoic acids and aminobenzenesulphonic acids: influence of pH on electrochemical Behaviour. *J. Electroanal. Chem.* 2002, 538-539:215-222.
4. Wang J. Practical considerations. In: Wang J. *Analytical Electrochemistry*, Third edition. New Jersey: Wiley-VCH, 2006. p. 146-148.
5. Wang T, Bai Y, Luo H, Yan X, Zheng W. Electrochemical characteristic of Selenocysteine Self-assembly monolayers at Au electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2011, 657:74-78.
6. Wang J. Fundamental concepts. In: Wang J. *Analytical Electrochemistry*, second edition, New York: Wiley-VCH, 2001. p. 3-18.
7. Gosser, JDK. The cyclic voltammetric experiment. In: Gosser, JDK. *Cyclic voltammetry-Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. VCH, 1993. p.56-59.
8. Bagotsky VS. Part I: Basic concepts. In: Bagotsky VS. *The Electrochemical Society Series-Fundamentals of Electrochemistry*, second edition. New Jersey: Wiley Interscience, 2006. p. 15, 22 e 148-150.
9. Médard C, Morin M. Chemisorption of aromatic thiols onto a glassy carbon surface. *J. Electroanal. Chem.* 2009; 632:120-126.
10. Mirsky VM. New electroanalytical applications of self-assembled monolayers .*Trends in Analytical Chemistry* 2002; 21:439-450.

11. Zhang S-S, Tan Q-Q, Li X-M, Li F. Recognition and detection of ssDNA using 2-mercaptobenzothiazole self-assembled monolayer modified gold electrode. *Sens. Actuators B*, 2008; *128*:529-535.
12. Wang S-F, Wang W, Cai H-C. Recognition and detection of dsDNA at a thionalid self-assembled monolayer modified gold electrode. *Sens. Actuators B* 2005; *104*:8-14.
13. Batz V, Schneeweiss MA, Kramer D, Hagenstrom H, Kolb DM, Mandler D. Electrochemistry and structure of the isomers of aminothiophenol adsorbed on gold. *J. Electroanal. Chem.* 2000; *491*:55-68.
14. Bhadra S, Khastgir D, Singha NK, Lee JH. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* 2009; *34*:783-810.
15. Andrade GT, Aguirre MJ, Biaggio SR. Influence of the first potential scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polyaniline films. *Electrochim. Acta* 1998, *44*:633-642.
16. Mesquita JCA. Estudo da electropolimerização e do processo de oxidação-redução de polímeros electronicamente condutores. [Tese de doutoramento]. Lisboa: 1993.
17. Chen W-C, Wen T-C, Gopalan, A. Negative capacitance for polyaniline: an analysis via electrochemical impedance spectroscopy. *Synth. Met.* 2002; *128*:179-189.
18. Lange U, Roznyatovskaya NV, Mirsky VM. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Anal. Chim. Acta* 2008; *614*:1-26.
19. Wallace GG, Spinks GM, Kane-Maguire LAP, Teasdale RP. Chapter 5: Properties of Polyanilines. In: Wallace GG, Spinks GM, Kane-Maguire LAP, Teasdale RP *Conductive Electroactive Polymers- intelligent polymer systems*, third edition. United States of America: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. p.179-189.
20. Gvozdenović MM, Jugović BZ, Stevanović JS, Trišović TL, Grgur BN. Electrochemical Polymerization of Aniline, 78-96.

