



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Dissertação

**POLÍMEROS CONDUTORES AUTOMONTADOS
CARACTERIZAÇÃO ELECTROQUÍMICA E APLICAÇÃO**

SÓNIA MARIA DE ABREU FERNANDES

ORIENTADOR: PROFESSOR JOSÉ CARLOS ALMEIDA MESQUITA

CO-ORIENTADOR: PROFESSOR JORGE MANUEL GINJA TEIXEIRA

2010

Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Dissertação

**POLÍMEROS CONDUTORES AUTOMONTADOS
CARACTERIZAÇÃO ELECTROQUÍMICA E APLICAÇÃO**

SÓNIA MARIA DE ABREU FERNANDES

ORIENTADOR: PROFESSOR JOSÉ CARLOS ALMEIDA MESQUITA

CO-ORIENTADOR: PROFESSOR JORGE MANUEL GINJA TEIXEIRA

2010

Dedico este trabalho à minha filha,

Ana Camila

AGRADECIMENTOS

É-me difícil hierarquizar agradecimentos uma vez que este trabalho resultou de uma contribuição igualmente importante de pessoas e entidades. No entanto começo por agradecer aos meus orientador e co-orientador, Professor José Carlos Almeida Mesquita da Universidade da Madeira e Professor Jorge Manuel Ginja Teixeira da Universidade de Évora, respectivamente, por terem aceitado este desafio, passo determinante para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador agradeço-lhe também as ideias estratégicas, todo o apoio, empenho, disponibilidade, paciência, críticas e sugestões. Ao meu co-orientador e apesar da distância agradeço-lhe igualmente, todo o apoio, empenho, disponibilidade, compreensão, críticas e sugestões.

Quer na qualidade de orientadores quer na qualidade de professores agradeço-lhes a motivação que desenvolveram em mim para esta área bem como os ensinamentos científicos.

Ao professor João Rodrigues responsável pelo Centro de Química da Madeira (CQM), agradeço-lhe pela prontidão e forma acolhedora com que me recebeu no mesmo. Ao seu grupo de investigação (Lília Camacho, Manuel Jardim, João Figueira e Swarup Maiti), responsáveis pela grande parte da boa disposição e camaradagem existentes no local de trabalho, o meu obrigado. Ao Manuel Jardim agradeço-lhe também os espectros de RMN, as sugestões e a ajuda incansáveis. À Lília Camacho agradeço ainda toda a ajuda prestada.

Agradeço igualmente ao Departamento de Química da Universidade da Madeira, não esquecendo as técnicas de Laboratório, Paula Andrade e Paula Vieira sempre prontas a ajudarem e a disponibilizarem os materiais de que necessitava.

Ao Departamento de Química da Universidade de Évora, pelo acolhimento.

Ao Dr. César Fernandes, do Laboratório Regional de Engenharia Civil (LREC), ao Dr. Paulo Fernandes, da Direcção de Serviços do Laboratório de Análise de Resíduos Agro-alimentares (DSLRA) e ao Departamento de Biologia da Universidade da Madeira, pelo fornecimento de água ultra-pura.

Os meus agradecimentos à empresa Investimento e Gestão de Água da Madeira (IGA Madeira) pela forma como me disponibilizaram todos os seus laboratórios, aquando da realização da cadeira de Organização e Gestão de Laboratórios, no 1º ano deste mestrado.

Ao « pilar » forte desta construção, os meus familiares directos, o meu pai (em memória) pelos ensinamentos, o meu irmão Carlos e a minha cunhada Elizabeth que tantas vezes me transportaram de e para o aeroporto, e não só. À minha mãe Conceição e à minha irmã Sandra por terem cuidado da Camila na minha ausência. À Camila, pela força transmitida.

Às minhas colegas de casa (Iolanda Carretero, Sílvia Andorinha e Sílvia Benta) e colegas de mestrado (Ângela Nunes, Dália Pito, Dário Zabumba, Dina Veiga, Graça Nunes, Lena Trouxa, Rute Marques, Vitor Fernandes e Vladimir Silva) pela partilha.

A todos os meus verdadeiros amigos.

À pessoa do Dr. José Luís Andrade (O.M.:N28808), pelo excelente profissionalismo com que me tem acompanhado ao longo de tantos anos.

À Secretaria Regional de Educação da Madeira pela bolsa concedida.

RESUMO

Este trabalho teve como objectivo principal o estudo electroquímico por recurso à Voltametria cíclica para caracterização de camadas automontadas e de polímeros condutores, depositados por automontagem ou por via electroquímica sobre camadas automontadas, obtendo-se eléctrodos modificados, que serão depois aplicadas à detecção de espécies químicas - o ácido ascórbico (AA).

A monocamada obtida era aderente, não facilmente removível impondo o recurso à cronoamperometria para esse fim. A técnica mostrou-se eficaz para a remoção da monocamada sobre o substrato. O mesmo não aconteceu quando se pretendia remover a monocamada na qual, havia sido depositado o polímero. Este incrementou a adesão da monocamada ao substrato.

Conseguiu-se com eléctrodo modificado substrato/monocamada/polímero detectar o AA sendo possível obter uma curva de calibração.

Testou-se com uma solução comercial de AA, mas verificou-se que o eléctrodo era sensível a outras espécies em solução, mostrando a necessidade da sua remoção prévia antes de determinação.

Self-assembled conducting polymers - electrochemical characterization and application

ABSTRACT

The aim of this work was the study of self-assembled monolayers and conducting polymers on self-assembled monolayers (modified electrodes), by the use of cyclic voltammetry for subsequent ascorbic acid detection (AA).

An adherent monolayer was obtained, not easily removable imposing the use of chronoamperometry for this purpose. The technique was effective for the removal of the monolayer on the substrate. But it was not, when one wanted to remove the monolayer in which had been deposited the polymer. This one increased ownership of the monolayer to the substrate.

With modified electrode substrate/ monolayer / polymer, AA was detected and a calibration line was obtained.

We tested with a commercial solution of AA, but it was found that the electrode was sensitive to other species in solution, showing the need for their removal prior before determination.

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA	Ácido ascórbico
R	Cadeia alquílica
LBL	Camada-a-camada (layer-by-layer)
C	Carbono
Cu	Cobre
C	Concentração
DMAc	Dimetilacetamida
PVD	Deposição de vapor física
UPD	Deposição em subpotencial
CME	Eléctrodo quimicamente modificado (chemically modified electrode)
IV	Infra-vermelho
I	Intensidade de corrente
i_c	Intensidade de corrente capacitiva
SAM	Monocamada automontada (self - assembled-monolayer)
Au	Ouro
P	Para
PANI	Polianilina
SPANI	Polianilina sulfonada (autodopada)
PA	Poliacetileno
PT	Politiofeno
PPi	Polipirrolo
PPP	Poliparafenileno
PPV	Poliparafenileno vinileno
MPS	Sal de sódio, o ácido 3-mercaptopropano-1-sulfónico
UV	Ultra-violeta
V	Visível

v	Velocidade de varrimento
VC	Voltametria Cíclica
Vc	Voltamograma Cíclico

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	VIII
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
INTRODUÇÃO	2
REFERÊNCIAS:	3
CAPÍTULO 2	4
POLÍMEROS CONDUTORES E AUTOMONTAGEM	4
2.1 - INTRODUÇÃO	5
2.2 - POLÍMEROS CONDUTORES	6
2.2.1 - INTRODUÇÃO	6
2.2.2.1 - POLÍMEROS CONJUGADOS	9
2.2.2.2 – OUTROS TIPOS DE POLÍMEROS	10
2.2.2.2.1 - COMPÓSITOS	10
2.2.2.2.2 - POLÍMEROS IONICAMENTE CONDUTORES	10
2.2.2.2.3 - POLÍMEROS REDOX	10
2.2.3 - PROCESSOS DE DOPAGEM	13
2.2.4 PANI	13
2.2.4.1 - DOPAGEM DA POLIANILINA	13
2.2.4.1.1 - POR REACÇÕES REDOX	13
2.2.4.1.2 - AUTODOPAGEM	13
2.2.4.1.3 - POR ÁCIDOS	14
2.2.4.1.4 - POR SAIS METÁLICOS	14
2.2.4.1.5 - PSEUDO-DOPAGEM	14
2.2.4.1.6 - DOPAGEM SECUNDÁRIA	14
2.2.4.2 - SÍNTESE DA PANI	14
2.2.4.2.1 - MECANISMOS DA SÍNTESE ELECTROQUÍMICA DA PANI	15
2.2.4.2.2 - MECANISMO DA SÍNTESE QUÍMICA DA PANI	17
2.2.4.3 - CONDUTIVIDADE DA PANI	17
2.3 - SISTEMAS QUÍMICOS AUTOMONTADOS	18
2.3.1 - INTRODUÇÃO	18
2.3.2 - PREPARAÇÃO DAS MONOCAMADAS AUTOMONTADAS	21

2.3.2.1 - SUBSTRATOS	21
2.3.2.1.1 - TIPO DE SUBSTRATOS	21
2.3.2.1.2 - TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DOS SUBSTRATOS	21
2.3.2.1.3 - MOLÉCULAS ORGÂNICAS	22
2.3.2.1.4 - CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO	23
2.3.2.1.5 - CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS TIÓIS EM OURO	24
2.4 - DEPOSIÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES SOBRE CAMADAS AUTOMONTADAS	25
2.4.1 INTRODUÇÃO	25
2.4.2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	26
2.4.2.1 ELECTROQUÍMICAS	26
2.4.2.1.1 - VOLTAMETRIA CÍCLICA	26
2.4.2.1.2 – CRONOAMPEROMETRIA	27
2.4.2.2 - OUTRAS TÉCNICAS	28
REFERÊNCIAS	29
CAPÍTULO 3	33
PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1.1 - PURIFICAÇÃO DE REAGENTES	34
3.1.2 - SÍNTESE QUÍMICA DA POLIANILINA	34
3.1.3 - PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE POLIANILINA	35
3.1.4 - LAVAGEM DO MATERIAL	35
3.1.4.1 - MATERIAL DE VIDRO	35
3.1.4.2 - MATERIAL DE BORRACHA E DE PLÁSTICO	35
3.2 - AUTOMONTAGEM	36
3.2.2 - AUTOMONTAGEM DA POLIANILINA	37
3.3 - ESTUDOS ELECTROQUÍMICOS	37
3.3.1 - CÉLULA ELECTROQUÍMICA	37
3.3.2 - ELÉCTRODOS	37
3.3.2.1 - ELÉCTRODOS DE TRABALHO	37
3.3.2.2 - ELÉCTRODO DE REFERÊNCIA	39
3.3.2.3 - ELÉCTRODO AUXILIAR OU CONTRA-ELÉCTRODO	39
3.3.3 - SOLUÇÕES	39
3.3.4 - EQUIPAMENTO	39
REFERÊNCIAS:	40
CAPÍTULO 4	41
RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 - AUTOMONTAGEM DO MPS SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS	42
4.1.1 - INTRODUÇÃO	42
4.1.2 - EFEITO DO SUBSTRATO	42
4.1.2.1 - CARBONO	42
4.1.2.1.1 – ESTABILIDADE DO ELÉCTRODO MODIFICADO C/MPS	47
4.1.2.2 - OURO	48
4.1.2.3 - COBRE	48

4.1.3 - COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO ELÉCTRODO MODIFICADO EM SOLUÇÃO DE HEXACIANO FERRATO DE SÓDIO	50
4.2 - ESTUDO ESPECTROSCÓPICO E ELECTROQUÍMICO DA POLIANILINA OBTIDA POR VIA QUÍMICA	52
4.3 - ELECTROPOLIMERIZAÇÃO DE POLÍMERO CONDUTOR SOBRE O AUTOMONTADO	55
4.3.1 - SÍNTESE ELECTROQUÍMICA DA POLIANILINA SOBRE O MPS	55
4.3.2 - SÍNTESE ELECTROQUÍMICA DA POLIANILINA AUTODOPADA SOBRE O MPS	57
4.3.3 - SÍNTESE ELECTROQUÍMICA DA POLIANILINA AUTODOPADA SOBRE A POLIANILINA	58
4.4 - COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS DE POLÍMERO CONDUTOR ELECTRODEPOSITADOS SOBRE C/MPS	59
4.4.1 - EFEITO DE MEMÓRIA	67
4.4.2 - REPRODUTIBILIDADE	69
4.4.3 - ESTABILIDADE DOS ELÉCTRODOS C/MPS/PANI E C/MPS/SPANI	71
4.5 - DETECÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO	72
4.5.1 - INTRODUÇÃO	72
4.5.2 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL	72
REFERÊNCIAS:	80
CAPÍTULO 5	83
CONCLUSÕES	83
5.1 CONCLUSÕES	84
5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS	84
REFERÊNCIAS:	85

CAPÍTULO 1

Introdução

Introdução

A década de 80 alicerçou o desenvolvimento científico da química das superfícies à escala nanométrica com reflexos e aplicações quer a essa mesma escala quer à escala macroscópica^{1,2}. Esse desenvolvimento prossegue em pleno século XXI interligando uma vastidão de áreas que vão desde a Química, Bioquímica, Física, Matemática, Biologia entre outras, com a mais-valia de que um progresso atingido nessas áreas específicas repercute-se em todas as outras.

Como contribuições determinantes para este desenvolvimento podemos destacar os trabalhos de Nuzzo e Allara², relativamente a monocamadas automontadas, por um lado e de Macdiarmid¹ e nos polímeros condutores por outro.

Adicionalmente, os trabalhos de Macdiarmid e outros, remontam aos anos 70. Porém foi nos anos 80 que se deu o grande desenvolvimento dos polímeros condutores.

Nuzzo e Allara descobriram pela primeira vez uma metodologia eficaz para a obtenção de estruturas com elevado grau de organização, baseada em monocamadas orgânicas de dissulfuretos quimicamente adsorvidas em ouro que serviram de modelo para o desenvolvimento de outras estruturas à escala nanométrica, permitindo a modelação de propriedades destes sistemas a essa escala. Estas estruturas eram espontaneamente formadas a partir de um tiolato com cadeia alquílica quimicamente ligado a um substrato, o ouro. Esta técnica foi denominada automontagem³ e permite-nos modificações por inclusão de grupos funcionais na mesma com vastíssimas aplicações⁴⁻⁹.

Macdiarmid e colaboradores começaram por descobrir na década de 70, que uma reacção química (designada por dopagem) entre o iodo e o poliacetileno provocava um aumento significativo da condutividade eléctrica deste último. Esta descoberta despoletou o interesse da comunidade científica pela exploração de outros polímeros, com o intuito de lhes incrementar a condutividade eléctrica, à semelhança do verificado com o poliacetileno. Os trabalhos científicos levados a cabo desde então, atingiram o seu auge no início do ano 80 pelo número elevado de publicações relativamente a estes polímeros, o que nunca tinha sido verificado até então¹.

Foi ainda na década de 80 que Macdiarmid descobriu a forma condutora da polianilina¹ (PANI), o polímero condutor actualmente mais estudado¹⁰.

Neste trabalho tentou-se modificar superfícies de cobre, ouro e carbono com polianilina electrodepositada por um lado e automontada por outro, sobre monocamadas automontadas do tiol de cadeia curta, o sal de sódio, o ácido 3-mercaptopropano-sulfónico (MPS), à semelhança do que tem sido feito com superfícies de ouro¹¹⁻¹⁴ e dando-se continuidade à linha de investigação reforçada na década de 90¹⁵ - a descoberta de novos substratos e moléculas e a construção de novos modelos descritivos destes materiais, contribuindo assim para um melhor conhecimento das suas propriedades.

Referências:

1. Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maguire L. A. P., Teasdale P., *Conductive Electroactive Polymers intelligent polymer systems*, 3rd edition, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, **2009**.
2. Fujihira M., Rubinstein I., Rusling J. F., *Modified Electrodes*, vol. 10, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
3. Abrantes L. M., Kalaji M., Viana A. S., *Química*, **1999**, 74, 16-20.
4. Inaba R., Khademhosseini A., Suzuki H., Fukuda J., *Biomaterials*, **2009**, 30, 3573-3579.
5. Einati H., Mottel A., Inberga A., Shacham-Diamanda Y., *Electrochimica Acta*, **2009**, 54, 6063-6069.
6. Beccaria M., Kanjilal A., Betti M. G., Marianic C., Floreanod L., Cossarod A., Castroa V.D., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2009**, 172, 64-68.
7. Humblot V., Yala J., Thebault P., Boukerma K., Héquet A., Berjeaud J., Pradier C., *Biomaterials*, **2009**, 30, 3503-3512.
8. Pallavicini P., Dacarro G., Galli M., Patrini M., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 332, 432-438.
9. Wang J., *Analytical Electrochemistry*, 3rd edition, Wiley-VCH, New Jersey, **2006**.
10. Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K., Lee J. H., *Progress in Polymeric Science*, **2009**.
11. Mazur M., Krysinski P., Palys B., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, 533, 145-152.
12. Gao Z., Siow K. S., Chan H. S. O., *Synthetic Metals*, **1995**, 75, 5-10.
13. Niu L., Latonen R., Kvarnstrom C., Ivaska A., *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 4455-4460.
14. Zhang S., Tan Q., Li X., Li F., *Sensors and Actuators B*, **2008**, 128, 529-535.
15. Love J. C., Estroff L. A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G., Whitesides G. M., *Chemical Review*, **2005**, 105, 1103-1169.

CAPÍTULO 2

Polímeros condutores e automontagem

2.1 - Introdução

O reconhecimento inequívoco da importância dos polímeros denominados condutores foi alcançado com a atribuição do prémio Nobel da Química em 2000, aos investigadores Alan J. Heeger, Alan G. Macdiarmid e Hideki Shirakawa, pelas suas contribuições científicas que levaram à descoberta, na década de 70 de polímeros condutores, concretamente os electronicamente condutores e pelo posterior empenho no desenvolvimento dos mesmos¹.

As potencialidades destes materiais em áreas como a dos sensores, baterias e química das superfícies entre outras, aliada à oportunidade de se obter dispositivos poliméricos condutores e leves, implicitamente portáteis, faz destes materiais uma área de investigação de grande interesse e actual¹. Contudo e de forma a potenciar as especificidades dos materiais referidos nas aplicações ambicionadas, tornou-se imperativo o desenvolvimento de superfícies adequadas para a imobilização e manipulação dos mesmos.

A possibilidade de obtenção de superfícies especiais, como sejam os filmes ultrafinos² que podem incorporar polímeros condutores³, pode ser concretizada por recurso a vários métodos actualmente disponíveis² como sejam, *spin coating*, *Langmuir-Blodgett*, *layer-by-layer self-assembly (automontagem camada-a-camada)*, e *surface-initiated polymerization*.

Destaca-se entre estes, o método da automontagem camada-a-camada, método desenvolvido por Decher e considerado um dos mais promissores na obtenção dos filmes referidos⁴, permitindo a deposição sequencial de camadas (monocamadas automontadas) de polieletrólitos com cargas eléctricas opostas, importante no contexto da química das superfícies.

As monocamadas automontadas têm sido alvo de estudos de forma a abrangerem uma variedade de materiais que podem ser automontados, desde metais, nanopartículas inorgânicas⁴, a polímeros condutores⁵ entre outros, potenciando assim as suas aplicações a nível industrial, concretamente a nível da microelectrónica e biotecnologia. A sua utilização como modelos para o estudo de transferência electrónica em interfaces, quer inorgânicas ou biológicas, é uma das suas aplicações relevantes na área da química⁶.

As expectativas geradas pelas potencialidades dos polímeros condutores, foram de tal ordem elevadas, que a totalidade das técnicas avançadas à disposição dos investigadores foi empregue, na tentativa de as explorar do modo mais completo possível³. No entanto, verificou-se que entre todas as técnicas disponíveis são as electroquímicas as melhores posicionadas, quer para a síntese dos polímeros condutores, quer para o estudo da cinética associada aos processos químicos e de transporte de carga que neles ocorrem. Destacam-se para os fins referidos as técnicas electroquímicas de transiente de corrente (ver secção 2.4.2) Voltametria Cíclica, Cronoamperometria e Cronocoulometria, bem como a Espectroscopia de Impedância Electroquímica, ferramenta actualmente mais poderosa nesta área no que concerne à obtenção de parâmetros cinéticos, como sejam os coeficientes de difusão e/ou sua dependência do potencial, velocidade de transferência de carga, capacidade da dupla camada e resistência do filme polimérico e pseudocapacidade eléctrica do mesmo³.

Outras técnicas combinadas, concretamente electroquímicas com espectroscópicas, constituem também ferramentas muito poderosas na exploração dos complexos sistemas que são os polímeros condutores.

O facto das superfícies modificadas por automontagem incrementarem a qualidade de estruturas especiais como as dos polímeros condutores⁵, bem como controlarem/aumentarem a sua adesão às superfícies de vários eléctrodos, acrescido do facto de aumentarem a densidade dos filmes de polianilina electrodepositados⁵, fez com que este método simples fosse incluído neste trabalho, como substrato para a deposição de filmes de polianilina.

2.2 - Polímeros condutores

2.2.1 - Introdução

O aumento da condutividade eléctrica do poliacetileno em mais de 10 ordens de magnitude, aquando da sua dopagem com iodo, constatado por Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa em 1977¹, expandiu a curiosidade sobre o comportamento condutor de outros polímeros, quando sujeitos a reacções químicas semelhantes às que originaram o aumento da condutividade do poliacetileno (PA).

A extensão deste fenómeno a outros polímeros, como o polipirrol (PPI), politiofeno (PT), polianilina (PANI), polifenileno (PF) e respectivos derivados, originou um grupo de materiais denominados polímeros condutores³. Estas macromoléculas¹ numa só estrutura reúnem propriedades associadas aos metais, aos semi-metais, particularmente semicondutores, e aos materiais electricamente isoladores.

Dessas propriedades destacam-se a condutividade electrónica (e em alguns casos também iónica) propriedades magnéticas e mecânicas peculiares dos mesmos. No entanto a propriedade mais interessante destes materiais do ponto de vista científico, é o facto de poderem passar reversivelmente de isoladores a condutores electrónicos³ conferindo-lhes uma característica única de entre os inúmeros materiais actualmente conhecidos.

Esta propriedade distinta deve-se à capacidade destes materiais poliméricos poderem ser oxidados por via electroquímica ou química, onde iões de carga negativa, denominados dopantes participam, conferindo-lhes a electroneutralidade necessária. O processo envolvido na alteração do estado de oxidação do polímero, nestes materiais é designado por dopagem³. A dopagem envolvida na oxidação do polímero é denominada dopagem do tipo **p**, sendo a do tipo **n** a que origina a sua redução (menos frequente)¹. A dopagem conduz a vários estados de oxidação dos polímeros, estados esses que por sua vez correspondem a diferentes valores de condutividade eléctrica, bem como a variações cromáticas¹. No estado não dopado os polímeros podem ser isoladores eléctricos ou semicondutores. Quando dopados a sua condutividade aumenta, sendo que para alguns polímeros aproxima-se dos 10^5 S cm^{-1} (próxima da condutividade do cobre). A figura 2.1 mostra-nos a condutividade eléctrica (κ) de alguns polímeros electronicamente condutores ou intrinsecamente condutores (ICP's) dopados, incluindo diferentes dopantes, AsF_3 e iodo (I_2), relativamente aos metais, mercúrio (Hg) e cobre (Cu).

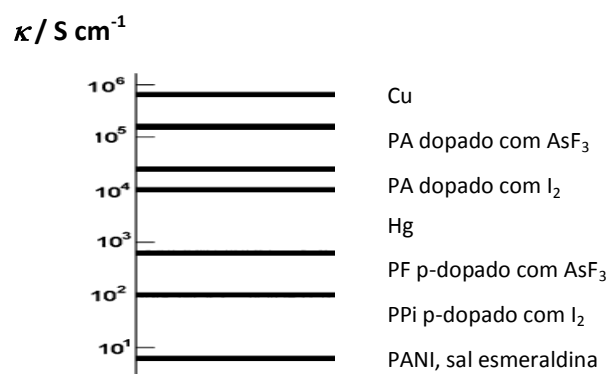


Figura 2.1. Condutividade eléctrica de alguns polimeros electronicamente condutores dopados, relativamente ao cobre e ao mercúrio (Adaptado da Ref.7).

Além de apresentarem diferente condutividade, os diferentes polímeros condutores diferem noutras características como sejam as apresentadas na tabela 2.1, estabilidade e processamento.

Polímero	Condutividade (S cm ⁻¹)	Estabilidade	Processamento
Poliacetileno	1000-100000	Baixa	Limitado
Polifenileno	1000	Baixa	Limitado
Polifenileno vinileno	1000	Baixa	Limitado
Polifenileno sulfido	100	Baixa	Excelente
Polipirrolos	100	Boa	Fácil
Politiofenos	100	Boa	Excelente
PANI	10	Boa	Fácil

Tabela 2.1. Comparação da condutividade eléctrica, estabilidade e processamento de ICP's dopados. (Adaptado da Ref. 7).

A grande potencialidade de aplicação destes materiais, nomeadamente como sensores, em dispositivos cromáticos, baterias e em materiais inteligentes, é ilustrada na figura 2.2 em termos de percentagens de trabalhos por tipo de aplicação, e elucidada/confirmada pelo número de referências encontradas/existentes/disponíveis na bibliografia no longo período já dedicado ao estudo destes materiais, figura 2.3.

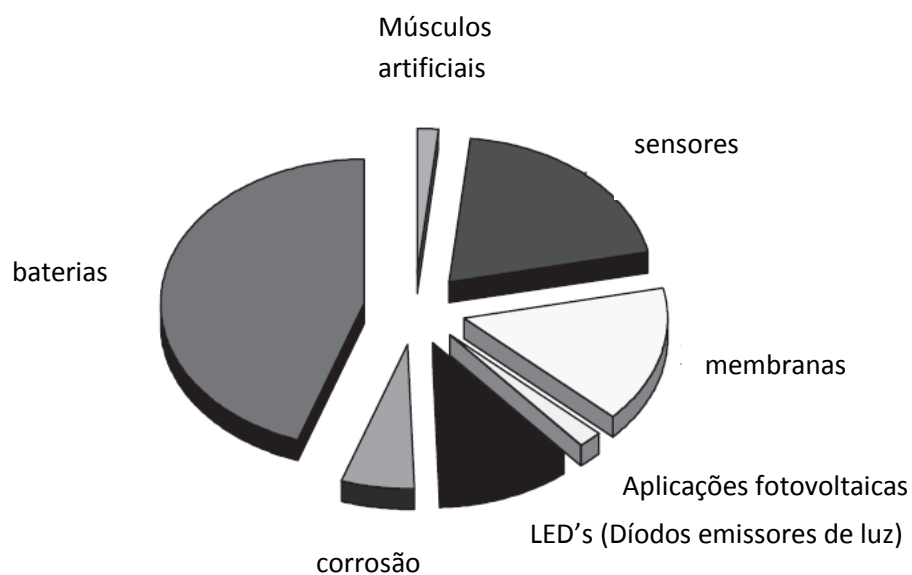


Figura 2.2. Artigos publicados entre 1990 e 2000 sobre aplicações dos polímeros condutores por tópicos. (Adaptado da Ref. 1).

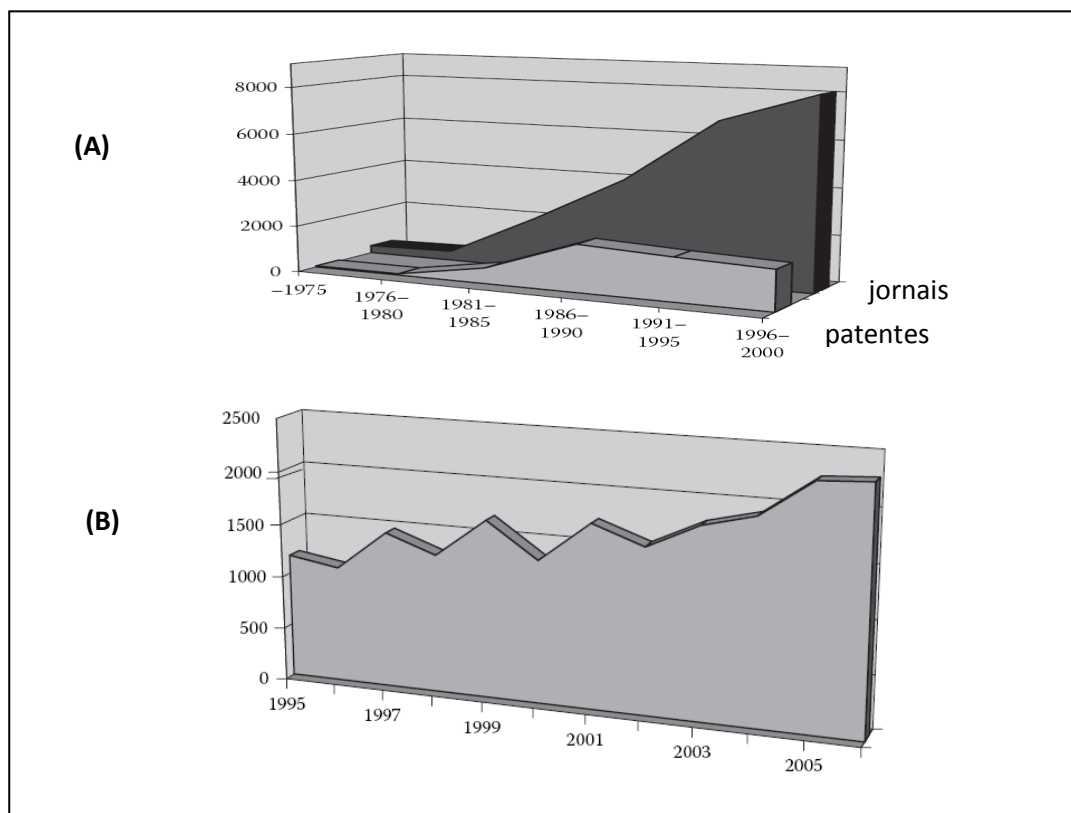


Figura 2.3. Número de artigos publicados anualmente sobre polímeros condutores. **A** - dados obtidos de artigos científicos; **B** - dados obtidos do "ISI Thomson scientific web of science". (Adaptado da Ref.1).

2.2.2 - Classificação de polímeros condutores

A diversidade de polímeros condutores actualmente existentes pode ser reduzida a quatro grupos, com base na existência de diferentes graus de condutividade eléctrica os quais são: polímeros conjugados, compósitos, polímeros ionicamente condutores e polímeros redox^{3,7}. Seguidamente descrevem-se cada um dos tipos de polímeros referidos.

2.2.2.1 - Polímeros conjugados

Enquadra-se neste grupo dos polímeros conjugados, electronicamente condutores ou intrinsecamente condutores, a polianilina⁷, o polímero condutor mais distinto e mais estudado de todos, cujas diferentes estruturas se apresentam na figura 2.4. A existência de duplas ligações conjugadas entre átomos de carbono confere a este grupo de polímeros o nome de intrinsecamente condutores ou electronicamente condutores, dado que possuem electrões deslocalizados ao longo do polímero. A figura 2.4 ilustra as estruturas básicas de alguns dos polímeros que se incluem neste grupo de materiais poliméricos.

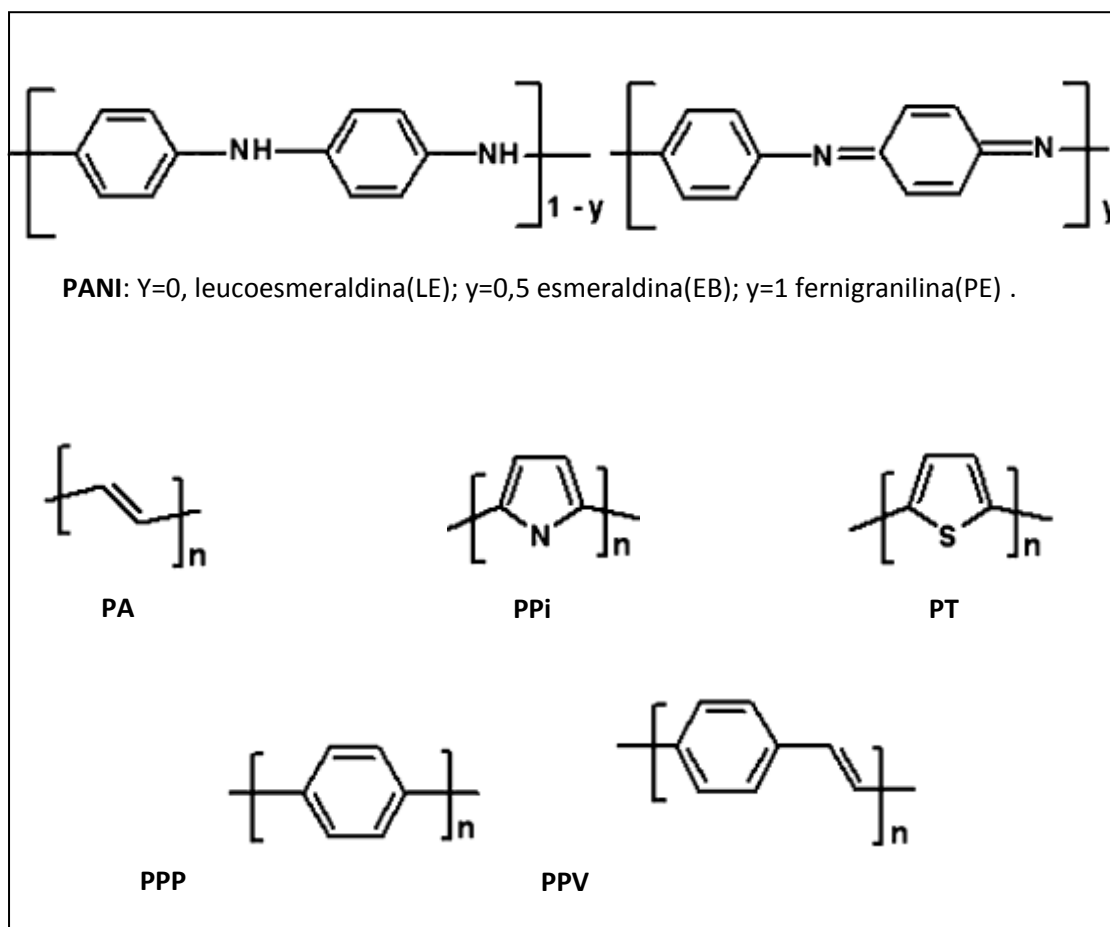


Figura 2.4. Estrutura básica de alguns polímeros condutores na forma não dopada. PA (poliacetileno); PPI (polipirrolo); PT (politiofeno); PPP (poliparafenileno); PPV (poliparafenileno vinileno). (Adaptado da Ref. 7).

2.2.2.2 – Outros tipos de polímeros

2.2.2.2.1 - Compósitos

São os mais largamente utilizados, mas a literatura não é uniforme na sua definição^{3,7}. Por um lado são definidos como o resultado da introdução de substâncias condutoras como o carbono ou metais numa matriz polimérica isolante, por outro lado, são definidos como o resultado da deposição química ou electroquímica de filmes poliméricos condutores em superfícies inorgânicas com grandes superfícies de contacto, como os nanotubos de carbono, dióxido de titânio e sílica.

Moléculas polimerizáveis incorporadas em cristais inorgânicos, que desencadeiam a oxidação dessas mesmas moléculas, também viabilizam a obtenção de nanocompósitos, como é o caso da anilina no RuCl_3 .

A possibilidade de incorporação de enzimas, metais electrocatalíticos nucleótidos entre outros, abrem caminho à formação de materiais para novas e interessantes aplicações.

2.2.2.2.2 - Polímeros ionicamente condutores

A condutividade eléctrica é originada pelo movimento de iões existente no sistema. O poli - (oxietileno), figura 2.5, é um exemplo de um polímero de troca iónica que é utilizado em baterias de lítio⁷, onde os iões lítio se movimentam para dentro do polímero.

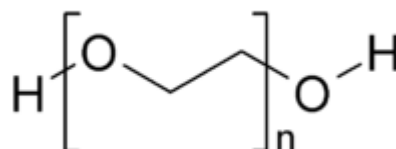


Figura 2.5. Poli (oxietileno).

2.2.2.2.3 - Polímeros Redox

Contêm centros redox espacialmente distribuídos^{3,7}, cujas reacções redox ocorrem por salto electrónico (*hopping*) entre centros redox vizinhos. O tipo de ligação entre os sítios redox e a restante estrutura polimérica permite subdividi-los em:

- Polímeros contendo os centros redox constituídos maioritariamente por grupos organometálicos ou orgânicos ligados covalentemente, quer ao longo da cadeia principal do polímero, figura 2.6 A, quer como ramificação da mesma, figura 2.6 B.

- Polímeros cujos centros redox são constituídos por polieletrólitos, maioritariamente compostos complexos ligados ao polímero por atracção electrostática. Estes polímeros também são chamados de polímeros de troca iónica. Actualmente já existem filmes destes patenteados, como o Nafion®, figura 2.6 C, que é constituído por ácidos sulfónicos perfluorados e que é utilizado na investigação de espécies electroactivas, como sejam os ferrocenos, azul de metileno, compostos de bipyridina contendo metais de transição³.

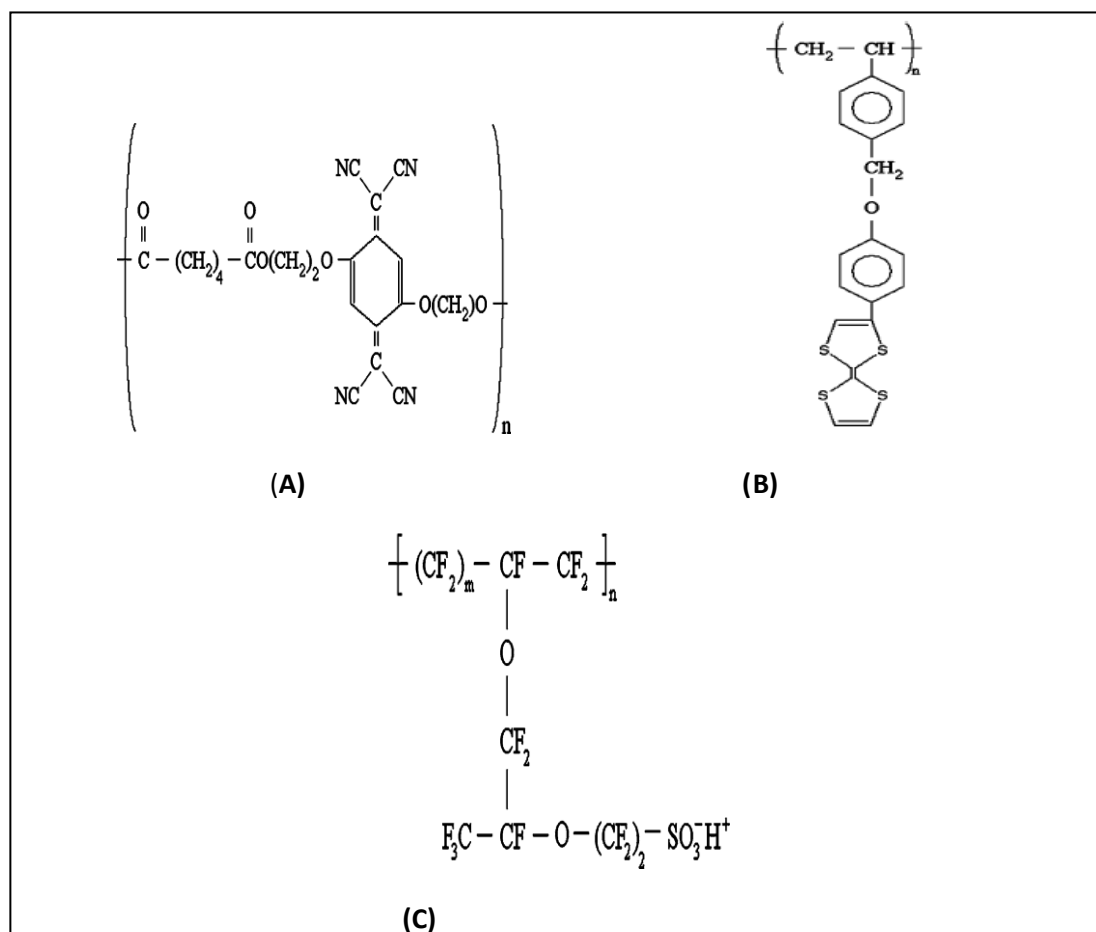


Figura 2.6. Polímeros redox. A-Polidimetanotetraciano, B-Politetratialfulvaleno, C-Nafion. (Adaptado da Ref. 3).

Dos vários grupos de polímeros referidos, é dentro dos electronicamente condutores ou intrinsecamente condutores (ICP's) que encontramos a polianilina. Como evidenciado na figura 2.4, a polianilina distingue-se dos restantes polímeros por:

- Possuir um átomo de azoto no monómero que participa directamente no processo de polimerização e na extensão da conjugação da forma condutora do polímero. Diferindo dos átomos de enxofre e de azoto dos monómeros que originam polipirrolos e politiofenos, respectivamente, que não participam directamente no processo de polimerização, e porque ocorre através das posições orto do anel, contribui muito menos para a conjugação do respectivo polímero condutor³;

- ser o único polímero condutor que, por tratamento com ácidos ou bases rapidamente se transforma em sais³. O azoto do grupo imina da esmeraldina base nas reacções com ácidos permite a formação de sais esmeraldina. Na reacção com bases, o mesmo grupo forma sais esmeraldina que possuem metais ligados ao azoto em vez de hidrogénios, como acontece na reacção com ácidos.
- apresentar três possíveis estados de oxidação. Dois isolantes a leucoesmeraldina (LE), a forma totalmente reduzida da PANI e a fernigranilina (PE)^{3,7}, a forma totalmente oxidada da mesma, e um estado condutor, o sal esmeraldina (ES).

A forma condutora da polianilina (ES), resulta da protonação da base esmeraldina (EB) através do grupo imina (=N-), a qual conduz à formação de um catião dipositivo responsável pela sua condutividade eléctrica³. A transição entre as diferentes formas da PANI ocorre durante um varrimento cíclico de potencial, figura 2.7.

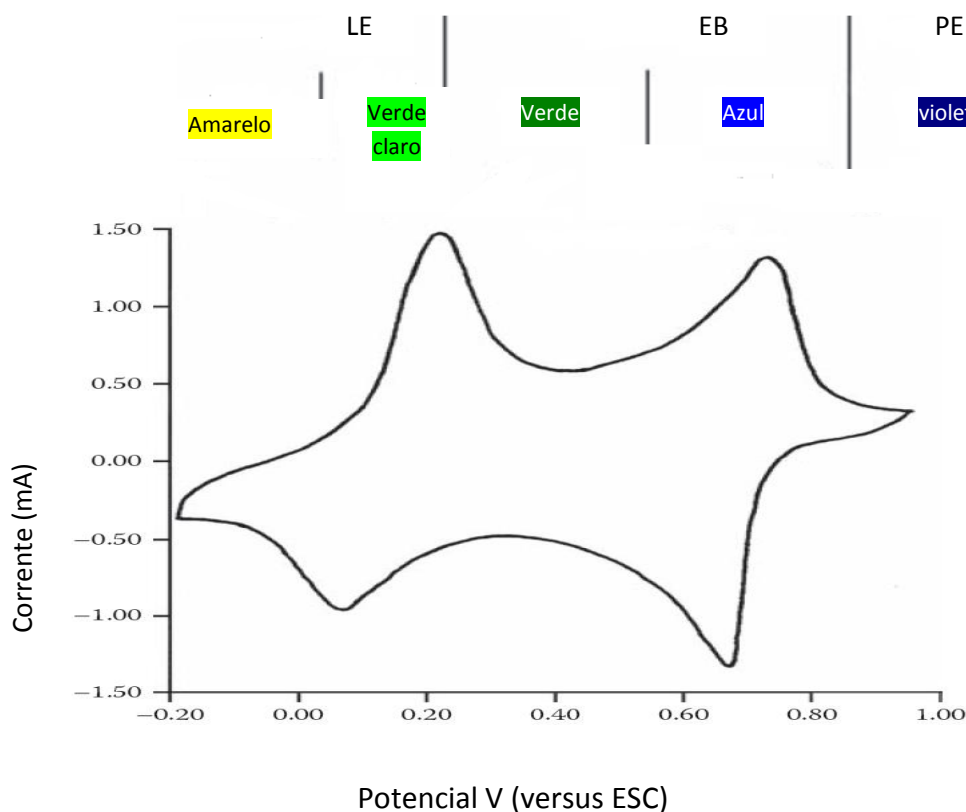


Figura 2.7. Voltamograma cíclico da PANI obtido com um eléctrodo de carbono vítreo em solução HCl 1 M a 50 m V/s. (Adaptado da Ref. 8)

A condutividade eléctrica deste sal é dependente do grau de oxidação do polímero, do grau de protonação, da temperatura, humidade e teor de água no polímero¹. O pH está directamente relacionado com a condutividade da PANI, uma vez que esta apresenta uma condutividade dependente do grau de protonação. Esta dependência do pH é um factor limitante das aplicações da PANI, pois a $\text{pH} > 4$ deixa de ser condutora por não ser possível obtermos o sal

esmeraldina¹. Esta limitação tende a ser ultrapassada pela introdução de grupos aniónicos^{8,9}, geralmente sulfónicos, na rede polimérica aquando da sua síntese (autodopagem)⁷. Entre os ICP's, a PANI é o que possui a maior estabilidade térmica, apesar da sua condutividade eléctrica ser das menores. Esta característica, associada ao seu fácil processamento, potenciais aplicações e monómero economicamente mais acessível, colocam este polímero em primeiro lugar em relação aos restantes ICP's⁷.

2.2.3 - Processos de dopagem

Os polímeros condutores no estado não dopado são isoladores ou semicondutores³. O aumento da sua condutividade é obtido por dopagem, a qual é conseguida em regra através de reacções redox, à excepção da PANI cuja dopagem pode ser ainda obtida através de reacções ácido-base e pseudo-dopagem¹. Atendendo à especificidade da PANI foi-lhe conferida particular relevância neste trabalho.

2.2.4 PANI

2.2.4.1 - Dopagem da polianilina

2.2.4.1.1 - Por reacções redox

Por recurso a dopantes, introduzidos numa solução de uma das formas isoladoras de PANI (LE ou PE) obtém-se o sal esmeraldina (EB dopada) a partir das formas isolantes, LE e PE. A passagem à forma condutora (ES) é levada a cabo em meio ácido, sendo a electroneutralidade do polímero mantida pela penetração de contra-íões (espécie reduzida que originou a oxidação do polímero ou a espécie oxidada que reduziu o polímero) da solução na estrutura polimérica. A troca iónica entre o polímero e a solução pode limitar a velocidade do processo redox¹.

2.2.4.1.2 - Autodopagem

Neste processo o polímero possui grupos funcionais ionizáveis ligados à cadeia polimérica⁹, incorporados aquando da sua síntese, que actuam como dopantes internos. A electroneutralidade é mantida pela expulsão do catião, geralmente o H⁺, processo rápido que não limita a velocidade do processo redox¹.

A autodopagem é uma maneira de se estender a gama de pH, com que se pode trabalhar a PANI na forma condutora, por variação dos grupos funcionais dopantes. Os dopantes mais utilizados são os aniões sulfónicos, fosfónicos e carboxílicos, sendo os carboxílicos muito menos referenciados bibliograficamente, por necessitarem de sínteses muito mais específicas que os dois restantes¹⁰.

2.2.4.1.3 - Por ácidos

O sal esmeraldina (ES) pode ser obtido por protonação do azoto da EB, por recurso a ácidos de Lewis (AlCl_3 , SnCl_4 , FeCl_3 , BF_3 e GaCl_3) ou maioritariamente de Bronsted-Lowry (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HBF_4 , sulfónicos e carboxílicos), sendo o ácido sulfúrico o mais indicado por possuir o melhor contra-íão¹¹ para a síntese da PANI.

2.2.4.1.4 - Por sais metálicos

Neste processo a dopagem é feita pelos catiões de sais de metais de transição, figura 2.8. A condutividade da PANI é aumentada, mas é inferior à condutividade obtida pela dopagem com os ácidos referidos anteriormente¹.

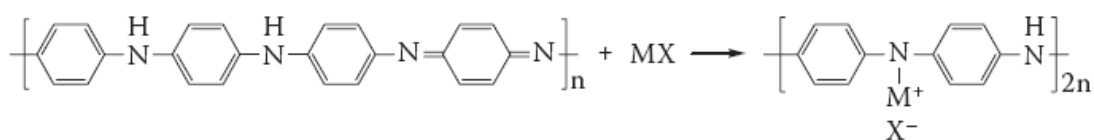


Figura 2.8. Obtenção do sal esmeraldina por dopagem de sais.

2.2.4.1.5 - Pseudo-dopagem

É conseguida com dopantes orgânicos aceitadores de electrões, que originam complexas transferências de carga, conferindo ao polímero uma condutividade máxima¹ de $0,1 \text{ S cm}^{-1}$.

2.2.4.1.6 - Dopagem Secundária

A diminuição de defeitos estruturais resultantes das condições de preparação de um polímero, com o conseqüente aumento do seu grau de cristalinidade e condutividade, provocado pela interacção de um solvente, denomina-se dopagem secundária. Esta condutividade é sempre muito inferior à obtida com a dopagem protónica¹.