21. Chen W-C, Wen T-C, Hu C-C, Gopalan A. Identification of inductive behavior for polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* 2002; 47:1305-1315.
22. Zhang L, Lian J. Electrochemical synthesis of copolymer of aniline and o-aminophenol and its use to the electrocatalytic oxidation of ascorbic acid. *J. Electroanal. Chem.* 2007; 611:51-59.
23. Gospodinova N, Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* 1998; 23:1443-1484.
24. Somerset V, Leaner J, Mason R, Iwuoha E, Morrin A. Development and application of a poly(2,2_-dithiodianiline) (PDTDA)-coated screen-printed carbon electrode in inorganic mercury determination. *Electrochim. Acta* 2010; 55:4240-4246.
25. Felon, AM, Breslin CB. Polyaniline-coated iron: studies on the dissolution and electrochemical activity as a function of pH. *Surf. Coat. Technol.* 2005; 190:264-270.
26. Brett CMA, Brett AMO. Part II Methods- Electrochemical experiments. In: Brett CMA, Brett AMO. *Electrochemistry- Principles, Methods and Applications*. New York: Oxford science publications, 1993. p. 129-149.
27. Hu C-C, Chu C-H. Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors - effects of film coverage: thickness and anions. *J. Electroanal. Chem.* 2001; 503:105-116.
28. El-Genk MS. Immersion cooling nucleate boiling of high power computer chips. *Energy Convers. Manage.* 2012; 53:205-218.
29. El-Genk MS, Parker JL. Enhanced boiling of HFE-7100 dielectric liquid on porous graphite. *Energy Convers. Manage.* 2005; 46:2455-2481.
30. Sutar DS, Padma N, Aswal DK, Deshpande SK, Gupta SK, Yakhmi JV. Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor. *Sens. Actuators B* 2007; 128:286-292.

31. Zheng, W.; Mm, Y.; MacDiarmid, A.G.; Angelopoulosb, M.; Liaob, Y-H.; Epstein, A.J. Effect of organic vapors on the molecular conformation of non-doped polyaniline. *Synth. Met.* 1997; *84*:63-64.
32. Hung C-C, Wen T-C. Study on the doping process of polyaniline in a thermal solution of poly(styrene sulfonic acid). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2011; *42*:371-376.
33. Ugo, P.; Moretto, L.M.; Boni, A.D.; Scopece, P.; G.A. Mazzocchin, G.A. Iron(II) and iron(III) determination by potentiometry and ion-exchange voltammetry at ionomer-coated electrodes. *Anal. Chim. Acta* 2002; *474*:147-160.
34. Suganandama K, Santhosh P, Sankarasubramanian M, Gopalan A, Vasudeva T, Lee K-P. Fe³⁺ ion sensing characteristics of polydiphenylamine-electrochemical and spectroelectrochemical analysis. *Sens. Actuators B* 2005; *105*:223-231.
35. .Guin SK, Chandra R, Aggarwal SK. Influence of ionic speciation on electrocatalytic performance of polyaniline coated platinum electrode: Fe(III)/Fe(II) redox reaction. *Electrochim. Acta* 2010; *55*:8402-8409.
36. .Briat J-F, Duc C, Ravet K, Gaymard F. Ferritins and iron storage in plants. *Biochim. Biophys. Acta* 2010; *1800*:806-814.
37. Mandir Z, Duid L. Polyaniline as an electrocatalytic material. *J. Electroanal. Chem.* 1996; *403*:133-141.
38. Zhao, Q-L.; Bao, L.; Luo, Q-Y.; Zhang, M.; Lin, Y.; Pang, D-W.; Zhang, Z-L. Surface manipulation for improving the sensitivity and selectivity of glassy carbon electrodes by electrochemical treatment. *Biosens. Bioelectron.* 2009; *24*:3003-3007.
39. Tsierkezos NG, Ritter U. Electrochemical and thermodynamic properties of hexacyanoferrate(II)/(III) redox system on multi-walled carbon nanotubos. *J. Chem. Thermodynamics* 2012; *54*:35-40.
40. Huang VM, Wu S-L, Orazem ME, Pébère N, Tribollet B, Vivier V. Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments. *Electrochim. Acta* 2011; *56*:8048-8057.

CAPÍTULO 4

Conclusões e perspectivas futuras

4. Conclusões

Este trabalho demonstrou importância na preparação de monocamadas automontadas para promover a adesão do filme de polianilina sobre a superfície do substrato (grafite e carbono vítreo), de modo a determinar compostos de interesse ambiental, neste caso o ferro.

Os substratos de grafite e carbono vítreo diferem entre si, no que diz respeito, à sua morfologia pois a grafite apresenta uma superfície mais rugosa e porosa e à área real destes elétrodos, sendo a mesma de $3,66\text{cm}^2$ para o C(gr) e $0,12\text{cm}^2$ para o C(cv).