Recentemente¹ foi despoletado o interesse por este tipo de dopagem, uma vez que esta pode ser utilizada para aumentar o grau de cristalinidade do polímero, aumentando assim a sua condutividade. Os solventes m-cresol e ácido camforsulfónico são exemplos mais comuns. O primeiro é um dos solventes empregues com esse objectivo apesar da sua toxicidade relativamente elevada. O segundo utiliza-se na dopagem da PANI por recurso a um processo de síntese avançado, em que a polimerização ocorre por dispersão auto-estabilizada. O polímero resultante apresenta uma cristalinidade considerável e uma condutividade¹ que atinge os 1300 S cm^{-1} .

2.2.4.2 - Síntese da PANI

A PANI é sintetizada maioritariamente por via química ou por via electroquímica a partir do seu monómero (a anilina) em meio fortemente ácido (HA)¹.

A polimerização electroquímica é realizada rotineiramente em solução aquosa ácida de anilina, condição esta necessária para solubilizar o monómero e para gerar a PANI/HA. As técnicas potencioestáticas ou as potenciodinâmicas são geralmente empregues porque o potencial de sobreoxidação da PANI é próximo do exigido para a oxidação do respectivo monómero, pelo que as técnicas mencionadas permitem o controlo do potencial de modo a que a sobreoxidação do polímero não ocorra.

Os mecanismos decorrentes da sobreoxidação do polímero têm sido propostos, porém, a sua natureza exacta não é conhecida.

A síntese química é levada a cabo por recurso a um oxidante em solução, sendo o mais utilizado o persulfato de amónio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, levando à incorporação do $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ como aniões dopantes (A) no produto (PANI/HA).

Pode ainda obter-se a mesma pelas vias fotoquímica, enzimática ou por recurso a aceitadores e electrões. Os dois métodos mais utilizados produzem filmes pouco solúveis em água e em solventes orgânicos, infusíveis e amorfos. Na tentativa de ultrapassar estas limitações para determinadas aplicações, novos métodos surgiram com algum sucesso. São eles, a polimerização por recurso a emulsões e a síntese de colóides de PANI. Este último é o método mais utilizado para fins comerciais, pois o monómero não necessita ser substituído e produz-se grandes quantidades de polímero hidrossolúvel. A polimerização por recurso a emulsões promove a solubilidade em compostos orgânicos.

Nas figuras 2.9 e 2.10, respectivamente, são apresentados os mecanismos de síntese referentes aos métodos utilizados neste trabalho: a síntese electroquímica e síntese química. Esta última com o oxidante mais utilizado para este fim, o persulfato de amónio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ na presença de HCl. Outros oxidantes normalmente utilizados neste processo vêm referenciados na bibliografia: H_2O_2 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e FeCl_3 .

2.2.4.2.1 - Mecanismos da síntese electroquímica da PANI

Com recurso a uma célula electroquímica, constituída por um sistema de três eléctrodos, a PANI pode obter-se por electropolimerização, a partir da oxidação do monómero anilina num eléctrodo de trabalho polarizado a um potencial suficientemente anódico elevado. O mecanismo geralmente aceite para a electropolimerização da PANI é o representado na figura seguinte, onde a formação de um radical catiónico da anilina por oxidação à superfície do eléctrodo é considerado o passo determinante da velocidade da reacção.

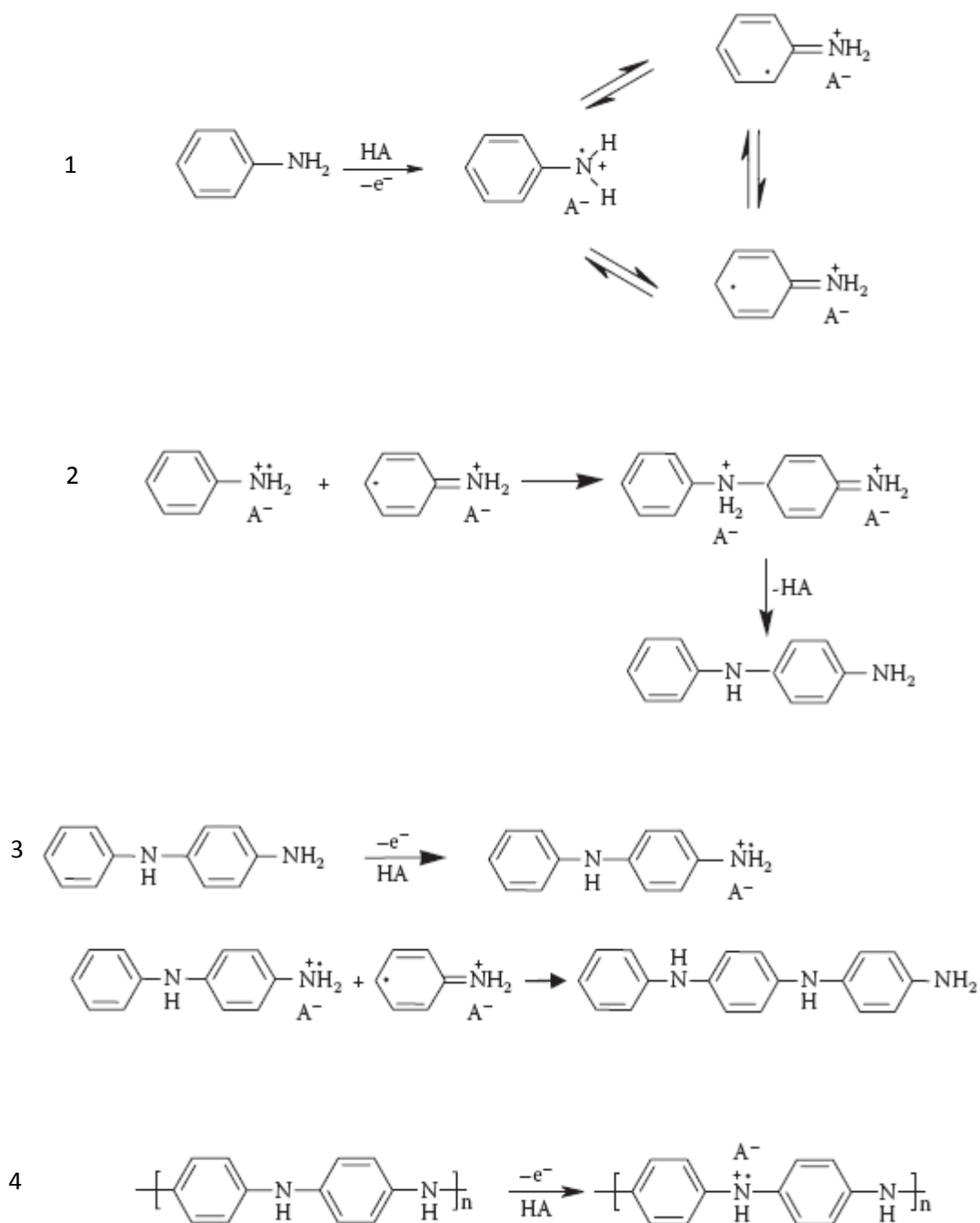


Figura 2.9. Electropolimerização da anilina: 1 - oxidação do monómero, 2 - acoplamento dos radicais, 3 - propagação da cadeia, 4 - oxidação e dopagem do polímero (Adaptado da Ref. 1).

A anilina é oxidada pela aplicação de uma diferença de potencial suficientemente anódico levando à formação do radical catiónico (1). A reacção prossegue com o acoplamento *N-para* entre radicais, com a eliminação de H^+ (2). O dímero formado sofre oxidação (3) e reage com o catião da anilina, dando início à propagação da cadeia. O ácido protona o produto anterior obtendo-se o sal esmeraldina (4).

2.2.4.2.2 - Mecanismo da síntese química da PANI

O mecanismo adoptado para a polimerização química da anilina pelo persulfato de amónio é aceite como sendo semelhante ao descrito para a via electroquímica para os primeiros passos, onde é obtido um radical catiónico por oxidação do monómero anilina. As diferenças relativamente à electropolimerização iniciam-se na etapa de propagação da cadeia uma vez que além do acoplamento **N- para** pode ocorrer acoplamento **orto**, levando a diferenças nos produtos obtidos.

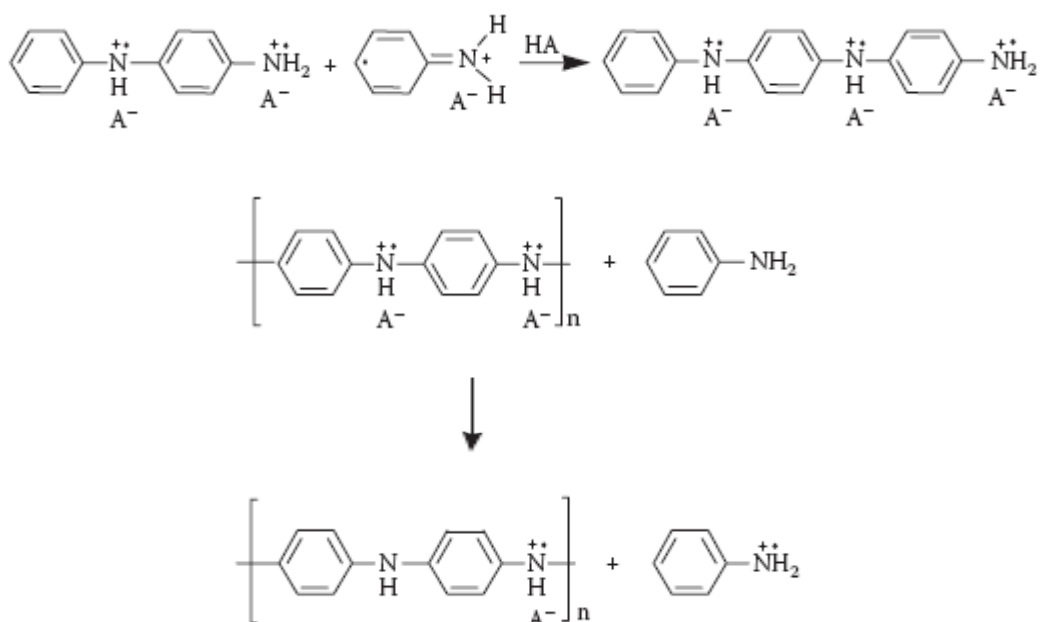


Figura 2.10. Polimerização química da anilina. (Adaptado Ref. 1).

Estudos recentes mostraram que as vias químicas e electroquímicas produzem polímeros com estruturas ou conformações significativamente diferentes, colocando de lado a ideia de que as estruturas obtidas pelas duas vias possuíam apenas algumas diferenças morfológicas¹.

2.2.4.3 - Condutividade da PANI

A estrutura da PANI é constituída por uma parte amorfa e uma parte cristalina, em que a condutividade ocorre através da deslocalização electrónica ou por salto de cargas ao longo da cadeia polimérica. Característica mais desafiante dos polímeros pertencentes ao grupo da PANI, é a de que o seu mecanismo não se encontra completamente esclarecido³.

No entanto, dados experimentais³ levam a comunidade científica a aceitar a formação de polarões (iões positivos), figura 2.11, na conversão da esmeraldina base no sal esmeraldina, sendo-lhes atribuída a origem da condutividade eléctrica do polímero.

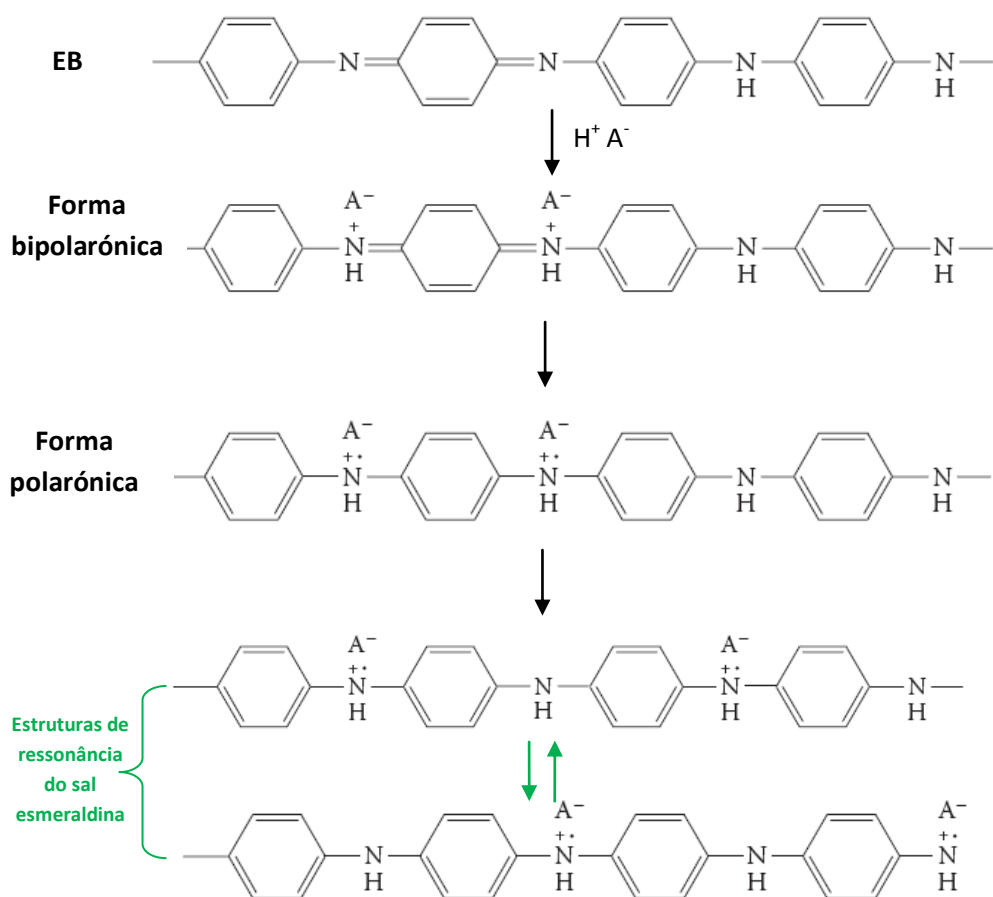


Figura 2.11. Obtenção da estrutura polarônica do sal esmeraldina.

A formação de polarões originou o modelo polarônico, o modelo mais recente que tenta explicar o complexo transporte de carga nestes sistemas^{1,3,7}.

Contudo a sua existência não esclarece todas as questões relacionadas com a condutividade deste tipo de polímeros, concretamente a diminuição da densidade de *spin* constatada com o aumento da condutividade³, para graus de oxidação relativamente elevados. Apesar da referida complexidade, estes materiais continuam a ser um alvo importante e desafiante de investigação⁹⁻²⁵ pelas inúmeras possibilidades que oferecem¹.

2.3 - Sistemas químicos automontados

2.3.1 - Introdução

A automontagem, que pode ser feita camada-a-camada, define-se como a organização espontânea de moléculas orgânicas com cadeias alquílicas na superfície de um suporte físico, sólido ou líquido, designado por substrato,^{6,26} a partir de soluções líquidas ou em fase gasosa. A estrutura obtida pode ser elucidada com base na figura 2.12.

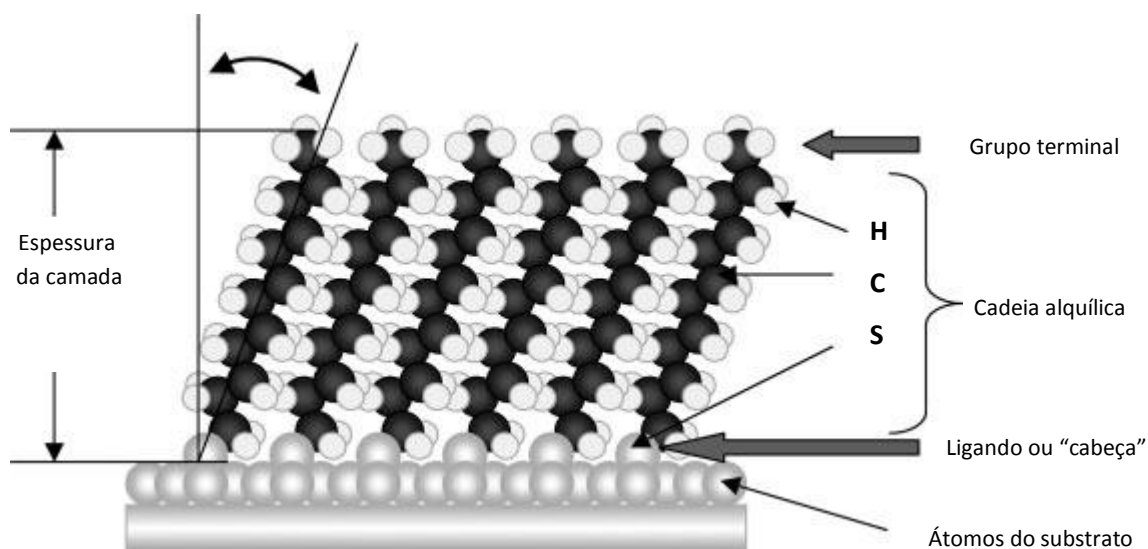


Figura 2.12. Representação esquemática de um sistema automontado constituído por um substrato e moléculas com cadeias alquílicas. (Adaptado da Ref. 27).

O grupo funcional do extremo da cadeia alquílica que reage com o substrato, sempre através de pelo menos um átomo de enxofre²⁷, é denominado ligando ou “cabeça”, enquanto o grupo funcional do extremo oposto da mesma cadeia é designado por grupo terminal, podendo variar desde o grupo $-CH_3$, $-OH$ e $-COOH$ entre outros^{26,27} de acordo com a finalidade do sistema. Este grupo terminal vai definir as características superficiais do mesmo²⁷. A limpeza do substrato, o tamanho das cadeias, o conjunto das interações entre as mesmas e o substrato e ainda com o meio envolvente definem a organização da camada, a taxa de cobertura do substrato pelas cadeias orgânicas e a inclinação das mesmas relativamente a este^{26,27}.

O desenvolvimento tecnológico imparável, onde se concebem técnicas cada vez mais sofisticadas com poder de resolução à escala nanométrica, permite-nos manusear materiais a essa mesma escala, aplicá-los no desenvolvimento da ciência a esse nível e modificá-los de forma a obtermos propriedades específicas a nível macroscópico.

As monocamadas automontadas são sistemas químicos bastantes viáveis na resolução dos desafios supramencionados e uma área de investigação sem fim à vista se tivermos em conta a possibilidade de funcionalizarmos estes sistemas, de modo a responderem prontamente a variações do ambiente que as envolve, à semelhança do que acontece no interior das células vivas, onde nano sistemas possuem estruturas codificados para desempenharem funções muito específicas²⁶.

A técnica de automontagem foi precedida por uma outra que também permite a obtenção de moléculas organizadas sobre suportes físicos, a técnica Langmuir-Blodgett (L-B)^{27,28}. A primeira demarca-se desta última pela positiva, uma vez que utiliza uma metodologia mais simples e muito menos restritiva relativamente ao tipo de moléculas que podem ser utilizadas^{21,27}.

Os estudos sobre automontagem remontam a 1940, onde interações ácido-base eram empregues para a obtenção de monocamadas adsorvidas em suportes físicos²⁷. Foi ainda

nessa década, concretamente entre 1946 e 1947 que Zisman e colaboradores²⁷ verificaram que a substituição do grupo terminal metil (-CH₃) por um triclorometil (-CCl₃) implicava uma variação das propriedades interfaciais destes sistemas, como sejam a adesão e a molhabilidade²⁷. Este foi considerado o primeiro estudo sistemático das monocamadas automontadas (SAM's).

As potencialidades destes sistemas não foram valorizadas na altura, passando-se décadas sem progressos significativos nesta área.

Nuzzo e Allara²⁷ em 1983 revolucionaram a história das SAMs, porque pela primeira vez num só sistema verificaram uma série de factos tais como uma forte ligação entre o substrato e a cadeia alquílica, a inércia química do substrato relativamente aos grupos funcionais não ligados ao mesmo e ainda a existência de elevada organização entre as cadeias orgânicas.

A partir desta altura e com base no conhecimento adquirido, novos sistemas foram estudados com o objectivo de compreendê-los a nível atómico, pois só depois desta compreensão é que podemos manipulá-los de forma a obtermos as características macroscópicas para o fim que se pretende²⁶.

A tabela 2.2 apresenta as combinações de substratos e de moléculas orgânicas mais estudadas.

Grupo substratos	Substratos	Compostos organosulfurados
Metais	Au	R-SH, R-SS-R, R-S-R
	Ag	R-SH
	Pt	R-SH
	Pd	R-SH
	Cu	R-SH
	Hg	R-SH
Semicondutores	GaAs (III-V)	R-SH
	InP	R-SH
	CdSe(II-VI)	R-SH
	ZnSe (II-VI)	R-SH
Óxidos	Ti-Ba-Ca-Cu-O	R-SH
	ITO	R-SH

Tabela 2.2. Sistemas químicos de compostos organosulfurados e de substratos que formam em regra as SAMs. (Adaptado da Ref. 27).

As potenciais aplicações destes sistemas, que vão desde:

- controlo de propriedades interfaciais, nomeadamente a catálise^{26,28};
- dispositivos electrónicos e biosensores²¹;
- protecção contra a corrosão, lubrificação e óptica não linear²⁹;
- obtenção de filmes ultra finos que incluem polímeros condutores³⁰;
- obtenção de interfaces cujas propriedades podem ser controladas³¹;
- dispositivos baseados nos efeitos quânticos³²;

entre outras, levou a investigações exaustivas sobre os mesmos que decorrem até aos dias de hoje, como podemos constatar pelo número de referências bibliográficas que contemplam uma transversalidade de áreas³³⁻⁴⁷.

2.3.2 - Preparação das Monocamadas Automontadas

2.3.2.1 - Substratos

2.3.2.1.1 - Tipo de Substratos

Os substratos podem ter formas e composição química variadas. Podem variar desde nanoestruturas altamente curvadas a substratos planos. Estes são os mais utilizados na caracterização da estrutura das SAM`s. Podem ser utilizados sob a forma de eléctrodos metálicos, sem qualquer modificação, por deposição de filmes metálicos em mica ou silicone e ainda sob a forma de cristais (*single*)^{26,48}. A sua fácil preparação, relativo baixo custo e compatibilidade com um número variado de técnicas de análise actualmente disponíveis como sejam: a espectroscopia fotoelectrónica de RX, a elipsometria óptica, a ressonância de plasmon de superfície, entre outras, justifica a sua maior utilização. Nanoestruturas metálicas também são utilizadas como substratos, podendo ser caracterizadas por outras técnicas como sejam a microscopia electrónica, a espectroscopia do ultra-violeta visível, infravermelho, entre outras.

É de salientar ainda a relevância do substrato mercúrio, no qual as cadeias orgânicas apresentam uma elevada organização, ainda que inferior à verificada no ouro e a combinação de gálio com arsénio, etc, ao nível dos semicondutores. O substrato resultante da combinação de gálio com arsénio mostra-se como a melhor alternativa, relativamente a esta classe de materiais. Formam-se ligações RS-As, as quais formam superfícies orgânicas organizadas que constituem uma boa alternativa aos substratos que empregam silicone.

2.3.2.1.2 - Técnicas de obtenção dos substratos

Os filmes metálicos são os substratos mais utilizados, sendo preparados facilmente por métodos de deposição de vapor (**PVD**) dos metais a utilizar, por electrodeposição, como seja a deposição com subpotencial (**UPD**) ou redução de sais metálicos (*electroless deposition of thin*

films) em suportes de silicone, vidro, mica ou plástico²⁶. O último método é um método com particularidades que conferem vantagens relativamente aos restantes:

- não necessita eléctrodos condutores;
- permite a deposição de filmes em materiais não condutores;
- permite a deposição de filmes em estruturas nanométricas e porosas quando estas são imersas nas soluções dos sais metálicos.

Outros substratos metálicos com topografia específica são obtidos a partir de técnicas sofisticadas que permitem a sua concepção, nomeadamente as técnicas litográficas^{26,27}.

Os substratos utilizados sob forma de eléctrodos têm de ser tratados, de modo a exibirem uma superfície limpa e uniforme, efectuando-se a limpeza por via química, electroquímica ou por polimento⁴⁸. Os filmes metálicos não necessitam do tratamento referido, uma vez que são preparados sobre ultra-vácuo garantindo assim a limpeza dos mesmos.

2.3.2.1.3 - Moléculas orgânicas

Em 1983 Nuzzo e Allara²⁷ constataram ligações químicas formadas entre dissulfuretos e o ouro, permitindo a promoção dos automontados de tióis sobre o ouro à categoria de modelo ideal para o estudo das mesmas^{6,26}. Outros sulfuretos foram entretanto empregues²⁷, figura 2.13, pois as fortes ligações químicas observadas entre o ouro e o enxofre com a formação de tiolatos abrem portas a esse desafio.

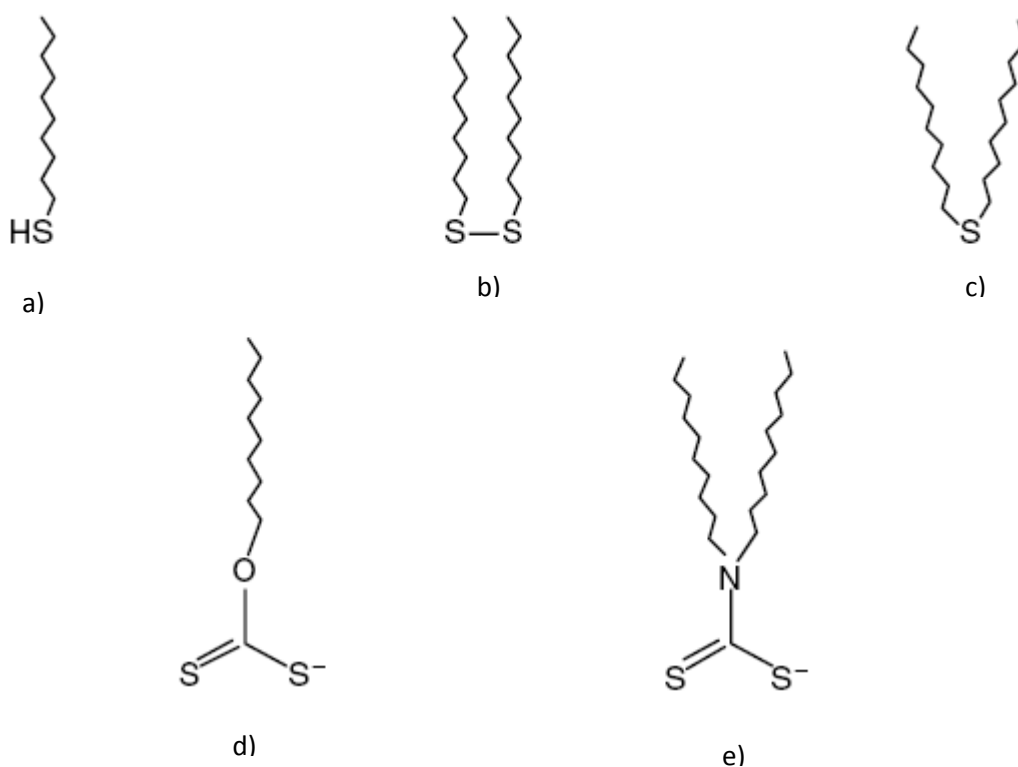


Figura 2.13. Classes de sulfuretos utilizados na formação de SAM's em ouro²⁷: a) alcanotiol; b) dialcano dissulfureto; c) dialcano sulfureto d) alquilxantato; e) dialquiltiocarbamato.

2.3.2.1.4 - Condições de preparação

A obtenção de SAM's²⁷ compostas pelos organosulfuretos de utilização mais comum (tióis, sulfuretos e dissulfuretos), que espontaneamente adsorvem em vários substratos podem ser conseguidas a partir de soluções de líquidos ou de gases. A primeira via serve para a maioria das aplicações das SAM's e é recomendada quando as mesmas são utilizadas subconsequentemente em soluções. A segunda é utilizada quando a SAM tem de ser analisada por espectroscopias que assim o exijam. É uma técnica que necessita de ultra-vácuo. A adsorção em fase gasosa continua a ser muito útil para a obtenção de camadas orgânicas com menos de 10 átomos de carbono, obtendo-se estruturas ordenadas.

A Imersão de um substrato numa solução de etanol contendo os tióis na gama de concentrações 1 a 10 mM, por um período de 12-18 h à temperatura ambiente constitui a maneira mais comum de obtermos monocamadas automontadas. Dados experimentais mostram que propriedades macroscópicas como a molhabilidade não variam muito, quando expostas a tempos de imersão superiores a 18 h. Contudo técnicas electroquímicas e outras mostram que a imersão superior a 7 dias diminui o número de defeitos, incluindo defeitos conformacionais.

O tipo de solvente, o tempo de imersão, a concentração do alcanotiol, a limpeza do substrato o comprimento da cadeia, a temperatura, o grau de pureza do tiol e a concentração de oxigénio na solução podem afectar a estrutura final da mesma. Apesar do longo tempo já dedicado ao estudo destes sistemas, pouco se sabe a nível quantitativo acerca da influência dos factores referidos. Pode-se afirmar contudo e de acordo com resultados obtidos por técnicas avançadas, que estes sistemas possuem uma elevada organização estrutural com algumas irregularidades e defeitos. A organização aumenta com o aumento do tamanho das cadeias alquílicas, justificado pelo aumento das forças de Van der Waals entre as mesmas. A ligação química enxofre-substrato é forte e ocorre com a quebra da ligação S-H, com a etapa final que envolve o H como produto da reacção, a não ser verdadeiramente conhecida. Porém, já foram propostas equações químicas para o estabelecimento da ligação química com o substrato ouro, em particular.

É ainda comum a oxidação de tióis a dissulfuretos, sendo estes menos solúveis que os tióis que os originaram. Facilmente absorvíveis, podem indubitavelmente alterar as propriedades físicas das SAM's. Contaminantes polares e produtos resultantes da oxidação podem ser removidos por filtração em alumina activada antes da utilização.

Existem evidências que comprovam que a formação de SAM's com RSH ou RSSR (também produto resultante da oxidação do RSH) levam à formação de monocamadas com estruturas semelhantes, sendo os RSH mais solúveis que os RSSR daí serem mais utilizados. No entanto parecem diferir na ligação química ao substrato. Esta poderá ser efectuada para o caso do RSSR pela oxidação da ligação S-S sobre o mesmo, enquanto para o RS-H a ligação efectuada-se pela oxidação da ligação S-H também sobre o substrato, com posterior redução do hidrogénio originando assim a sua eliminação. O facto de as SAM's poderem ser obtidas em fase gasosa na total ausência de oxigénio reforça este mecanismo²⁷.

Os dialquilsulfuretos formam estruturas semelhantes, mas menos robustas. Estes não adsorvem nos metais da mesma forma que os tióis e dissulfuretos. Dados experimentais sugerem uma ligação ao substrato, covalente dativa mais fraca que as ligações estabelecidas pelos RSSR e RSH ao mesmo²⁶. Têm no entanto a vantagem de não oxidarem facilmente como o RSH e RSSR, conferindo-lhes de certa forma maior estabilidade química.

Os mecanismos de formação das monocamadas automontadas têm sido largamente estudados, mantendo-se ainda diversos aspectos por esclarecer. A maioria das SAM's é obtida em interfaces reactivas adsorvente-substrato que são transformadas por reacções específicas. A química envolvida entre os tióis e as superfícies de ouro parece simples, mas permanece enigmática. Dado que o ouro não forma óxidos que necessitem de redução, os detalhes sobre a ligação metal-S e o arranjo espacial continuam a ser controversos. Apesar dos estudos realizados com vários metais, cada um possui uma superfície própria e uma reactividade diferente com o enxofre.

2.3.2.1.5 - Características estruturais dos tióis em ouro

A ligação de alguns compostos orgânicos com o Au de simetria 111 (a simetria mais utilizada nestes estudos) é geralmente aceite como sendo $3^{2/3} \times 3^{2/3}$ R30°, figura 2.14, podendo esta adoptar uma orientação secundária das cadeias correspondente a c(4x2).

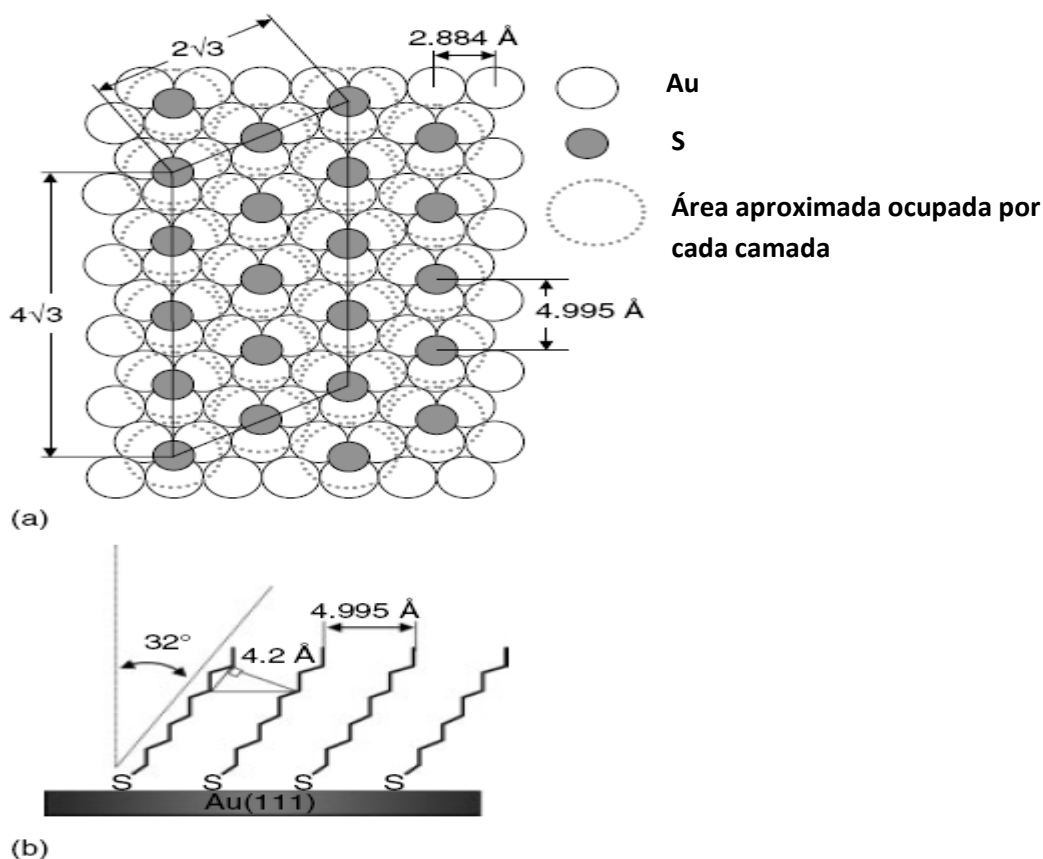


Figura 2.14. SAM de decanotióis numa superfície de Au (111): a) vista de topo e b) vista de perfil. (Adaptado Ref.27).

Esta estrutura tem sido colocada em questão, com base nos resultados obtidos com técnicas de difracção e outras. O modelo mais recente, chamado “*adlayer*”²⁷, baseia-se nas interações Au-S e faz considerações sobre as zonas superficiais onde possivelmente ocorrem as ligações Au-S: os centros “*field hollows*” e “*bridge*”, os quais têm sido sugeridos com base em dados experimentais e teóricos. Contudo aspectos relacionados com a estrutura permanecem por resolver.

2.4 - Deposição de polímeros condutores sobre camadas automontadas

2.4.1 Introdução

As limitações típicas das superfícies clássicas como sejam, a elevada porosidade, rápida corrosão, fraca adesão entre outras, impeditivas de múltiplas aplicações nas mais variadas áreas tecnológicas podem ser ultrapassadas por recurso a polímeros condutores⁴⁹. Ainda assim, melhorias nas propriedades físicas dos mesmos e incremento da sua adesão às superfícies a utilizar podem ser incrementadas pela automontagem de moléculas adequadas entre a superfície a utilizar e o polímero a depositar⁴⁹.

A técnica de obtenção de monocamadas adsorvidas quimicamente por um substrato, desenvolvida por vários autores, Sagiv³⁰, Nuzzo e Allara²⁷ na década de 80 e designada por automontagem, mostrou-se uma alternativa importante relativamente ao método até então empregue para a obtenção de monocamadas e em prática desde o início do século XX, a técnica Langmuir-Blodgett (LB). A simplicidade oferecida pela automontagem, aliada ao seu baixo custo juntamente com a possibilidade de utilização das mais variadas moléculas, incluindo moléculas biológicas, remeteu a técnica LB para segundo plano, sendo ainda hoje a automontagem o método privilegiado na obtenção de monocamadas automontadas⁵⁰⁻⁵⁹. Para a importância adquirida pela técnica contribuíram ainda os trabalhos de Decher e colaboradores³⁰ que na década de 90 propuseram adicionalmente à interacção química a interacção electrostática na obtenção de monocamadas automontadas e cujo procedimento se encontra descrito na figura 2.15³⁰:

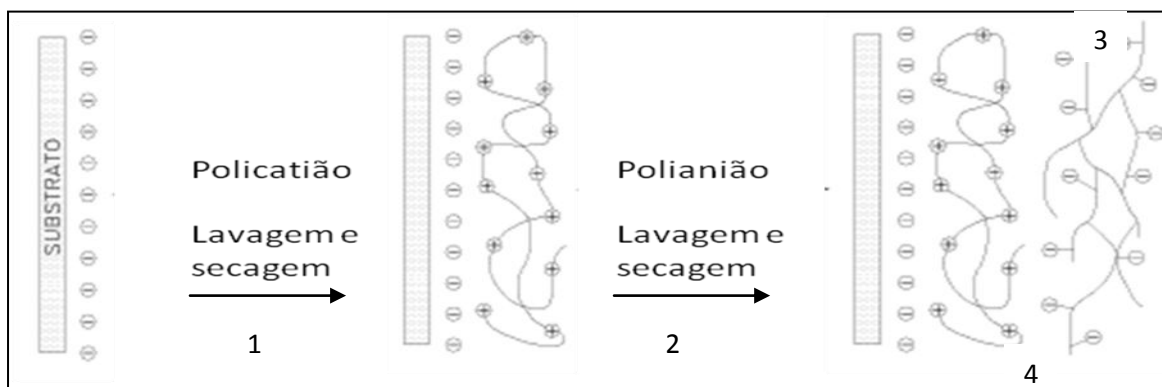


Figura 2.15. Ilustração do método de automontagem por via adsorção electrostática: 1) deposição do policatião; 2) lavagem e secagem do substrato contendo uma camada de policatião; 3) deposição do polianião; 4) lavagem e secagem do substrato contendo camadas alternadas de policatião e de polianião. (Adaptado Ref. 30).

Decher colocou a ideia em prática, obtendo filmes homogéneos por deposição alternada de compostos catiónicos e aniónicos, incluídos em substâncias anfífilas, sobre substratos de quartzo modificados por silanos e cuja espessura podia ser observada e controlada por recurso à espectroscopia de UV-Vis uma vez que a absorvância era directamente proporcional à quantidade de material depositado. A extensão da técnica a outros materiais polielectrólitos mostrou a aplicabilidade da mesma, na obtenção de estruturas variadas resultantes da utilização/combinção de vários materiais: cerâmicas, polímeros condutores, enzimas, proteínas e corantes.

A automontagem de polímeros condutores pelo método de Decher foi um passo considerável no processamento destes materiais, devido à sua elevada infusibilidade³⁰. Destacam-se nesta área os trabalhos pioneiros com a automontagem de polímeros condutores na década de 90 desenvolvidos por Rubner e colaboradores^{27,60,61} logo após a descoberta de Decher. Rubner utilizou para o fim referido a combinação de vários polímeros condutores como a polianilina, polianilina sulfonada, polipirrolo, politiofeno, entre outros. Posteriormente Rubner e Stockton^{60,61} verificaram que a PANI podia ser ainda automontada como polímero neutro (a pH elevado) sendo a automontagem devida ao estabelecimento de pontes de hidrogénio e não a interacção electrostática. Este facto, mostra a independência da automontagem deste polímero relativamente à concentração de policatiões e de polianiões. A PANI pode ser adsorvida sobre si própria quando se encontra desprotonada devido, à existência de pontes de hidrogénio que aumentam com a intercalação de outros polímeros, facilitadores das mesmas interacções³⁰. Este método permitia, após dopagem do polímero, a obtenção de filmes de polianilina de elevada condutividade (4 S/cm) quando comparada com filmes do mesmo polímero obtidos por outros métodos.

O aumento da adesão de vários polímeros condutores às superfícies constituídas por monocamadas automontadas tem sido referenciado bibliograficamente, sendo que para a polianilina acresce ainda o aumento da sua densidade aquando da sua deposição electroquímica (método de obtenção de monocamadas⁵⁰) sobre monocamadas automontadas. A extensa bibliografia sobre a deposição de polímeros condutores sobre camadas automontadas revela a pertinência científica do assunto^{51-59,62}.

2.4.2 - Técnicas de Caracterização

2.4.2.1 Electroquímicas

2.4.2.1.1 - Voltametria Cíclica

É considerada uma ferramenta poderosa e versátil, sendo a mais utilizada para o estudo de sistemas electroquímicos com espécies electroactivas⁶². Muito útil no fornecimento rápido de informações qualitativas sobre os processos redox envolvidos num sistema, deve ser a primeira técnica a ser utilizada em ensaios voltamétricos. Possibilita avaliar a reversibilidade dos processos electroquímicos, permitindo a realização de estudos preliminares quando não se possuem informações sobre a electroactividade do sistema electroquímico em estudo. Esta técnica consiste em varrimentos sucessivos de potencial, lineares ou em escada, entre dois

valores de potencial determinados e em sentidos opostos, a uma velocidade de varrimento pré-estabelecida. Resumidamente é aplicado ao eléctrodo de trabalho um programa de potencial com perfil triangular (figura 2.16). A traduzir o comportamento de oxidação/redução do sistema em estudo obtém-se consequentemente a corrente em função do tempo⁶² e representa-se usualmente a corrente em função do potencial (voltamograma).

Os parâmetros electroquímicos mais importantes obtidos a partir dos voltamogramas quando existem picos redox, são os respectivos potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}), as correntes de pico catódico e anódico (I_{pc} e I_{pa}), e os potenciais de meia onda ($E_{1/2}$), essenciais para caracterizar o processo electroquímico ocorrido.

Foi a principal técnica electroquímica utilizada no estudo do comportamento electroquímico dos substratos e dos eléctrodos modificados (ver capítulo 4). Além da componente de caracterização electroquímica, a voltametria cíclica foi utilizada adicionalmente como técnica de electropolimerização da anilina, para obtenção da polianilina, e da anilina do ácido ortoanílico (TCl, 99%), com vista à obtenção de polianilina sulfonada. O polímero condutor foi depositado directamente sobre o automontado, ou alternativamente sobre uma camada polimérica previamente/anteriormente depositada sobre o automontado.

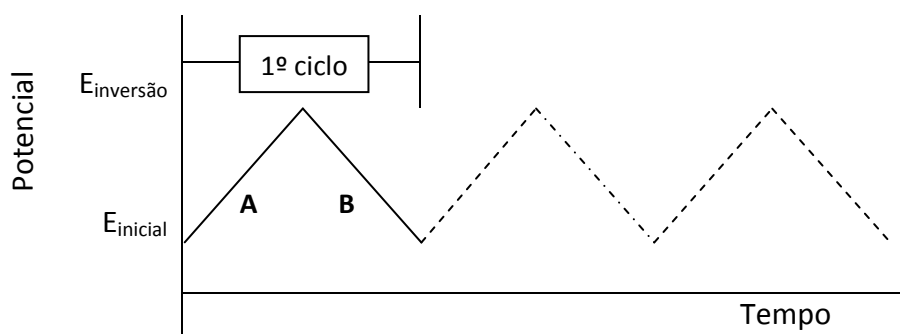


Figura 2.16. Varrimento de potencial em função do tempo, característico da voltametria cíclica. A - Sentido directo, B - sentido inverso. O potencial final pode ser um qualquer valor determinado pelo operador (Adaptado da Ref. 62).

2.4.2.1.2 – Cronoamperometria

Consiste na aplicação de uma perturbação específica ao sistema electroquímico em estudo, concretizada pelo uso de saltos/degraus de potencial controlado, figura 2.17, durante um intervalo de tempo que é previamente fixado⁶².

A aplicação dos saltos/degraus supramencionados permite-nos a monitorização da intensidade de (*i*) corrente em função do tempo, sinal esse que reflecte a mudança no gradiente de concentração das espécies electroactivas junto da superfície do eléctrodo⁶². Em condições experimentais em que a corrente seja devida apenas à difusão das espécies electroactivas, a aplicação da equação de Cottrell^{48,62}, permite a determinação de coeficientes de difusão.

A indicação de que se a corrente é função apenas da difusão das espécies ou não, pode ser obtida a partir da equação supramencionada, verificando a linearidade da relação i e o inverso da raiz quadrada do tempo ($t^{-1/2}$) decorrido na amostragem.

A cronoamperometria é ainda utilizada como ferramenta para o estudo dos mecanismos de processos de eléctrodo, destacando-se para este fim a cronoamperometria de duplo salto. Esta foi utilizada neste trabalho, pelo facto do segundo salto indagar acerca dos processos impostos e propriedades electroquímicas dos produtos formados, no primeiro salto de potencial.

Foi a técnica electroquímica utilizada para a remoção do automontado (secção 4.12), por ser referenciada bibliograficamente como técnica eficaz quando se pretendia o mesmo fim.

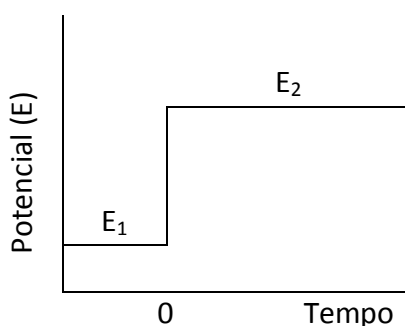


Figura 2.17. Perfil de potencial em função do tempo característico da cronoamperometria. E_1 – Potencial inicial, E_2 – potencial final. (Adaptado da Ref.12).

2.4.2.2 - Outras Técnicas

2.4.2.2.1 – Espectroscopia de IV com transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria de IV é uma técnica rotineira³ na investigação *in situ*, por combinação com outras técnicas electroquímicas³.

Fornece-nos informações complementares acerca da estrutura das espécies químicas, formadas na superfície de eléctrodos ou não. Utiliza radiação infravermelha, que é fortemente absorvida pela maioria dos solventes orgânicos e em particular pela água, o que a distingue das radiações utilizadas em outras espectrometrias como a do UV-Vis.

Neste trabalho a PANI sintetizada por via química foi caracterizada por FTIR (secção 4.2.1), sendo o respectivo espectro obtido num espectrofotómetro Nicolet Avatar 360 FTIR spectrometer (400 to 4000 cm^{-1}) em pastilha de KBr.

2.4.2.2.2 - Ressonância Magnética nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica espectroscópica que pode ser utilizada na caracterização estrutural de polímeros⁶³. Por interação da radiação electromagnética com os referidos sistemas, obtêm-se Informações estruturais acerca dos mesmos.

Salienta-se a particularidade desta técnica utilizar frequências elevadas (megahertz) nas interações radiação-matéria, sendo uma técnica não destrutiva.

Consequentemente, considerou-se aplicar esta técnica à análise estrutural da polianilina obtida por síntese química neste trabalho. No entanto, não foi possível dissolver o polímero em solvente adequado à aplicação da técnica.

2.4.2.2.3 - Ângulo de contacto

Permite-nos determinar a hidrofobicidade e molhabilidade¹ da superfície polimérica dos eléctrodos modificados, pretendeu-se recorrer a medições do ângulo de contacto^{1,27,64}. Porém, ao momento de escrita desta tese, o sistema de medidas ainda estava em instalação.

Referências:

1. Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maguire L. A. P., Teasdale P., *Conductive Electroactive Polymers intelligent polymer systems*, 3rd edition, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, **2009**.
2. Xia C., Rigoberto C., *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 1682-1691.
3. Inzelt G., *Conducting Polymers a New Era in Electrochemistry*, Springer, Leipzig Germany, **2008**.
4. Tang Q., Wu J., Sun X., Li Q., Lin J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 337, 155-161.
5. Niu L., Latonen R., Kvarnstrom C., Ivaska A., *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 4455-4460.
6. Abrantes L. M., Kalaji M., Viana A. S., *Química*, **1999**, 74, 16-20.
7. Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K., Lee J. H., *Progress in Polymeric Science*, **2009**, 34, 783-810.
8. Huang W., Humphrey B. D., MacDiarmid A. G., *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1*, **1986**, 82, 2385-2400.
9. Malinauskas A., *Journal of Power Sources*, **2004**, 126, 214-220.
10. Benyoucef A., Huerta F., Ferrahi M. I., Morallon E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2008**, 624, 245-250.
11. Cheraghi B., Fakhari A. R., Borhani S., Entezami A. A., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2009**, 626, 116-122.