A automontagem dos tióis aromáticos MPS e 4-ATP sobre a grafite e o carbono vítreo não evidenciou diferenças significativas, pois em ambos os casos foi obtido o comportamento característico de cada filme automontado. Contudo, no elétrodo de carbono vítreo, as correntes obtidas foram muito inferiores ao elétrodo de grafite, indicando que a sua área é relativamente mais pequena, como verificado pela da equação de Cottrell.

A deposição da polianilina via eletroquímica demonstrou que, a um potencial mais elevado (0,9V), o filme polimérico sofre sobreoxidação, apresentando um par redox (segundo) indesejável, correspondente à transformação da benzoquinona a hidroquinona. A um potencial mais baixo (0,8V) é obtido um melhor filme da polianilina, pois a corrente desse segundo par redox é menos intensa. Porém, o filme eletrodepositado a 0,9V exibe uma melhor reprodutibilidade. A polianilina polimerizada nos elétrodos de C(gr) e C(gr)/SAM por voltametria cíclica sugeriu alguma influência do substrato, o que foi comprovado com a espetroscopia de impedância eletroquímica, que revelou que o substrato influencia, de certa forma, as reações eletroquímicas ocorridas na superfície do elétrodo, assim como o comprimento da cadeia dos tióis (4-ATP e MPS) e se os potenciais são mais positivos ou negativos. O comportamento redox da polianilina é sensível à espessura do filme polimérico, fazendo sentir-se no elétrodo de carbono vítreo, onde foram necessários 25 ciclos de crescimento, enquanto na grafite apenas 5 ciclos. Este facto indica que o substrato influencia o comportamento redox da polianilina. Um outro fator, que condiciona o comportamento redox da polianilina é o pH. Se o pH não for suficientemente ácido (pH 1), a polianilina não adquire os processos redox característicos. O processo de síntese deste polímero, também influencia o seu comportamento. A síntese eletroquímica foi mais eficaz que a síntese química, pois obteve-se um filme condutor. Os parâmetros eletroquímicos de síntese da polianilina são importantes na medida em que influenciam a morfologia e estrutura dos filmes.

Os elétrodos de C(gr) modificados e não modificados foram estudados em solução aquosa de sulfato de ferro (II), com o propósito de detetar a espécie eletroativa de interesse, o Fe^{2+} , para

posterior aplicação como sensor ambiental. O comportamento dos elétrodos de C(gr)/PANI e C(gr)/SAM/PANI nessa solução foi semelhante, não evidenciando influência da monocamada automontada. A polianilina apresentou atividade eletrocatalítica para a reação redox do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, facto comprovado pelo aumento da corrente do segundo par redox do polímero. O aumento da concentração de ferro para além de aumentar a corrente do segundo par redox também induziu um deslocamento do mesmo para potenciais mais positivos na oxidação e para potenciais mais negativos na redução.

Constatou-se que o transporte de massa nos elétrodos de C(gr)/PANI e C(cv)/PANI modificados e não modificados com monocamadas automontadas (MPS e 4-ATP) é controlado por difusão das espécies eletroativas.

Relativamente ao estudo dos elétrodos C(gr) e C(cv) por espectroscopia de impedância eletroquímica constatou-se que tanto as monocamadas automontadas de MPS e 4-ATP, como o substrato (grafite e carbono vítreo) e espécies químicas existentes em solução influenciam o processo de difusão de espécies eletroativas e a transferência de carga.

4.1. Perspetivas futuras

Com base nestas conclusões e dada a importância ambiental do ferro e o seu papel ao nível dos processos biológicos/bioquímicos, considero ser importante um aprofundamento deste estudo, de forma a melhor se conhecer os processos associados ao ferro e explorar a utilização dos filmes automontados para esta espécie química.



Governo da República Portuguesa



União Europeia



Região Autónoma da Madeira

A NossA Universidade

Colégio dos Jesuítas
Rua dos Ferreiros - 9000-082, Funchal

Tel: +351 291 209400
Fax: +351 291 209410
Email: gabinetedareitoria@uma.pt