12. Milczarek G., *Thin Solid Films*, **2009**, 517, 6100-6104.
13. Cana M., Uzuna, Pekmez N. O., *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 1486 -1490.
14. Zhou Z., Cai N., Zhou Y., *Materials Chemistry and Physics*, **2005**, 94, 371-375.
15. Stejskal J., Prokes J., Trchová M., *Reactive and Functional Polymers*, **2008**, 68, 1355-1361.
16. Shishkanova T. V., Matejk P., Král V., Sedenková I., Trchová M., Stejskal J., *Analytica Chimica Acta*, **2008**, 624, 238-246.
17. Khalid M., Mohammad F., *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 9-122.
18. Nabid M. R., Zamiraei Z., Sedghi, Safari N., *Polymers*, **2009**, 69, 319-324.
19. Stejskal J., Trchová M., Kovárová J., Brozová L., Prokes J., *Polymers*, **2009**, 69, 86-90.
20. Yavuz A. G., Uygun A., Bhethanabotla V. R., *Polymers*, **2009**, 75, 448-453.
21. Huang Y. F., Lin C. W., *Polymer*, **2009**, 50, 775-782.
22. Xu J., Yao P., Li X., He F., *Materials Science and Engineering: B*, **2008**, 151, 210-219.
23. Blinova N. V., Stejskal J., Trchová M., Sapurina I, Ćirić-Marjanović G., *Polymer*, **2009**, 50, 50-56.
24. Ramaprasad A. T., Rao V., Sanjeev G., Ramanani S. P., Sabharwal S., *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 19-20.
25. Zhang H., Wang X., Li J., Mo Z., Wang F., *Polymer*, **2009**, 50, 2674-2679.
26. Love J. C., Estroff L. A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G., Whitesides G. M., *Chemical Review*, **2005**, 105, 1103-1169.
27. Fujihira M., Rubinstein I., Rusling J. F., *Modified Electrodes*, vol. 10, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
28. Porter M. D., Bright T. B., Allara D. L., *Journal American Chemistry Society*, **1987**, 109, 3559-3568.
29. Schreiber F., *Progress in Surface Science*, **2000**, 65, 151-256.
30. Paterno L. G., Mattoso L. H. C., Oliveira J. O. N., *Química Nova*, **2001**, 24, 228-235.
31. Roduner E., *Chemical Society*, **2006**, 35, 583-592.
32. Ferreira V. C., Silva F., Abrantes L. M., *Química*, **2008**, 111, 37-46.
33. Hutt D. A., Liu C., *Applied Surface Science*, **2005**, 252, 400-411.
34. Xu Y. Y., Bian C., Chen S., Xia S., *Analytica Chimica Acta*, **2006**, 561, 48-54.
35. Doppelt P., Semaltianos N., Cavellin C. D., Pastol J. L., Ballutaud D., *Microelectronic Engineering*, **2004**, 76, 113-118.
36. Carlisle J., Layson A., *Electrochimica Acta*, **2007**, 53, 1628-1634.
37. Guo W. J., Chen S. H., Huang B. D., Ma H. Y., Yang X. G., *Electrochimica Acta*, **2006**, 52, 108-113.

38. Zuo J., Keil P., Valtiner M., Thissen P., Grundmeier G., *Surface Science*, **2008**, 602, 3750-3759.
39. Won K., Park M. J., Yoon H. H., Kim J. H., *Ultramicroscopy*, **2008**, 108, 1342-1347.
40. Lambert C., Kriegisch V., Terfort A., Zeysing B., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2006**, 590, 32-36.
41. Aswal K., Lenfant S., Guerin D., Yakhmi V., Vuillaume D., *Analytica Chimica Acta*, **2006**, 568, 84-108.
42. Horii Y., Ikawa M., Sakaguchi K., Chikamatsu M., Yoshida Y., Azumi R., Mogi H., Kitagawa M., Konishi H., Yase K., *Thin Solid Films*, **2009**, 518, 642-646.
43. Zhang H., Tan M., Zhu Z., Wang Y., Ma H., Han J., *Surface and Coatings Technology*, **2008**, 202, 3451-3456.
44. Einati H., Mottel A., Inberg A., Shacham-Diamandn Y., *Electrochimica Acta*, **2009**, 54, 6063.
45. Shervedani R. K., Hemmatian Z., Hatefi-Mehrjardi A., *Bioelectrochemistry*, **2009**, 75, 124-129.
46. Kummer K., Vyalikh D. V., Gavrilina G., Kade A., Weigel-Jech M., Mertig M., Molodtsov S. L., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2008**, 163, 59-64.
47. Mocellini S. K., Fernandes S. C., Vieira I. C., *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2008**, 133, 364-369.
48. Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods, Fundamental and Applications*, 2nd edition, Wiley, Texas, **2001**.
49. Li N., Latonen R., Kvarnstrom C., Ivaska A., *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 4455-4460.
50. Lia Y., Liangb W., Fang L., Huang H., Deng J., Zheng J., *Journal Chemical Science*, **2009**, 121, 1069-1076.
51. Tang Q., Wu J., Sun X., Li Q., Lin J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 337, 155-161.
52. Widge A. S., Jeffries-El M., Cui X., Cagenaur C. F., Matsuoka Y., *Biosensors and Bioelectronics*, **2007**, 22, 1723-1732.
53. Lyskawa J., Oçafraïn M., Trippé G., Derf F. L., Sallé M., Viel P., Palacin S., *Tetrahedron*, **2006**, 62, 4419-4425.
54. Mazur M., Krysinski P., Palys B., *Journal of Electrochemical*, **2002**, 533, 145-152.
55. Zhang S., Tan Q., Xue-Mei, Li F., *Sensors and Actuators B*, **2008**, 128, 529-535.
56. Sarkar D. K., Zhou X. J., Tannous A., Louie M., Leung K. T., *Lagmuir*, **2004**, 20, 5109-5113.
57. Faucheux N., Schweiss R., Lutzow K., Werner C., Groth T., *Biomaterials*, **2004**, 25, 2721-2730.
58. Li D., Yadong, Wu Z., Chen X., Li Y., *Thin Solid Films*, **2000**, 360, 24-27.
59. Gao Z., Siow K. S., Chan H. S. O., *Synthetic Metals*, **1995**, 75, 5-10.

60. Cheung, J. H.; Stockton, W. B.; Rubner, M. F., *Macromolecule*, **1997**, 30, 2712-2716.
61. Stockton W. B.; Rubner M. F., *Macromolecule*, **1997**, 30, 2717-2725.
61. Dahlgreen G., Smith A., Wurn D. B., *Synthetic Metals*, **2000**, 113, 289-291.
62. Wang J., *Analytical Electrochemistry*, 3rd edition, Wiley-VCH, New Jersey, **2006**.
63. Kroschwitz J. I., *Polymers: Polymer Characterization and Analysis*, Wiley, USA, **1990**.
64. Adamson A. W., Gast A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th edition, Wiley, Canada, **1997**.

CAPÍTULO 3

Parte experimental

3.1 - Reagentes e materiais

Das substâncias químicas utilizadas neste trabalho, unicamente a anilina (Fluka, p.a., 99,5%) e o sulfato de sódio (José Manuel Gomes dos Santos, LDA) foram submetidas a processos de purificação. As restantes foram utilizadas como recebido, por se considerar que a respectiva qualidade (p.a. ou melhor) era suficiente para os fins pretendidos.

No que concerne aos materiais utilizados na construção de eléctrodos e como substratos para automontagem (como descrita na secção 3.3.2.1), o cobre (Merck, Lab, folha de 0,1 mm de espessura), o ouro (Goodfellow, 99,95%, 0,50 mm de espessura) e o carbono (com origem em vara de grafite com diâmetro de 7 mm), não foram objecto de qualquer tratamento prévio. Na secção 3.3.2.1 descreve-se o tratamento dado a cada um dos materiais de eléctrodo, antes dos ensaios em que foram utilizados.

3.1.1 - Purificação de reagentes

Foi utilizado como monómero a anilina, para a obtenção do polímero condutor polianilina. A sua purificação foi efectuada por recurso à técnica de destilação sob vácuo¹, baseando-se no procedimento descrito na literatura por Zang e Lian¹ e envolveu um *kit* comercial de destilação simples para a concretização da operação laboratorial. Antes de dar-se início à destilação, adicionou-se hidreto de cálcio ao balão contendo o monómero a destilar, com o objectivo de remover eventuais vestígios de água. A anilina destilada foi submetida a um ensaio por ressonância magnética nuclear (RMN) de modo a confirmarmos a presença do monómero e a ausência de água, pressupostos que foram confirmados pela técnica referida. Seguidamente a anilina foi guardada para posterior utilização, em frigorífico a 5 °C, e ao abrigo da luz de modo a evitar a oxidação do monómero por acção da mesma.

O sulfato de sódio, substância utilizada nos estudos electroquímicos como descrito na referência 2, foi purificado por recristalização, conforme método descrito por Perrin e Armarego³.

A recristalização do sal foi realizada por etapas. Iniciou-se com a dissolução do sulfato de sódio em água, sob aquecimento e agitação constante. Após a concretização da sua dissolução, colocou-se o recipiente que continha a solução resultante numa mistura criostática de gelo e cloreto de sódio, o que deu imediatamente origem à formação dos primeiros cristais de sulfato de sódio. Depois desta etapa, os cristais foram transferidos para um sistema de filtração a vácuo onde foram lavados com água destilada fria, procedendo-se depois à sua secagem. Após esta etapa foram colocados numa estufa a 120 °C durante 12 horas, para assegurar que a água remanescente fosse removida. Para finalizar o processo, os cristais resultantes foram triturados num almofariz para serem uniformizados, e depois guardados num exsiccador sob sílica-gel para uso posterior.

3.1.2 - Síntese química da polianilina

A polianilina foi sintetizada por via química e por via electroquímica. A polianilina sintetizada quimicamente, usada neste trabalho em ensaios de auto-montagem, foi obtida pelo método de Ran *et al*⁴. Assim juntou-se 11,5 g de persulfato de amónio ((NH₄)₂S₂O₈) a 0,54 mL de anilina

dissolvida em 200 mL de ácido clorídrico (HCl) 1M a 5°C. A mistura resultante foi deixada a repousar durante 1 hora, tempo que permitiu a precipitação da esmeraldina clorada. O precipitado foi lavado com HCl 1M, e seguidamente seco sob vácuo durante 48 horas para garantir uma eficiente remoção de água. Garantindo-se uma eficiente secagem do precipitado, este foi colocado em solução de hidróxido de amónia (NH₄OH) durante várias horas para remover o cloro, repetindo-se novamente a secagem sob vácuo durante 48 horas. Por fim, foi feita a extracção das espécies de baixo peso molecular com acetonitrilo⁴, obtendo-se o sal esmeraldina.

3.1.3 - Preparação da solução de polianilina

De modo a tornar-se possível a automontagem da polianilina sintetizada por via química era necessário a sua dissolução em água, e para concretizar-se este propósito recorreu-se ao método descrito e utilizado pelos autores Chung et al⁵ para a obtenção de uma solução aquosa de polianilina. Como primeira etapa para a preparação de uma solução do polímero condutor, dissolveu-se o sal esmeraldina obtido por via química em dimetilacetamida (DMAc) na proporção 20 mg do sal para 1 mL do solvente, sendo a solução resultante mantida sob agitação 12 horas para garantir-se uma melhor dissolução do polímero condutor. Após este período de tempo, filtrou-se a solução de polianilina em dimetilacetamida por recurso a um filtro de vidro. Recolheu-se em seguida o filtrado, ao qual se juntou água na proporção 1:9 (v/v), cujo pH fora previamente ajustado a pH 3 com HCl. Após a mistura, o pH desta última solução foi ajustado novamente com HCl, agora a pH 2,5, a que se seguiu uma nova filtração com o filtro supramencionado.

3.1.4 - Lavagem do material

Procurou-se garantir uma adequada lavagem de todo o material de vidro, de plástico ou borracha usado conforme é descrito seguidamente, condição necessária para a obtenção de monocamadas automontadas de qualidade.

3.1.4.1 - Material de vidro

Antes de cada utilização o material de vidro foi lavado primeiramente com detergente e água destilada, depois acetona e a seguir novamente em água destilada, ficando posteriormente algumas horas numa solução aquosa de ácido nítrico (50% v/v) até ser lavado por fim abundantemente com água destilada.

3.1.4.2 - Material de borracha e de plástico

O procedimento de lavagem do material de borracha e de plástico foi semelhante ao utilizado na lavagem do material de vidro, à excepção da utilização do ácido nítrico que foi substituído por uma solução desengordurante (RBS) a 5% v/v.

3.2 - Automontagem

3.2.1 – Automontagem do MPS

Em geral, a auto-montagem sobre substratos sólidos requer adequada morfologia e condições de limpeza do substrato, factores importantes para garantir-se uma boa qualidade das monocamadas obtidas. Consequentemente antes de cada auto-montagem, os vários substratos sólidos usados neste trabalho foram submetidos aos tratamentos descritos em 3.3.2.1, seguidos de lavagem com água destilada, e colocação num banho de ultra-sons Bandelin Sonorex RK 52 durante 15 minutos, para remover eventuais impurezas adsorvidas na superfície do substrato.

Neste trabalho, procedeu-se à auto-montagem do sal de sódio do ácido 3-mercaptopropano-sulfónico (Aldrich) em diversos substratos sólidos. A sua utilização é descrita na literatura da especialidade, acerca da modificação de superfícies. O método de preparação da superfície de substratos para auto-montagem utilizado neste trabalho é apresentado em vários trabalhos da literatura, Zhang S.⁷ e Canaria *et al*⁸. Sendo o procedimento de preparação das monocamadas de MPS aplicado neste trabalho o de Tian S. e Knoll W.⁹ e Terasa N. *et al*¹⁰.

Consistiu na imersão do substrato onde se pretendia a formação de uma camada de MPS numa solução deste sal em etanol durante 2 horas, figura 3.1. Decorrido esse tempo o automontado era lavado primeiramente com etanol e seguidamente com água destilada, obtendo-se a superfície modificada substrato/MPS.

Após a obtenção da superfície modificada pelo MPS, o filme de polímero condutor era finalmente depositado por automontagem ou electrodepositado sobre o automontado, obtendo-se o eléctrodo modificado do tipo substrato/SAM/Polímero.

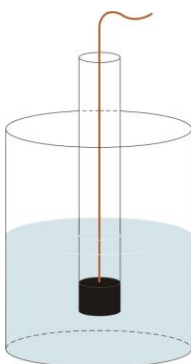


Figura 3.1. Ilustração do esquema de montagem utilizado na automontagem do MPS em solução de etanol. (Autor da Fig., Nóbrega, Arnaldo).

3.2.2 - Automontagem da polianilina

A deposição da polianilina sobre a superfície modificada substrato/MPS, referida em 3.2.1, foi efectuada por imersão da referida superfície na solução do filtrado, obtida em 3.1.3, por um período de 10 minutos, com posterior lavagem em água com pH 2,5 durante 15 minutos⁶.

3.3 - Estudos Electroquímicos

3.3.1 - Célula electroquímica

Nos estudos electroquímicos desenvolvidos neste trabalho utilizou-se uma célula electroquímica de três eléctrodos, figura 3.2, que permitia um volume de solução de 100 mL. Previamente à realização dos ensaios electroquímicos, procedeu-se ao desarejamento da solução com azoto (Arlíquido, seco) para desarejar a mesma e manter uma atmosfera inerte sobre esta¹¹. Todos os ensaios foram efectuados na caixa de Faraday. O desarejamento da solução foi efectuado directamente na célula electroquímica, recorrendo-se a tubos de vidro com uma extremidade em forma de capilar, que era mergulhada na solução.

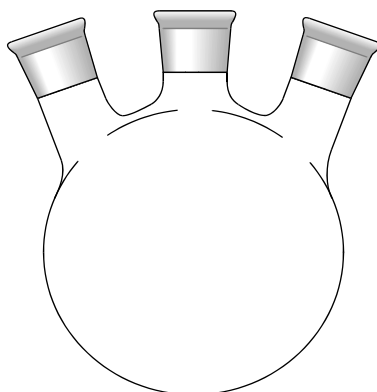


Figura 3.2. Célula electroquímica de três eléctrodos.

3.3.2 - Eléctrodos

3.3.2.1 - Eléctrodos de trabalho

Os eléctrodos de trabalho, cujo o modelo geral de construção é representado na figura 3.3, foram individualmente construídos, utilizando-se como substratos, o carbono, o cobre e o ouro, com origem em vareta de carbono, folha de cobre e placa de ouro, respectivamente. Anteriormente à construção dos eléctrodos de cada um dos materiais listados, foram cortadas porções circulares com dimensões adequadas dos vários substratos. A vareta de grafite com diâmetro de 7 mm e as folhas de cobre e de ouro com 3 mm de diâmetro originando áreas dos

eléctrodos de 8,5 mm² e 7,06 mm², respectivamente. Com os substratos cobre e ouro foi ainda estabelecido contacto eléctrico directo com fio de cobre, por soldagem com estanho no primeiro caso e ainda com cola de prata no caso do ouro. O recurso à cola de prata para o eléctrodo de ouro justificou-se, na medida em que a sua construção por soldagem, o ouro fundiu a uma temperatura que rondava os 300 °C, temperatura esta muito inferior à do seu ponto de fusão, 1064,18 °C. Este facto levantou desde logo suspeitas sobre o seu grau de pureza, o qual era referenciado pelo fabricante como superior a 99%.

À disponibilização de formas adequadas dos substratos para a construção dos eléctrodos, seguiu-se a selagem dos mesmos em tubos de vidro, recorrendo-se a cola epóxida Araldite para o efeito.

Após a respectiva construção e antes da primeira utilização, as superfícies dos diversos eléctrodos, e antes da primeira utilização foram polidas sucessivamente com aluminas de grãos 1 µm, 0,3 µm e 0,05 µm, dispersas em pano de polimento (Buehler) até apresentarem uma aparência espelhada.

Seguidamente, mas antes da automontagem do MPS, os referidos eléctrodos foram submetidos a voltametrias cíclicas, para verificar o estado das respectivas superfícies e a sua adequabilidade para os ensaios a realizar a seguir. Através dos resultados obtidos pelos vc's, considerou-se suficiente o polimento sucessivo com aluminas 0,3 µm e 0,05 µm.

Após cada utilização e de modo a permitir a sua disponibilização para os ensaios seguintes, os eléctrodos foram sujeitos a tratamento adequado descrito na secção 3.3.2.1. Após o tratamento referido os eléctrodos de trabalho eram abundantemente lavados com água destilada.

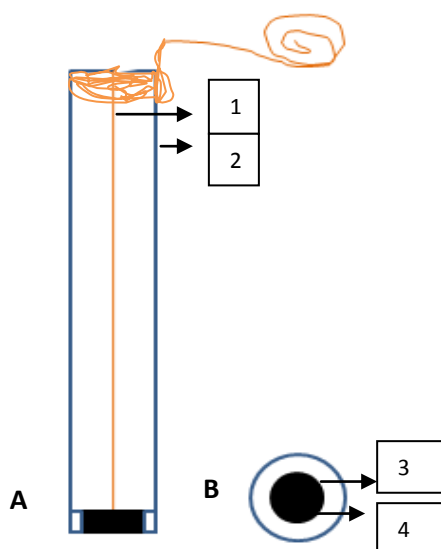


Figura 3.3. Eléctrodo de trabalho. **A** – vista de perfil. **B** – face do eléctrodo.
1 - Fio de cobre; 2 - tubo de vidro; 3 - cola epóxida; 4 - substrato.

3.3.2.2 - Eléctrodo de referência

Usou-se como eléctrodo de referência um eléctrodo de origem comercial, o eléctrodo de calomelanos saturado (ECS), da Radiometer 401. Após cada utilização o eléctrodo era abundantemente lavado com água destilada. Todos os valores de potencial reportados neste trabalho têm como referência o potencial do ECS.

3.3.2.3 - Eléctrodo auxiliar ou contra-eléctrodo

Como eléctrodos auxiliares foram utilizados eléctrodos de platina, recorrendo-se a duas configurações distintas. Folha de platina soldada a um fio do mesmo metal inserido na extremidade de um tubo de vidro, e que por sua vez era soldado a fio de cobre de modo a permitir contacto exterior, ou fio de platina com o qual se estabelecia contacto directo. Anteriormente a cada utilização, estes eléctrodos eram lavados primeiramente com água destilada, seguidamente com acetona, novamente com água destilada, imersos depois por algumas horas numa solução aquosa de ácido nítrico (50% v/v) e finalmente lavados abundantemente com água destilada.

3.3.3 - Soluções

Devido ao seu elevado grau de pureza, foi utilizada água ultra-pura (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) na preparação de todas as soluções aquosas necessárias para os estudos electroquímicos levados a cabo neste trabalho. A necessidade de manter um elevado grau de pureza nas soluções utilizadas em ensaios electroquímicos, levou a que as mesmas fossem desarejadas com azoto, como o descrito em 3.3.1, de modo a remover o oxigénio existente, evitando-se a sua redução electroquímica, assim como oxidações indesejadas por parte do mesmo, relativamente aos componentes da solução.

Fizeram-se medidas de pH com o propósito de acertar a concentração hidrogenoiónica das soluções que continham o electrólito suporte, e procedeu-se à caracterização electroquímica de eléctrodos modificados através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, referidas no capítulo 2.

Para a automontagem do tiol sobre os substratos, utilizaram-se soluções de etanol, por ser o solvente escolhido na bibliografia¹³.

3.3.4 - Equipamento

O pH das soluções de pH controlado foi acertado com o auxílio de um aparelho medidor de pH (Metrohm 691). Previamente às medições de pH, o aparelho medidor de pH foi calibrado com tampões de pH 4 e de pH 7 ambos da Riedel-de Haen.

O equipamento utilizado nos estudos voltamétricos e cronoamperométricos foi um potencióstato/galvanostato PARSAT 2263 controlado pelo programa informático *Electrochemistry Power Suite da Princeton Applied Research*.

Referências:

1. Zang L., Lian J., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2007**, 611, 51-59.
2. Christopher M. A. B., Thiemann C., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, 538, 215-222.
3. Perrin D. D., Armarego W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd edition, Pergamon Press.
4. Ran K. M., Carrara S., Paddeu S., Maccioni B., Nicolini C., *Langmuir*, **1997**, 13, 2760-2765.
5. Chung J. H., Stiockton W. B., Rubner M. F., *Macromoléculas*, **1997**, 30, 2716.
6. Ran K. M., Salerno M., Adami M., Faraci P., Nicolini C., *Langmuir*, **1999**, 15, 1252-1259.
7. Schreiber F., *Progress in Surface Science*, **2001**, 65, 151-256.
8. Canaria C. A., So J., Maloney J. R., Yu C. J., Smith J. O., Roukes M. L., Fraser S. E., Lansford R., *Lab Chip*, **2006**, 6, 289-295.
9. Tian S., Baba A., Liu J., Wang Z., Knoll W., Prk H., Advinuila R., *Advanced Functional Materials*, **2003**, 473-479.
10. Terasa N., Yamamoto N., Hiraga T., S I., Inoue Y., Yamada S., *Thin Solid Films*, **2006**, 499, 153-156.
11. Gao Z., Siow K. S., Chan H. S. O., *Synthetic Metals*, **1995**, 75, 5-10.

CAPÍTULO 4
Resultados e discussão

4.1 - Automontagem do MPS sobre diferentes substratos

4.1.1 - Introdução

Este trabalho insere-se na linha de investigação, em desenvolvimento na literatura desde os anos 90, que se baseia na procura de novos substratos para suporte físico de monocamadas automontadas, e na sua optimização¹ através da exploração de novas combinações químicas entre superfícies sólidas e compostos orgânicos específicos²⁻⁴.

Neste contexto, testou-se inicialmente a possibilidade de automontar-se um tiol, o MPS em diversos substratos planos, primeiramente em carbono e posteriormente em cobre e ouro, sendo este último o substrato mais utilizado na obtenção de monocamadas automontadas¹.

4.1.2 - Efeito do substrato

4.1.2.1 - Carbono

A figura 4.1 mostra os voltamogramas do substrato carbono, antes e depois da sua imersão durante duas horas na solução escolhida para a automontagem do tiol sobre os substratos, uma solução 1 mM de MPS em etanol.

O estudo voltamétrico foi efectuado em solução aquosa de electrólito suporte, sulfato de sódio 0,2 M a pH 1 ajustado com ácido sulfúrico. A escolha do electrólito suporte referido teve em conta a minimização dos iões interferentes com o tiol utilizado na obtenção do automontado.

Com base em ensaios voltamétricos preliminares, foi seleccionado o valor de potencial $E_{\text{inicial}}=0,0$ V, como potencial adequado para início dos varrimentos anódicos, tanto com o substrato carbono como com o eléctrodo modificado C/MPS. Na figura 4.1 compara-se o comportamento voltamétrico do carbono com o do C/MPS no intervalo de potenciais 0,0-1,5V.

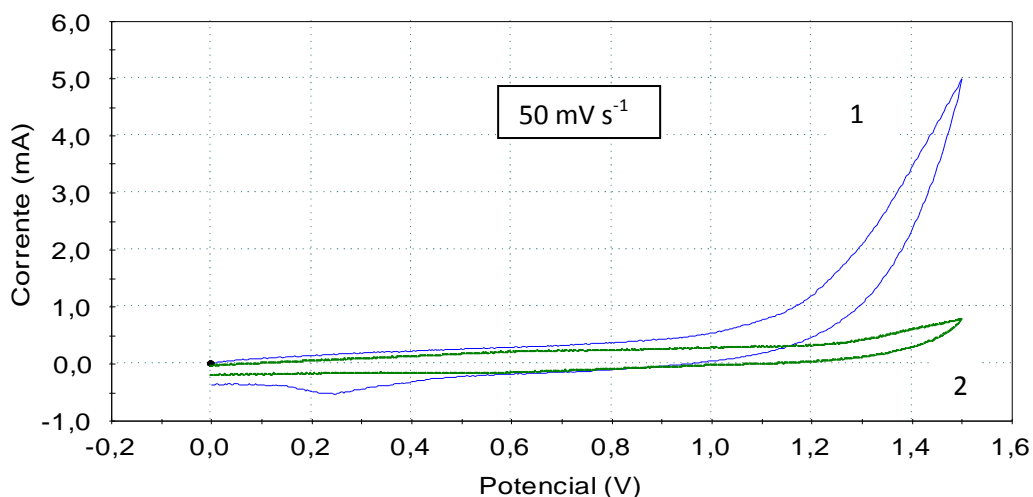


Figura 4.1. Comportamento voltamétrico dos eléctrodos de C não-modificado (1) e modificado C/MPS (2) em solução aquosa de Na_2SO_4 0,2 M a $\text{pH} = 1$. Velocidade de varrimento 50 mV s^{-1} ; Intervalo de varrimento de potencial 0,0 - 1,5 V.

Comparando os voltamogramas apresentados na figura 4.1, verificam-se diferenças significativas entre os voltamogramas do carbono antes e após imersão do mesmo na solução de MPS (solução de automontagem). A modificação do perfil dos voltamogramas, em que é sobretudo visível o aumento da gama de potencial de 1 V para 1,5 V, acusa a presença de automontado sobre a superfície do substrato carbono. Este automontado de MPS não constitui uma camada com características completamente isoladoras relativamente à transferência electrónica, observando-se um ligeiro aumento de corrente para valores de potencial mais elevados. Este aumento de corrente atribuir-se-á à desadsorção oxidativa da SAM a aproximadamente 1,25 V, observada noutros sistemas⁵ a potenciais superiores a 0,8 V.

O comportamento voltamétrico observado para o eléctrodo modificado C/MPS (condutor eléctrico) a $\text{pH} 1$ não foi verificado para valores de pH inferiores, provavelmente devido à protonação do automontado para esses valores de pH .

Relativamente ao substrato verificámos ainda que, para valores de potencial próximos do inicial, a corrente de fundo é relativamente baixa e constante. Para valores mais positivos, 0,7 V, figura 4.1, como era esperado, a corrente aumenta devido a fenómenos de oxidação, tais como a oxidação do próprio solvente, que poderá ter sido deslocada para potenciais mais positivos a par da desadsorção da SAM.

O aumento de corrente referido é muito mais pronunciado no substrato carbono não modificado, do que no mesmo após a sua superfície se encontrar alterada, pela deposição do automontado.

Outros sistemas^{6,7}, Fig. 4.2, apresentam comportamento semelhante aos do substrato C e C/MPS.

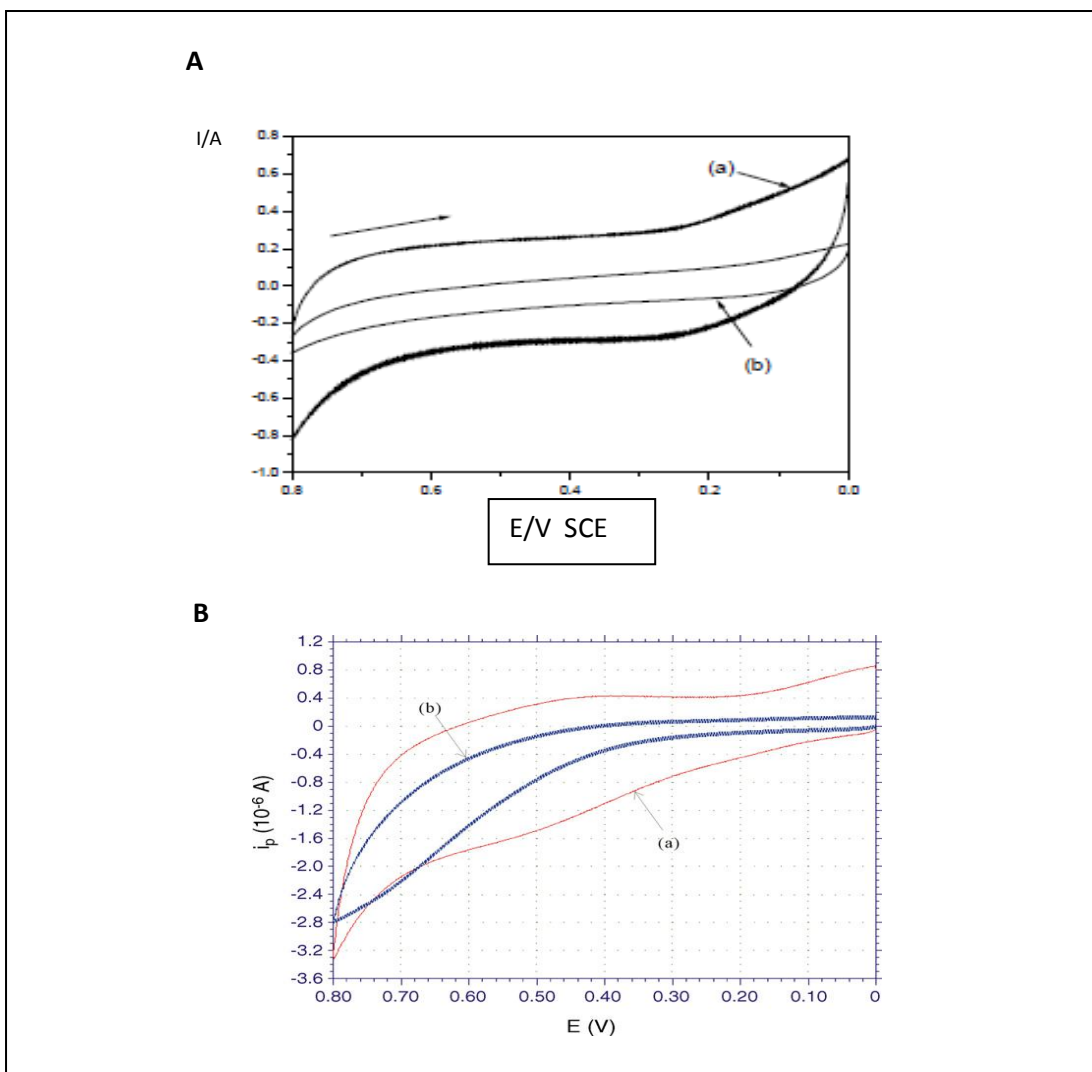


Figura 4.2. Comportamento voltamétrico dos eléctrodos:

A: Au (a) e modificado Au /tionalato (TNL) (b) numa solução tampão pH 7. (Adaptado da Ref. 6).

B: Au (a) e modificado Au/2-mercaptobenzotiazol (MBT) (b) numa solução tampão pH 7. (Adaptado da Ref.7).

Podemos admitir que por semelhança a sistemas similares^{6,7}, como os referidos na figura anterior, se tenha formado um SAM do tipo exposto na figura 4.3, através da reacção do MPS com o substrato carbono.

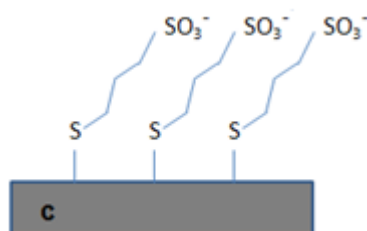


Figura 4.3. Esquema da monocamada de MPS sobre o carbono.

Neste caso, é possível concluir que a presença de automontado sobre a superfície do carbono, modificou o seu comportamento electroquímico, aumentando em especial também o seu intervalo de potencial de trabalho.

Existem concretamente propostas de reacções para o caso particular de automontagem em ouro. A figura 4.4 ilustra o mecanismo de formação de uma SAM de alcanotiosulfatos em ouro.

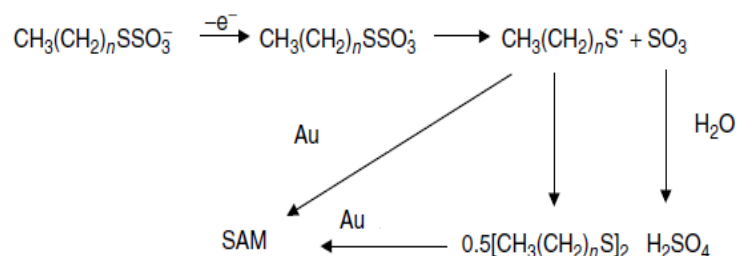


Figura 4.4. Mecanismo proposto para a formação de SAM's de alcanotiosulfatos em superfícies de ouro. (Adaptado da Ref. 2).

Na Fig. 4.5 comprova-se a conclusão anterior, acerca da existência de automontado sobre o carbono, uma vez que por recurso a outra técnica electroquímica, a cronoperimetria de duplo salto de potencial, são verificadas diferenças significativas entre os valores de corrente no substrato carbono e no eléctrodo modificado C/MPS. Este facto acentua a interpretação feita anteriormente de efectivação de automontagem, originando monocamadas com características bloqueadoras/isoladoras para a transferência electrónica.

Os transientes de corrente do eléctrodo modificado revelam que a corrente faradaica é muito menor quando comparada com a da corrente do eléctrodo não-modificado. A quantidade de carga eléctrica

$$Q = \int i dt$$

que se acumula na interface do lado da solução, isto é, a quantidade de iões, diminui consideravelmente devido à presença das moléculas que formam o automontado.

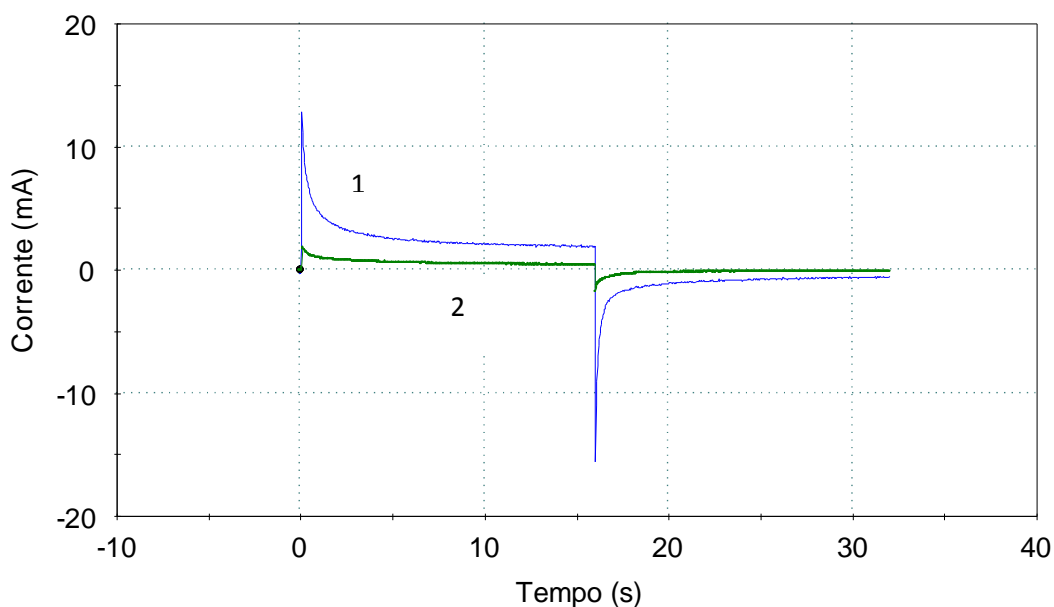
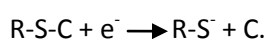


Figura 4.5. Comportamento cronoamperométrico de duplo salto de potencial dos eléctrodos de C não-modificado (1) e modificado C/MPS em solução aquosa de Na₂SO₄ 1M pH 1. Duplo salto de potencial 0,0 V – 1 V – 0,0 V.

A remoção por redução ou oxidação de SAM's constituídas por tióis sobre substratos de ouro encontra-se referenciada na bibliografia⁵⁻⁸. A referência 5 mostra possíveis mecanismos para os 2 processos.

Com o objectivo de recuperamos a superfície do eléctrodo para reutilização do mesmo, adoptou-se o procedimento electroquímico descrito por Canaria C. A. *et al*⁹ o qual é semelhante àquele que se realiza com eléctrodos de ouro, aplicado por esse autor a eléctrodos recobertos com automontados tiolados. Neste procedimento a remoção de tióis da superfície do substrato de ouro, em regra é levado a cabo aplicando-se potenciais catódicos (varrimento ou saltos de potencial no sentido de potenciais crescentemente negativos). Neste trabalho a remoção do SAM foi conseguida, regra geral, pela aplicação de vários saltos de potencial.

Na figura.4.6 compara-se o voltamograma do eléctrodo de carbono, após a aplicação do método de remoção já referido no texto, com o do carbono em que não se fez ainda a automontagem. Conforme se pode verificar a resposta do eléctrodo modificado, após a aplicação de potencial de -1V (voltamograma 3), é muito semelhante à resposta do eléctrodo não-modificado (voltamograma 1). Este facto sugere que os tióis são efectivamente reduzidos e removidos da superfície do substrato carbono, provando que a recuperação catódica deste último é possível. Um mecanismo provável⁵ para a redução do tiol sobre o substrato carbono é o seguinte:



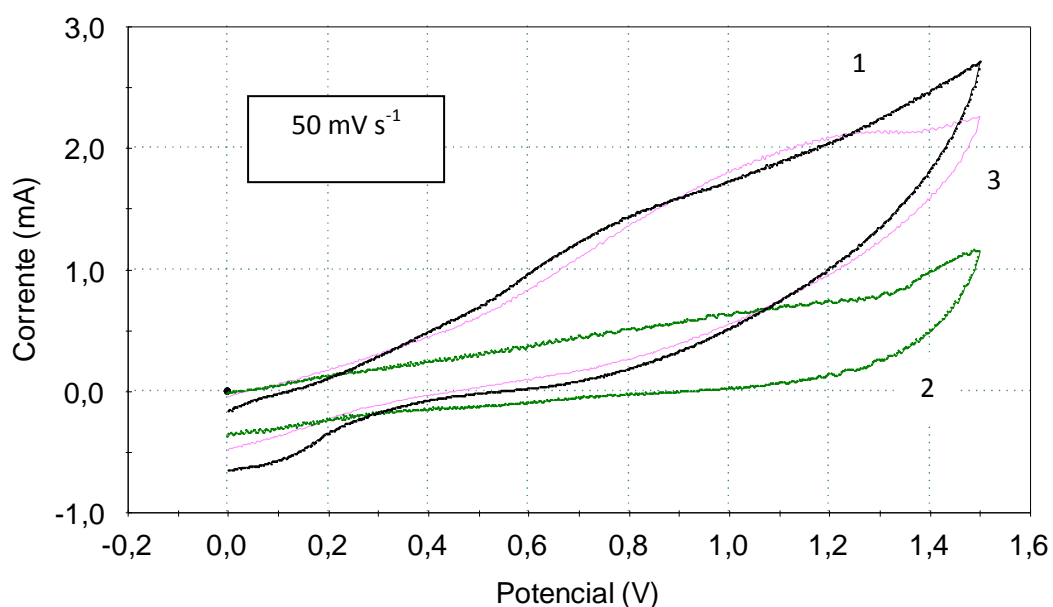


Figura 4.6. Comportamento voltamétrico em solução aquosa de Na_2SO_4 1M pH 1 do:
 1 - substrato C;
 2 - eléctrodo modificado C/MPS;
 3 - eléctrodo modificado C/MPS após a aplicação de impulsos de potencial catódicos.

4.1.2.1.1 – Estabilidade do eléctrodo modificado C/MPS

Com o objectivo de verificarmos a estabilidade do eléctrodo C/MPS, o mesmo foi testado periodicamente num total de sete semanas, exposto ao ar e sem tratamento adicional. A figura 4.7 ilustra os resultados obtidos na semana zero, 1, 3 e 7.

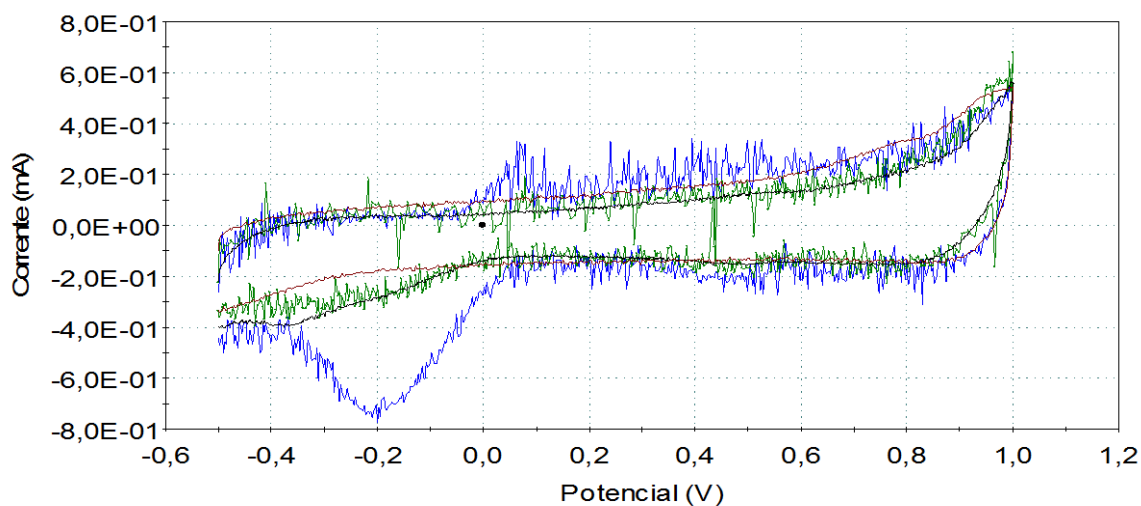


Figura 4.7. Comportamento electroquímico do eléctrodo modificado C/MPS em solução de Na_2SO_4 1M a pH 1. ___ semana 0; ___ semana 1; ___ semana 3; ___ semana 7.

Por observação da figura é notória a degradação do eléctrodo logo na primeira semana, acentuando-se a partir terceira semana.

4.1.2.2 - Ouro

Neste trabalho e ao contrário do referenciado bibliograficamente¹⁻⁹, o ouro não mostrou ser um bom substrato para suporte da monocamada automontada de MPS.

Após várias tentativas, em que se construiu o eléctrodo referido como descrito em 3.3, observou-se invariavelmente um ruído muito elevado aquando dos ensaios voltamétricos na solução 0,2 M de electrólito suporte a pH 1, impedindo qualquer aplicação útil dos eléctrodos assim preparados. Recorreu-se complementarmente a um eléctrodo de ouro de origem comercial para fins comparativos, repetindo-se o mesmo tipo de ensaios com este eléctrodo. Os resultados obtidos com o eléctrodo de ouro de origem comercial foram iguais aos resultantes dos ensaios voltamétricos realizados com o eléctrodo de ouro construído manualmente, eliminando assim a hipótese dos resultados obtidos terem sido a erro de construção deste eléctrodo.

Entretanto tentou-se automontar o MPS sobre o ouro, mas aquando dos ensaios voltamétricos do possível eléctrodo modificado obtido, Au/MPS, o ruído observado nos respectivos voltamogramas permanecia muito elevado. Assim não nos foi possível concluir se existia ou não MPS automontado sobre o ouro.

4.1.2.3 - Cobre

Vários são os estudos dedicados à automontagem do MPS sobre o cobre^{1,2,10,11-14}. Neste sentido, também se tentou neste trabalho a obtenção de um eléctrodo modificado Cu/MPS por automontagem do tiol sobre o cobre, à semelhança do procedimento efectuado para os substratos carbono e ouro e em condições experimentais semelhantes. O estudo voltamétrico também foi efectuado em solução aquosa a pH 1 contendo electrólito suporte, o sulfato de sódio 0.2 M.

A figura 4.8 mostra-nos, que para as velocidades de varrimento utilizadas e nas condições experimentais definidas, não existem diferenças significativas entre o comportamento electroquímico do Cu e do Cu/MPS, ao contrário do observado anteriormente com o C/MPS. Aliás, neste último conforme já foi referido, observou-se um incremento na gama de potencial de trabalho.

Com o Cu/MPS, pelo contrário, observa-se um fenómeno de oxidação a potenciais inferiores aos da oxidação do próprio Cu. Provavelmente o fenómeno de oxidação observado no eléctrodo modificado corresponde também à oxidação de Cu (0) a Cu (II), mas facilitado pela presença do enxofre presente no tiol, tiol este que potencia a oxidação do cobre através de uma oxidação do tiolato a sulfonato com as cadeias alquílicas intactas, seguindo-se a oxidação do cobre a óxido de cobre¹¹ originando as correntes representadas na figura 4.8.

Entretanto no sentido inverso, do varrimento, também é observável um fenómeno de redução, em ambos os casos. Este deve corresponder, muito possivelmente, à redução do Cu(II) a Cu(0). No eléctrodo modificado, este fenómeno parece ser mais amplificado e favorecido, se tivermos em conta o valor da corrente e a posição do respectivo pico, que é deslocada para potenciais menos catódicos. Eventualmente, este aspecto pode estar relacionado com o facto da interacção do Cu(II) com o enxofre na região interfacial, poder favorecer a cinética de transferência electrónica da redução Cu(II) → Cu, ou de a concentração em Cu(II), junto do eléctrodo, ser maior na camada do automontado de MPS, do que na ausência deste, em que o cobre (II) pode difundir para o seio da solução¹¹⁻¹³.

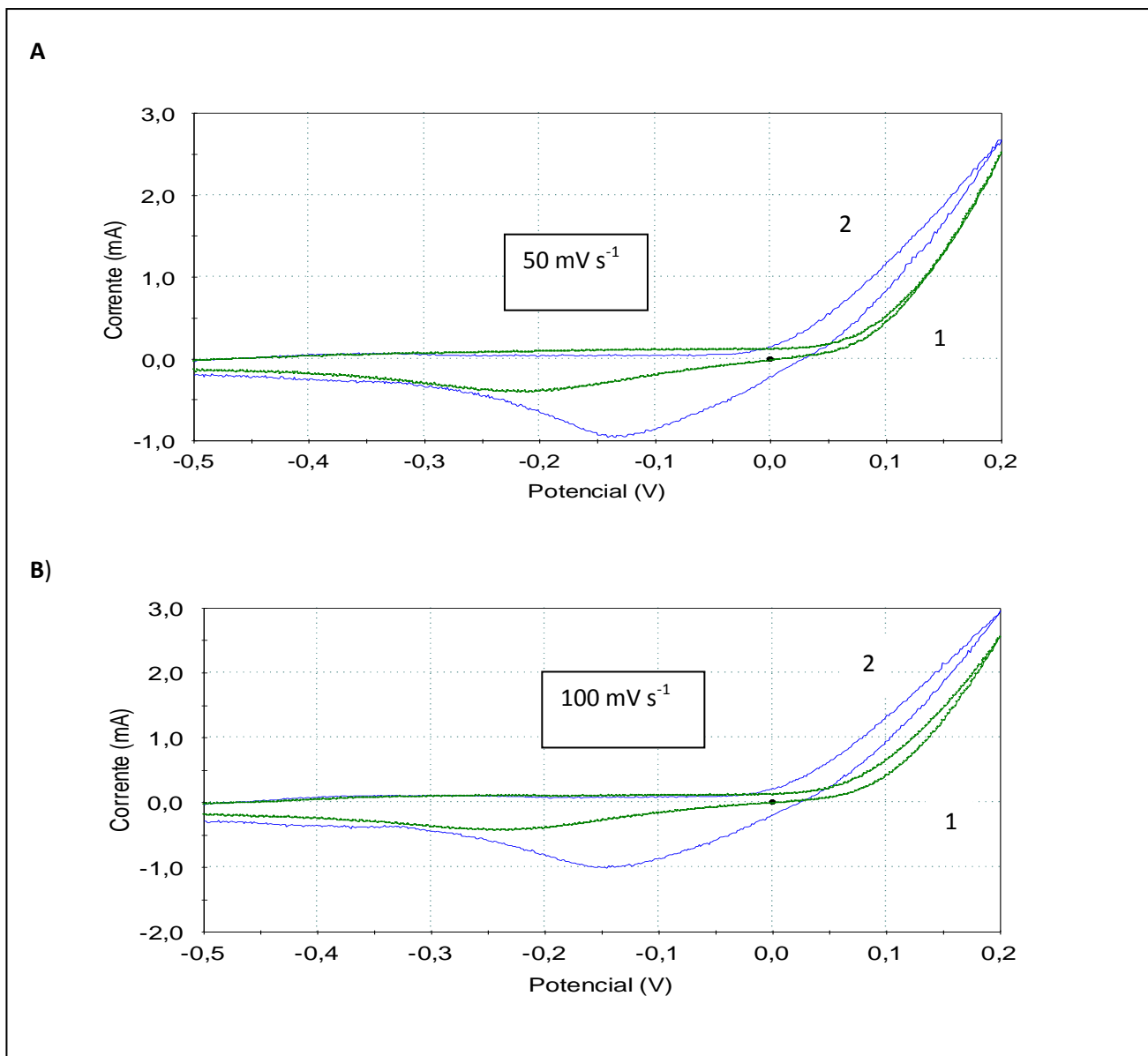


Figura 4.8. Comportamento voltamétrico dos eléctrodos de Cu (1) e Cu/MPS (2) em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2M pH 1. A) Velocidade de varrimento de 50 mVs⁻¹. B) Velocidade de varrimento de 100 mVs⁻¹.

4.1.3 - Comportamento voltamétrico do eléctrodo modificado em solução de hexacianoferrato de sódio

Para testar das propriedades eléctricas e electroquímicas do automontado de MPS usou-se uma solução aquosa 10 mM a pH 1 do hexacianoferrato (II) de sódio em sulfato de sódio 1M que contém espécie electroactiva ferrocianeto¹⁴, e onde se pode formar electroquimicamente o par ferricianeto/ferrocianeto (um par redox prova). Para o efeito, utilizaram-se soluções que possuíam no início apenas uma das formas do par, a forma mais reduzida - o ião ferrocianeto, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. O eléctrodo C/MPS foi depois imerso nestas soluções, de modo a ser estudado o seu comportamento voltamétrico. Na figura 4.9 apresentam-se os resultados.

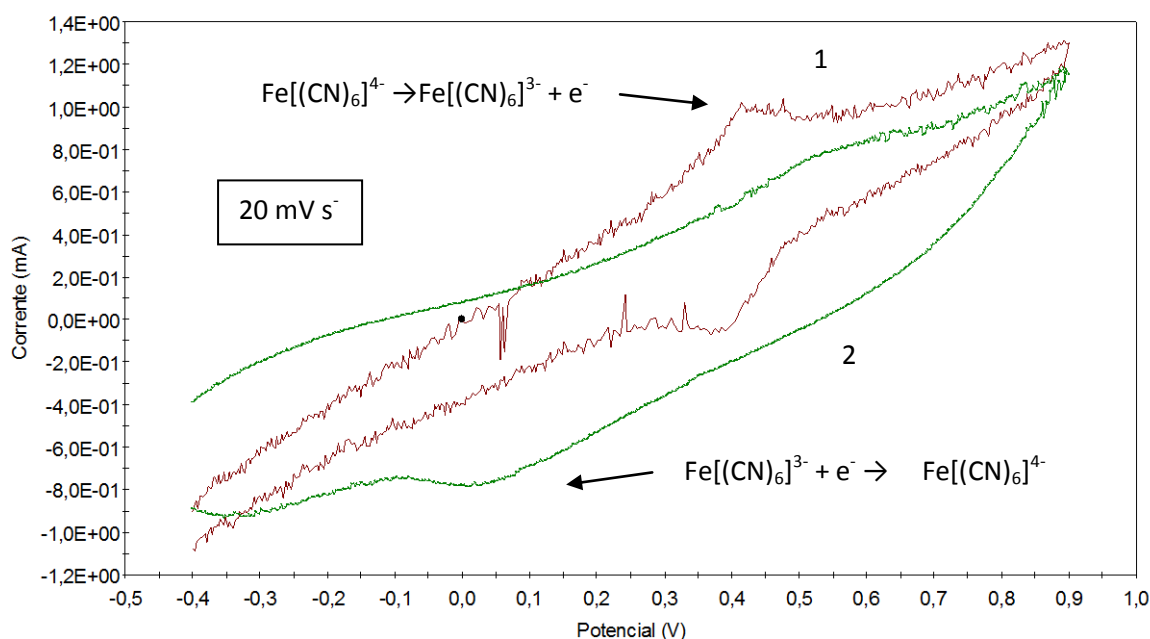


Figura 4.9. Voltametria cíclica do hexacianoferrato (II) de sódio 10 mM em solução aquosa de sulfato de sódio 1M, obtida com eléctrodo de C (1) e eléctrodo modificado C/MPS (2).

Analisando os voltamogramas da figura 4.9, pode constatar-se que enquanto o eléctrodo de carbono reproduz o comportamento redox esperado para o par redox reversível, à velocidade definida, o eléctrodo modificado modifica de um modo significativo esse comportamento. No primeiro eléctrodo são observadas as características voltamétricas comuns a este par, tais como uma separação entre picos da ordem dos 60 mV e uma razão entre a corrente do pico anódico e corrente do pico catódico praticamente unitária. No eléctrodo modificado, existe uma diminuição significativa da altura do pico de oxidação do ião hexacianoferrato (II) e do pico de redução da sua forma oxidada conjugada, o ião hexacianoferrato (III), bem como o alargamento e afastamento dos potenciais de pico anódico e catódico, quando se compara com as respostas no eléctrodo de carbono. Com base nestas observações podemos concluir que a monocamada de MPS, com carga negativa, bloqueia parcialmente a transferência electrónica entre as espécies electroactivas e o substrato electrónico. Tanto a oxidação (transferência de electrões para o eléctrodo) do ião ferrocianeto $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}$, presente inicialmente em solução¹⁵, como a redução do produto formado, o ião ferricianeto, são

processos dificultados de um modo acentuado. Claramente, a resistência de transferência electrónica destes processos é acrescida, devida à monocamada formada. Em todo o caso, os processos redox não são inibidos completamente. O facto da monocamada de MPS ser constituída por um tiol de cadeia curta e por isso, com uma estrutura pouco isoladora, com organização relativamente pequena e com vários tipos de defeitos, permeáveis à transferência electrónica⁹, pode explicar parcialmente este efeito.

Ainda com respeito ao perfil do voltamograma obtido com o eléctrodo modificado, é possível observar uma série de características que sugerem, que a superfície deste eléctrodo modificado é uma superfície com uma área elevada, muito irregular e relativamente porosa, conforme observado em outros trabalhos¹⁶. Estas características são o valor da corrente (principalmente capacitiva) que assume desde logo valores muito elevados e a inclinação da respectiva linha de base. A primeira destas características, quando é verificada em condições em que os processos de transferência de carga são mínimos, está associada ao carregamento/descarga da dupla camada eléctrica de uma interface polarizada, que possui uma área superficial efectiva relativamente elevada (por exemplo um eléctrodo com uma superfície irregular e porosa). Consequentemente, a corrente capacitiva tenderá a ser maior. Um exemplo oposto a esta situação, é o caso dos eléctrodos de gota de mercúrio, que possuem uma superfície mais perfeita que qualquer eléctrodo sólido do mesmo tamanho¹⁷.

A outra característica observada nos voltamogramas, tal como a inclinação da linha de base numa região de potencial em que os processos redox podem ser considerados desprezáveis, indica que o carregamento/descarga da interface depende fortemente da taxa de variação de potencial (isto é, da velocidade de varrimento). Para um eléctrodo sem este tipo de constrangimento, a linha de base do voltamograma aparece praticamente paralela ao eixo de potencial, dado que a intensidade de corrente atinge um valor de estado estacionário mais rapidamente, à medida que o potencial varia linearmente a uma dada taxa. Neste caso, diz-se que a interface do eléctrodo tem um comportamento que se aproxima do comportamento de um condensador puro, porque a corrente capacitiva varia linearmente com a velocidade de varrimento e a capacitância eléctrica é independente desta última.

Quando o comportamento de um eléctrodo idealmente polarizável¹⁷ se afasta deste comportamento capacitivo, como é o caso do eléctrodo modificado C/MPS, isto é indicativo de que o processo de carregamento/descarga da interface é condicionado por uma série de efeitos, que se prendem com as características estruturais e eléctricas do material de eléctrodo e propriedades de transporte de massa e de carga da solução electrolítica¹⁸. Por exemplo, a elevada resistência eléctrica da solução, no interior dos defeitos estruturais ou poros de um material de eléctrodo, pode provocar um carregamento ineficiente da dupla camada eléctrica nesta região, à medida que o potencial varia mais rapidamente isto para velocidades de varrimento maiores, a capacidade de acumular carga tende a diminuir pois uma quantidade fixa de iões não tem tempo de se organizar e distribuir na interface polarizada. Em consequência, a corrente não atinge um valor de estado estacionário. No caso do eléctrodo modificado C/MPS (e mesmo do eléctrodo não modificado, a uma menor escala), estes efeitos que já são visíveis a 20 mV/s, são ampliados a velocidades maiores como a 50 e 100 mV/s, em que os voltamogramas aparecem muito distorcidos (resultados não mostrados). A estas velocidades mais elevadas (50 e 100 mV/s) nem sequer se observam os picos de oxidação do ião ferrocianeto e de redução do ião ferricianeto. Estes processos, que como se sabe são

controlados por difusão em eléctrodos com uma superfície livre, como a platina, o ouro, e o carbono vítreo, em que não há barreiras físicas (como uma monocamada ou um filme) capazes de minimizar a transferência electrónica relativamente rápida deste par, não acontecem do mesmo modo neste eléctrodo, porque o respectivo transporte de massa (difusão) é limitado pela presença do automontado. A velocidades maiores estes efeitos fazem-se notar mais nos voltamogramas, porque a corrente capacitiva que aumenta proporcionalmente com esta ($i_c \propto v$) sobrepõe-se à contribuição faradaica resultante dos processos redox do par (esta varia com a raiz quadrada da velocidade de varrimento ($i_p \propto v^{1/2}$)). Em consequência, os picos anódicos e catódicos do par redox prova deixam de ser observáveis¹⁴.

4.2 - Estudo espectroscópico e electroquímico da polianilina obtida por via química

4.2.1 – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A figura mostra o espectro de infravermelho obtido, com a informação dos números de onda de alguns picos incluída:

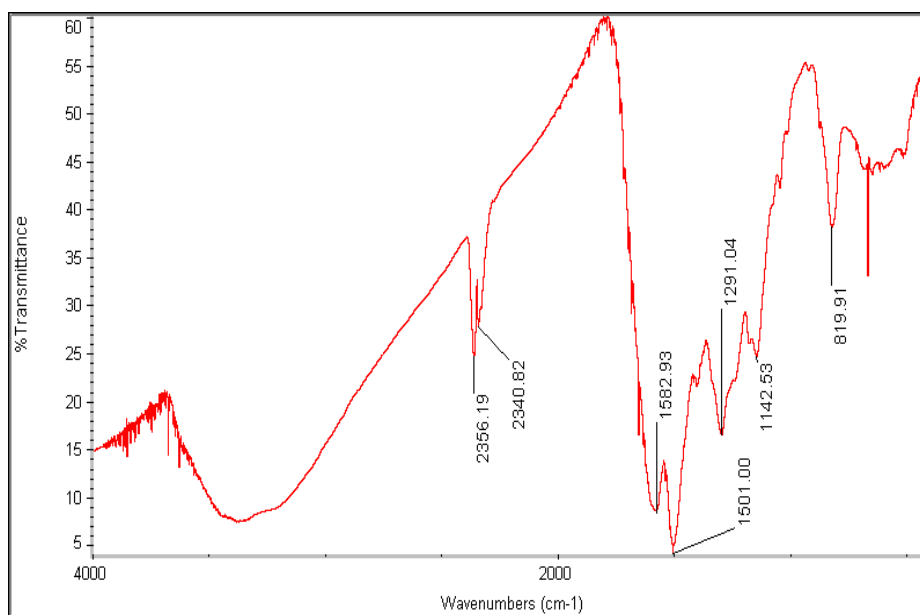


Figura 4.10 Espectro de IV da PANI.

Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuição
Neste trabalho	Literatura ¹⁹⁻²²	
1582.93	1593	Elongação N=Q=N no anel quinoidal
1501	1500	Elongamento do anel N-B-N (B de anel benzeno)
1291.04	1308	Elongamento do C-N
1142.53	1146	Flexão do CH no plano, modo Q=N ⁺ H-B
819.91	832	Flexão do CH fora do plano no anel benzenico

Q- anel quinoidal

Tabela 4.1: Atribuição das bandas de absorção FTIR da polianilina sintetizada por via química.

Por comparação do espectro obtido, figura 4.10, com espectros apresentados em referências bibliográficas, pode-se concluir que a síntese efectuada originou a polianilina. A síntese química da PANI foi efectuada utilizando o persulfato de amónio como agente oxidante, por adaptação do método descrito na referência 12. Após a sua obtenção, foi automontada como descrito em 3.1.3, por atracção electrostática sobre o MPS presente num eléctrodo modificado C/MPS, para que fosse estudada voltametricamente de forma similar ao efectuado com a PANI sintetizada por via electroquímica, permitindo-nos assim a comparação entre as mesmas.

4.2.2 - Voltametria Cíclica

O varrimento cíclico de potencial a várias velocidades, figura 4.11 mostra-nos um pico anódico e um pico catódico, que acusam a presença de PANI. Eram esperados pelo menos dois picos redox em vez de um. A justificação para o resultado obtido, poderá estar no facto de esta síntese química ter eventualmente proporcionado limitações cinéticas²³ que inibiram o comportamento redox do filme obtido. Por outro lado, poderá ter ocorrido a deslocação do primeiro pico redox²⁴ para potenciais mais positivos ou deslocação do segundo pico redox para potenciais menos positivos, deslocamentos esses provocados pela origem de produtos secundários derivados da oxidação do polímero, como sejam benzoquinonas e oligómeros²⁴.

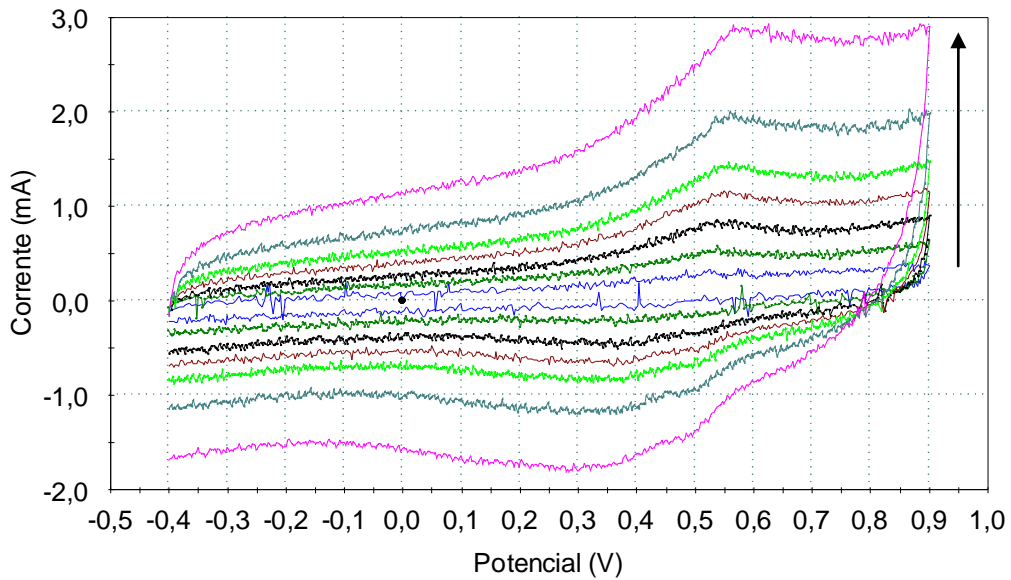


Figura 4.11. Comportamento voltamétrico do eléctrodo modificado C/MPS/PANI, com polímero sintetizado químicamente e automontado por via electrostática, a diferentes velocidades de varrimento, 20, 50, 100, 150, 200, 300 e 500 mV/s.

Com o objectivo de verificarmos se a transferência electrónica neste processo era efectivamente controlada pela adsorção da espécie polimérica electroactiva (a PANI), foi estudada a relação entre a intensidade de corrente e a velocidade de varrimento, figura 4.12.

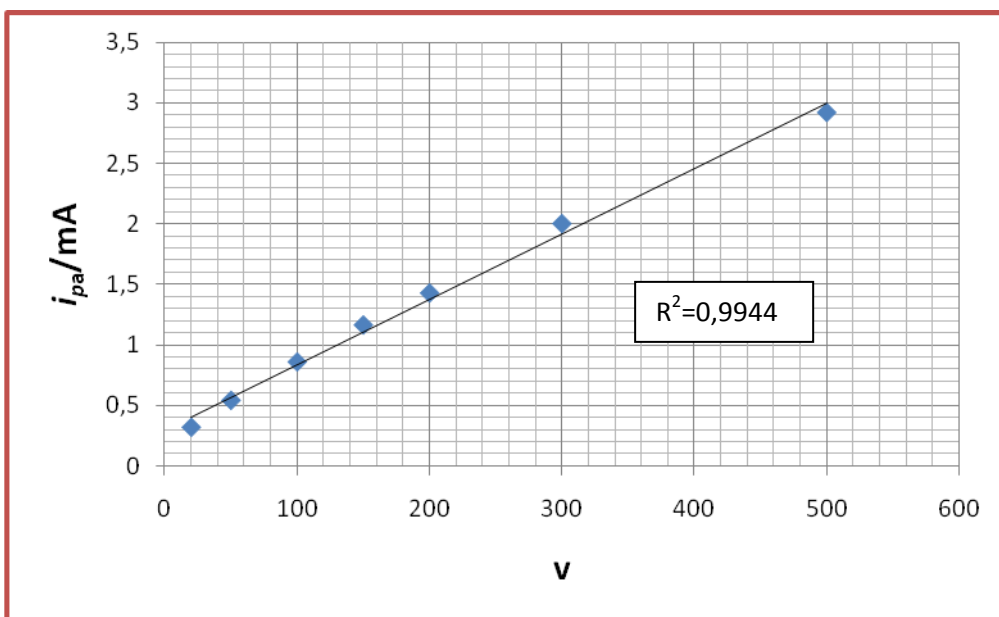


Figura 4.12. Relação entre a intensidade de corrente anódica e a velocidade de varrimento relativo à PANI sintetizada por via química.

Através da análise da figura, confirmou-se que o processo anódico relativo à PANI é controlado pela adsorção da espécie, dado que¹⁷ a linearidade entre i_{pa} e v é elevada ($R^2 = 0.9944$) e superior à observada entre i_{pa} e $v^{1/2}$ ($R^2 = 0.9803$).

4.3 - Electropolimerização de polímero condutor sobre o automontado

4.3.1 - Síntese electroquímica da polianilina sobre o MPS

Actualmente, a electropolimerização é uma técnica muito utilizada na formação de polímeros condutores, apresentando inúmeras vantagens relativamente a outras, concretamente à síntese química pois, permite-nos um controlo minucioso das propriedades do polímero²⁵. Por exemplo, através da electropolimerização pode controlar-se cuidadosamente a espessura do filme e o potencial anódico necessário à formação do polímero, sem que este seja sobreoxidado e degradado. A figura 4.13, mostra um esquema da estrutura do eléctrodo modificado C/MPS/PANI, onde a PANI foi electropolimerizada de acordo com o que é ilustrado na figura 4.14. Nesta apresenta-se o comportamento voltamétrico durante a electrosíntese potenciodinâmica de filmes de PANI sobre o substrato de C/MPS preparados a partir de soluções aquosas de anilina 0,1 M contendo eletrólito suporte 1M, a pH ajustado com ácido sulfúrico e previamente desarejadas com azoto durante 10 minutos. Os diferentes voltamogramas da figura correspondem respectivamente a 2, 5 e 10 ciclos de crescimento potenciodinâmico, resultando em filmes sucessivamente mais espessos. São apresentados os 1º, 2º, 1º, 2º, 3º e 5º e 1º, 2º, 5º e 10º ciclos dos voltamogramas A, B e C respectivamente, da figura 4.14.

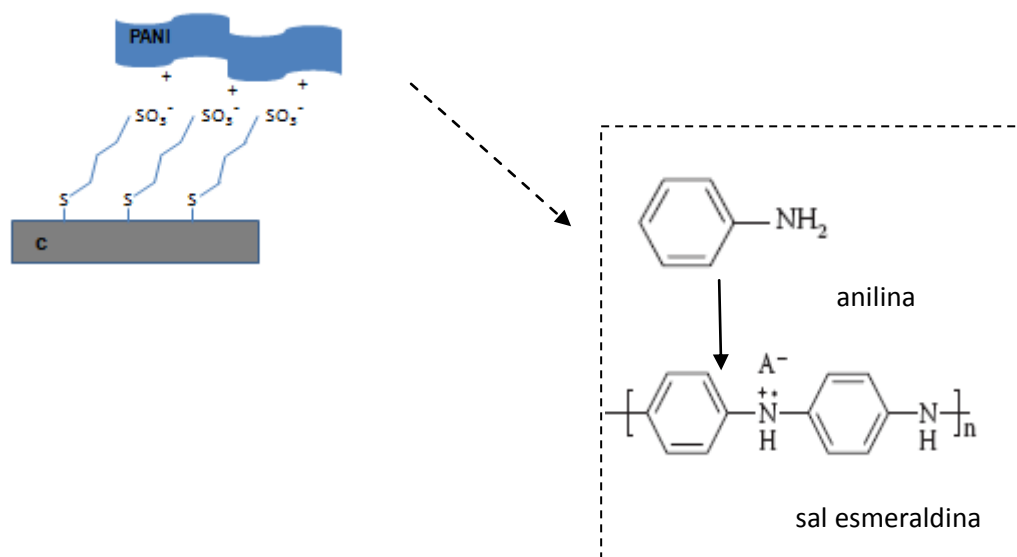


Figura 4.13. Esquema do eléctrodo modificado C/MPS/PANI, em que a PANI foi obtida por electrodeposição.

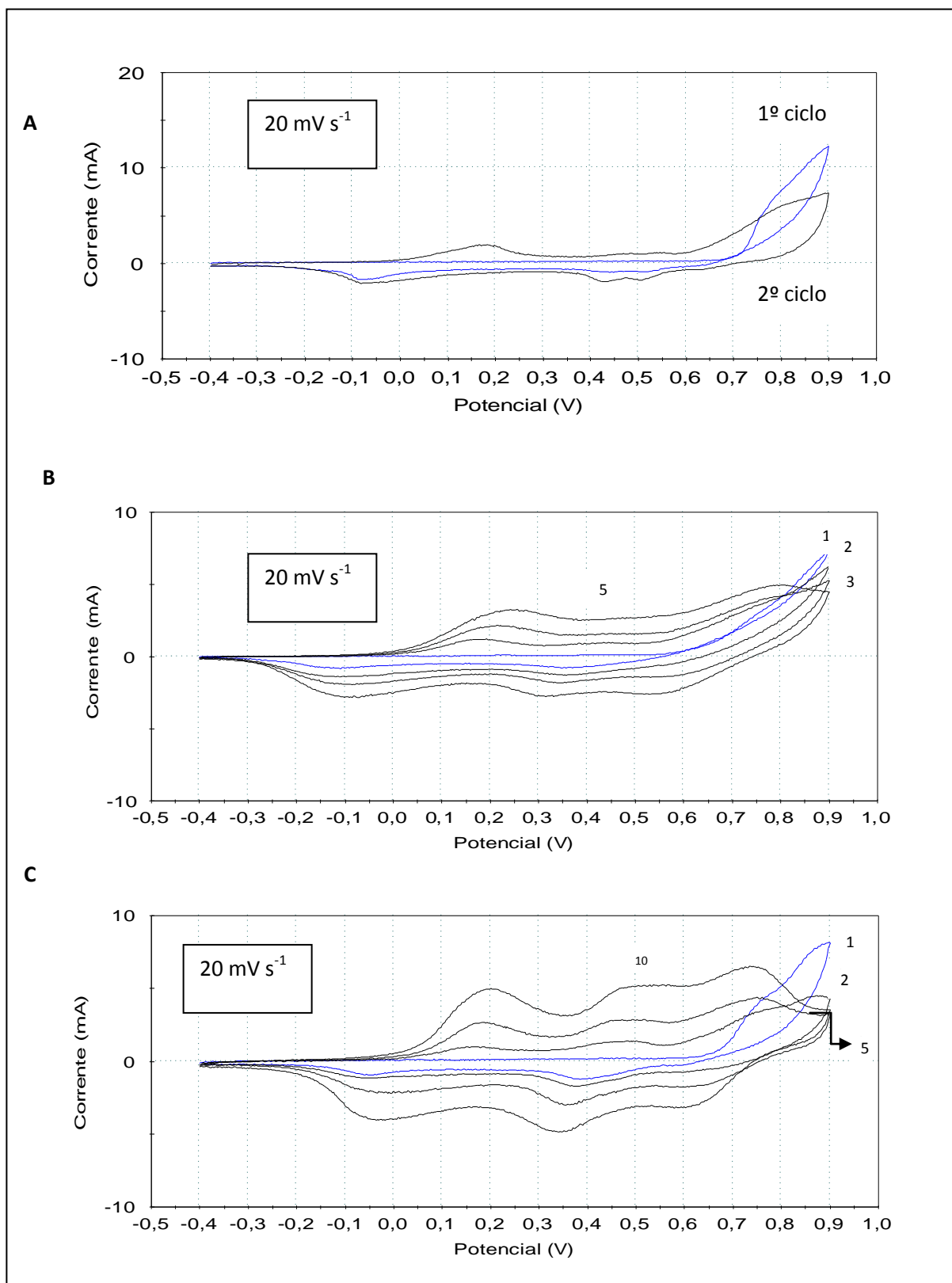


Figura 4.14. Obtenção de filme de PANI sobre C/MPS recorrendo à voltametria cíclica utilizando: A) 2 ciclos; B) 5 ciclos, a figura mostra os 1º, 2º, 3º e 5º ciclos, respectivamente; C) 10 ciclos, a figura mostra os 1º, 2º, 5º e 10º ciclos, respectivamente. Velocidade de varrimento: 20 mV s^{-1} . $E_{\text{inicial}} = -0,4 \text{ V}$ e $E_{1^{\text{a}} \text{ inversão}} = 0,9 \text{ V}$

Em todos os casos a electropolimerização da anilina é evidenciada desde o primeiro ciclo. O crescimento do filme, que se inicia efectivamente a valores de potencial próximo dos 0,7 V, é acompanhado nos varrimentos cíclicos seguintes do desenvolvimento de novos picos e do aumento das correntes respectivas, com o aumento do número de ciclos. Estas observações evidenciam a formação do filme de PANI, dado que estão de acordo com o que foi referido na secção 2.2.2.2.3, a propósito da electropolimerização potenciodinâmica da anilina e com o que foi observado, em vários trabalhos anteriores^{23,26}. Outra evidência da obtenção do filme foi a sua deposição sobre o contra-eléctrodo o qual ficou verde-claro.

4.3.2 - Síntese electroquímica da polianilina autodopada sobre o MPS

A autodopagem da polianilina é uma forma de estendermos a gama de pH^{14,19,27,28}, limitada a valores inferiores a 4 para a sua forma não dopada. Optou-se por dopar a mesma com grupos sulfónicos, recorrendo-se para a obtenção dos mesmos ao ácido 2-aminobenzenosulfónico (ácido ortoanílico), figura 4.15, através da electropolimerização do mesmo em conjunto com a anilina, que origina o ilustrado na figura 4.17, na verdade um derivado sulfonado da PANI. A figura 4.16 mostra-nos o comportamento voltamétrico obtido na electrocopolimerização da anilina com o ácido referido na razão molar 1:1.

De acordo com a literatura, este método é o modo mais versátil de obter SPANI, atingindo-se um grau de sulfonação superior a 50%²³. A solução em estudo é composta pelos 2 tipos de monómero (anilina e ácido ortoanílico) com concentrações iguais a 0,05 M, em sulfato de sódio 1M a pH 1.

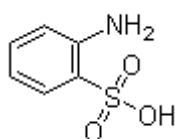


Figura 4.15. Fórmula de estrutura do ácido ortoanílico.

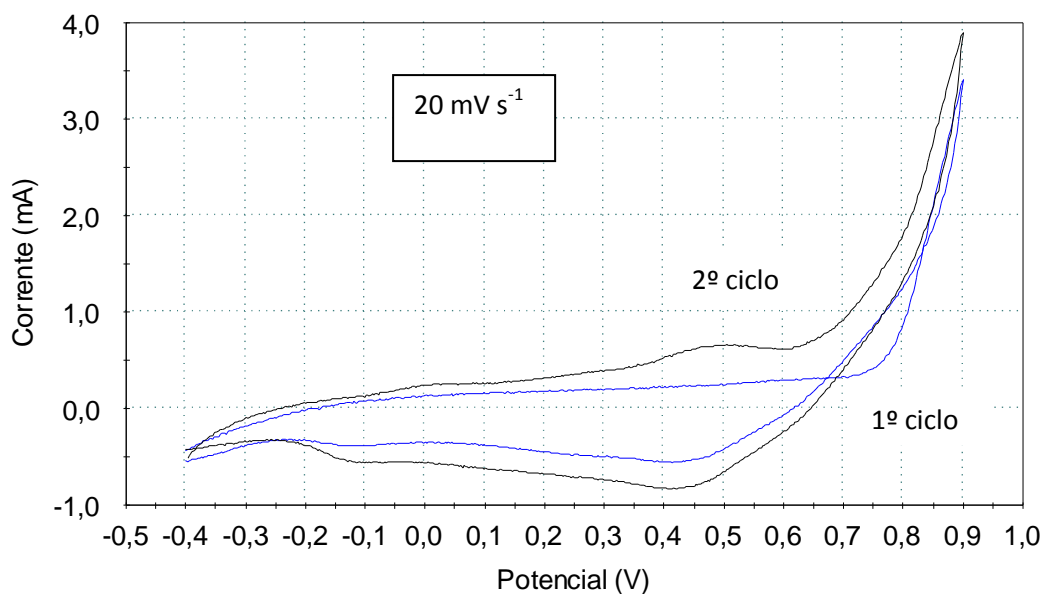


Figura 4.16. Obtenção de filme de SPANI sobre C/MPS, recorrendo a 2 ciclos voltamétricos. $E_{\text{inicial}} = -0,4 \text{ V}$ e $E_{1^{\text{a}} \text{ inversão}} = 0,9 \text{ V}$; velocidade de varrimento, $v = 20 \text{ mV/s}$.

A figura 4.16 evidencia o crescimento do polímero autodopado iniciando aos 0,75 V, observando-se posteriormente 2 pares de picos redox correspondente à SPANI²³, cuja fórmula de estrutura se encontra representada na figura 4.17.

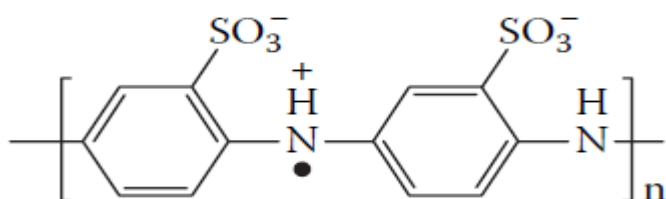


Figura 4.17. Fórmula de estrutura da polianilina autodopada. (Adaptado da Ref. 2).

4.3.3 - Síntese electroquímica da polianilina autodopada sobre a polianilina

Neste trabalho obteve-se por via potenciodinâmica um filme de SPANI sobre um eléctrodo modificado, C/MPS/PANI, figura 4.18. No primeiro ciclo observa-se em primeiro lugar a resposta do filme de PANI pré-existente. Só no segundo ciclo é que a resposta relativa ao crescimento da SPANI é visível, apesar do crescimento do polímero quase desaparecer, confirmando-se assim a deposição da SPANI sobre o eléctrodo modificado C/MPS/PANI.

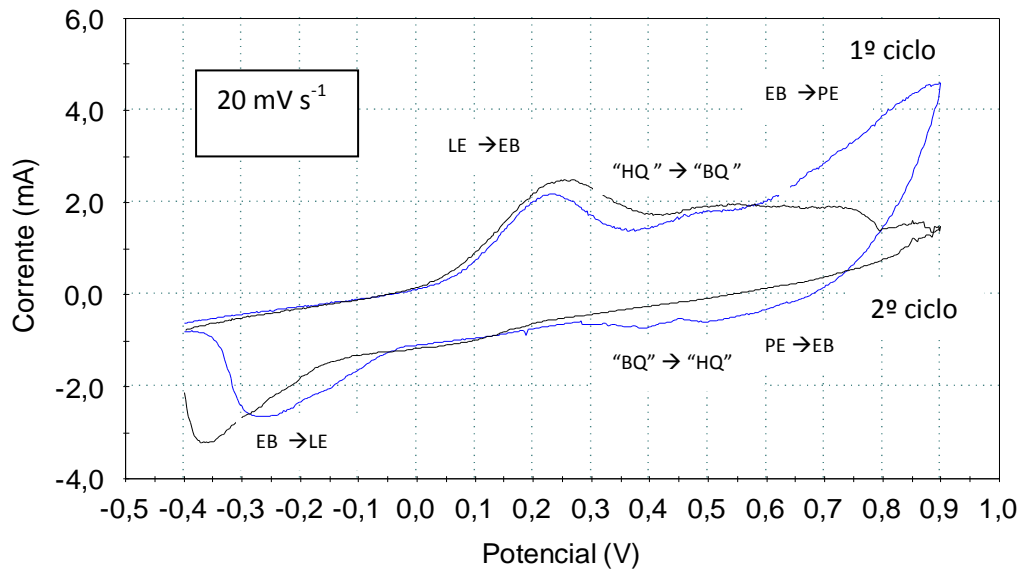


Figura 4.18. Obtenção de um filme de SPANI sobre C/MPS/PANI, utilizando 2 ciclos sobre um filme de PANI obtido utilizando 2 ciclos voltamétricos.

$E_{\text{inicial}} = -0,4 \text{ V}$ e $E_{1^{\text{a}} \text{ inversão}} = 0,9 \text{ V}$; velocidade de varrimento, $v = 20 \text{ mV/s}^{-1}$

4.4 - Comportamento voltamétrico dos eléctrodos modificados de polímero condutor electrodepositados sobre C/MPS

Após a obtenção dos vários filmes poliméricos, estudou-se o seu comportamento electroquímico numa solução semelhante à utilizada na sua preparação, na ausência de monómero, contendo unicamente o electrólito suporte, sulfato de sódio sendo o pH mantido a 1.

Na figura 4.19, apresentam-se, respectivamente, os voltamogramas cíclicos dos eléctrodos modificados C/MPS/PANI, C/MPS/SPANI e C/MPS/PANI/SPANI. Em todos os casos, como era esperado, observam-se os picos redox característicos que evidenciam a presença dos respectivos filmes poliméricos.

Verificou-se ainda, que o pH é de extrema relevância na manutenção do comportamento redox evidenciado. Para valores de pH inferiores a 1 ou superiores a 1,58, não se observaram os picos redox, o 1º caso justifica-se pela protonação da SAM, o 2º caso, filme de PANI está de acordo com a reconhecida perda de electroactividade deste polímero, a valores de pH menos ácidos²⁷.

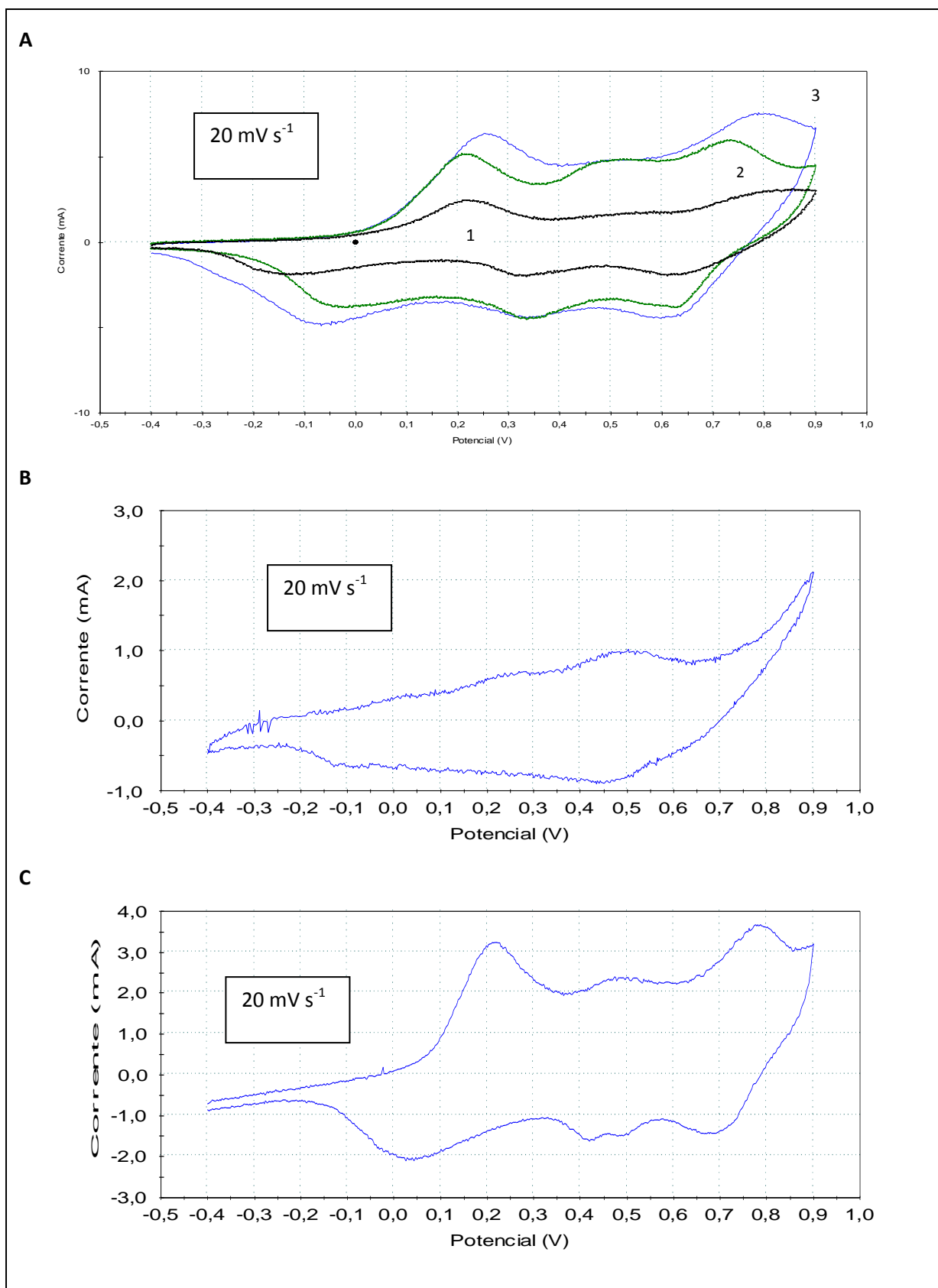


Figura 4.19. Voltametria dos eléctrodos modificados: A) C/MPS/PANI com diferentes espessuras de filme de PANI, obtida com 2 (1), 5 (2) e 10 (3) ciclos, respectivamente; B) C/MPS/PANI obtida a 2 ciclos; C) C/MPS/PANI/SPANI obtida a 2 ciclos.

A sobreposição do comportamento voltamétrico dos três eléctrodos referidos na figura anterior encontra-se representada na figura 4.20.

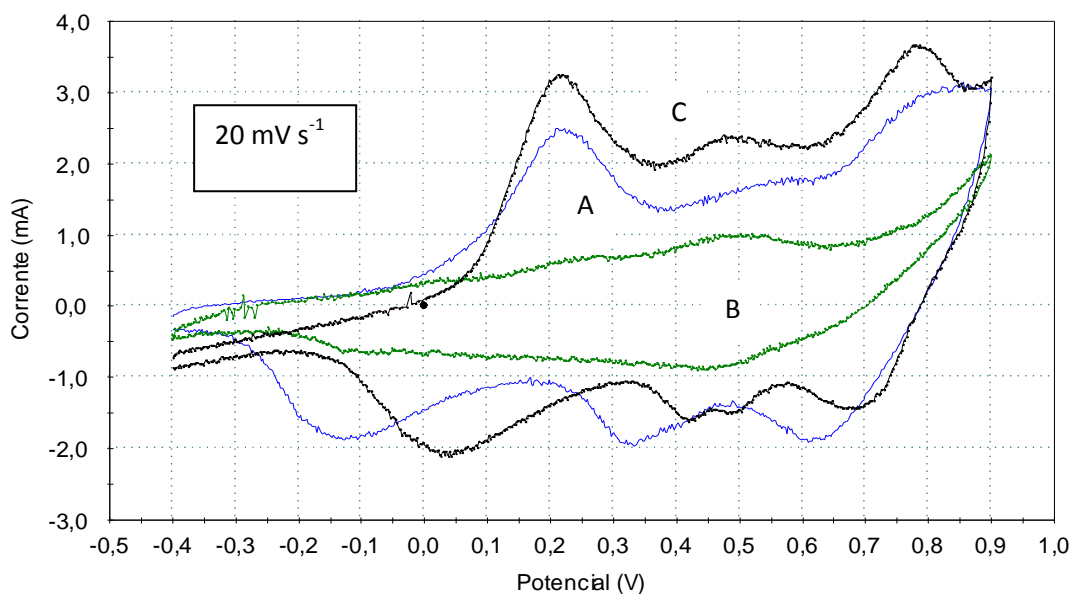


Figura 4.20. Comparação do comportamento voltamétrico dos eléctrodos modificados A) C/MPS/PANI; B) C/MPS/SPANI; C) C/MPS/PANI/SPANI.

Por observação da figura referida são notórias as diferenças relativamente às alturas dos picos redox, e respectivos valores de corrente, bem como a posição dos picos catódicos de todos os eléctrodos. São ainda constatados os equilíbrios dos pares redox referidos na literatura para os diferentes filmes poliméricos incorporados nos eléctrodos modificados:

- PANI (A), os equilíbrios dos pares redox LE/EB (0,17 V/0,14V) e EB/PE (0,76V/0,69V)^{1,26,29,30}. Os pares de picos observados na região intermédia são atribuídos aos anéis quinónicos da estrutura da PANI e representam a interconversão electroquímica entre a benzoquinona (BQ), figura 4.21, e a hidroquinona (HQ)^{1,29,30} figura 4.22. Com o aumento do número de ciclos, as correntes dos picos de oxidação e redução, correspondentes aos equilíbrios anteriores, aumentam devido à acumulação de material electroactivo, durante o crescimento do filme.

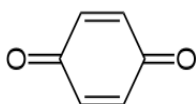


Figura 4.21. benzoquinona

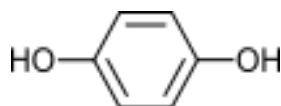


Figura 4.22. hidroquinona

- SPANI (B), os equilíbrios dos pares redox LE-EB (-0,15/0V) e EB-PE (0,5/0,45)¹⁰.

Na tabela seguinte comparam-se os valores dos potenciais dos equilíbrios redox referidos anteriormente, com os valores da literatura.

Atribuição de picos	PANI		SPANI	
	Neste trabalho	Literatura ³¹	Neste trabalho	Literatura ¹⁰
LE/EB	0,17/0,6	0,17/0,14	0,48/0,43	-0,15/0
EB/LE	0,75/0,6	0,76/0,69	0/-0,15	0,5/0,45 V

Tabela 4.2. Valores dos potenciais redox para a PANI e SPANI:

Para se perceber melhor o comportamento destes eléctrodos, estudou-se também o efeito da velocidade de varrimento da polarização voltamétrica. Na figura 4.23 apresenta-se o comportamento dos eléctrodos modificados C/MPS/PANI, C/MPS/SPANI e C/MPS/PANI/SPANI em função da velocidade de varrimento.

No caso do eléctrodo modificado C/MPS/PANI, Fig.4.23 A, pode observar-se que o potencial dos picos anódicos e catódicos, relativos a cada um dos três pares de picos redox, varia com a velocidade de varrimento e que a velocidades muito elevadas tornam-se praticamente indistinguíveis uns dos outros. Além disso, verifica-se que a intensidade de corrente dos picos aumenta também. Por exemplo, a altura do primeiro pico de oxidação, corresponde ao equilíbrio LE/EB, varia directamente com a raiz quadrada da velocidade de varrimento, Fig 4.24 A, sugerindo neste caso um controlo por difusão.

Para cada par de picos, associado a cada um dos equilíbrios redox da PANI (como por exemplo, LE/EB), a variação do potencial dos picos observada traduz-se num afastamento entre os mesmos, o que por sua vez sugere um aumento da irreversibilidade electroquímica dos respectivos processos. Nestas condições em que a taxa de variação do potencial é mais elevada, este efeito pode dever-se aos fenómenos com uma cinética mais lenta³² (sejam a transferência electrónica, o transporte de massa ou a reorganização de carga eléctrica no material polimérico) que impedem o restabelecimento rápido das condições de equilíbrio na interface polarizada, obrigando ao aumento do sobrepotencial¹⁷ dos respectivos processos redox. No caso da PANI, um passo que é considerado determinante da velocidade da reacção é a formação anódica do radical catiónico da anilina, conforme referido no capítulo 2. Naturalmente que a formação das outras formas radicalares da PANI, ou a redução das mesmas, são processos que podem ser também afectados, dado que os vários equilíbrios redox se relacionam entre si (ver fig. 2.9). O facto dos vários picos de oxidação adjacentes (ou de redução) deixarem de ser notados, em regiões bem delimitadas de potencial, pode ser

apenas um efeito de sobreposição dos mesmos, quando o seu potencial varia (os picos anódicos no sentido mais positivo e os picos catódicos no sentido mais negativo). Para além da contribuição da corrente faradaica para o perfil do voltamograma, obtido a velocidades mais elevadas, outra contribuição importante que não deve ser desprezada é a contribuição da corrente capacitiva. Esta, como se sabe também é proporcional à velocidade de varrimento.

Sobre a contribuição da corrente faradaica e/ou capacitiva para a corrente total observada, a bibliografia apresenta controvérsia, uma vez que por um lado se defende que a corrente total observada é apenas faradaica e por outro faradaica e capacitiva²⁴. Para que a controvérsia seja ultrapassada será necessário recorrer a técnicas experimentais complementares às utilizadas até à data²⁴. No entanto, um indício de que a contribuição capacitiva não é efectivamente desprezável a velocidades mais elevadas é sugerido por um outro aspecto que se observa nos voltamogramas. Nestes pode observar-se que o seu perfil na região mais anódica assume um declive muito elevado, característico de alguns sistemas em que o carregamento da dupla camada eléctrica, embora incompleto, pode ser mais rápido que as transições faradaicas³³. O carregamento incompleto da dupla camada, é sugerido pelo facto da corrente não atingir um estado estacionário. No caso da interface polarizada PANI/solução, este fenómeno de carregamento a potenciais mais elevados pode estar relacionado com as limitações de velocidade¹⁹ no transporte e incorporação de iões dopantes (os aniões sulfato) na estrutura oxidada do polímero. Para os picos catódicos correspondentes, os desvios de potencial observados a velocidades maiores também traduzem algumas limitações dos fenómenos envolvidos. Nomeadamente, a incorporação de iões H^+ (da solução com pH 1), nas formas mais reduzidas da PANI a potenciais mais negativos, que contudo parece não ter tão grande influência como a incorporação dos iões sulfato. Outros fenómenos ligados ao relaxamento mais lento da estrutura electrónica do polímero, também podem contribuir para o aumento de sobrepotencial dos processos de redução. Recorde-se que a valores de potencial mais elevados ocorre a transição de uma forma condutora da PANI, a EB, para uma forma fracamente condutora a LE, que limita a condução e rearranjo electrónico no filme e em consequência, a velocidade do processo faradaico.

No caso dos eléctrodos modificados C/MPS/SPANI (Fig. 4.23 B) e C/MPS/PANI,SPANI, (Fig.4.23 C), além de se observar o aumento da linha de base dos voltamogramas (tal como no caso anterior e que está relacionado com o aumento da corrente capacitiva a velocidades mais elevadas), observa-se que os picos correspondentes aos processos anódicos e catódicos continuam a afastar-se um do outro e a destacar-se no perfil voltamétrico. O afastamento dos picos, conforme já foi referido a propósito do eléctrodo C/MPS/PANI, está de acordo com o que se observa com muitos sistemas deste tipo^{19,28,34}, e que traduz as limitações cinéticas de várias etapas envolvidas. Além disso, nestes dois casos observou-se que a altura dos segundo e primeiro picos de oxidação dos eléctrodos modificados C/MPS/SPANI e C/MPS/PANI/SPANI, respectivamente, aumenta directamente com a raiz quadrada da velocidade de varrimento, Figuras 4.24 B e 4.24 C, sugerindo em ambos os casos que estes processos são controlados por difusão.

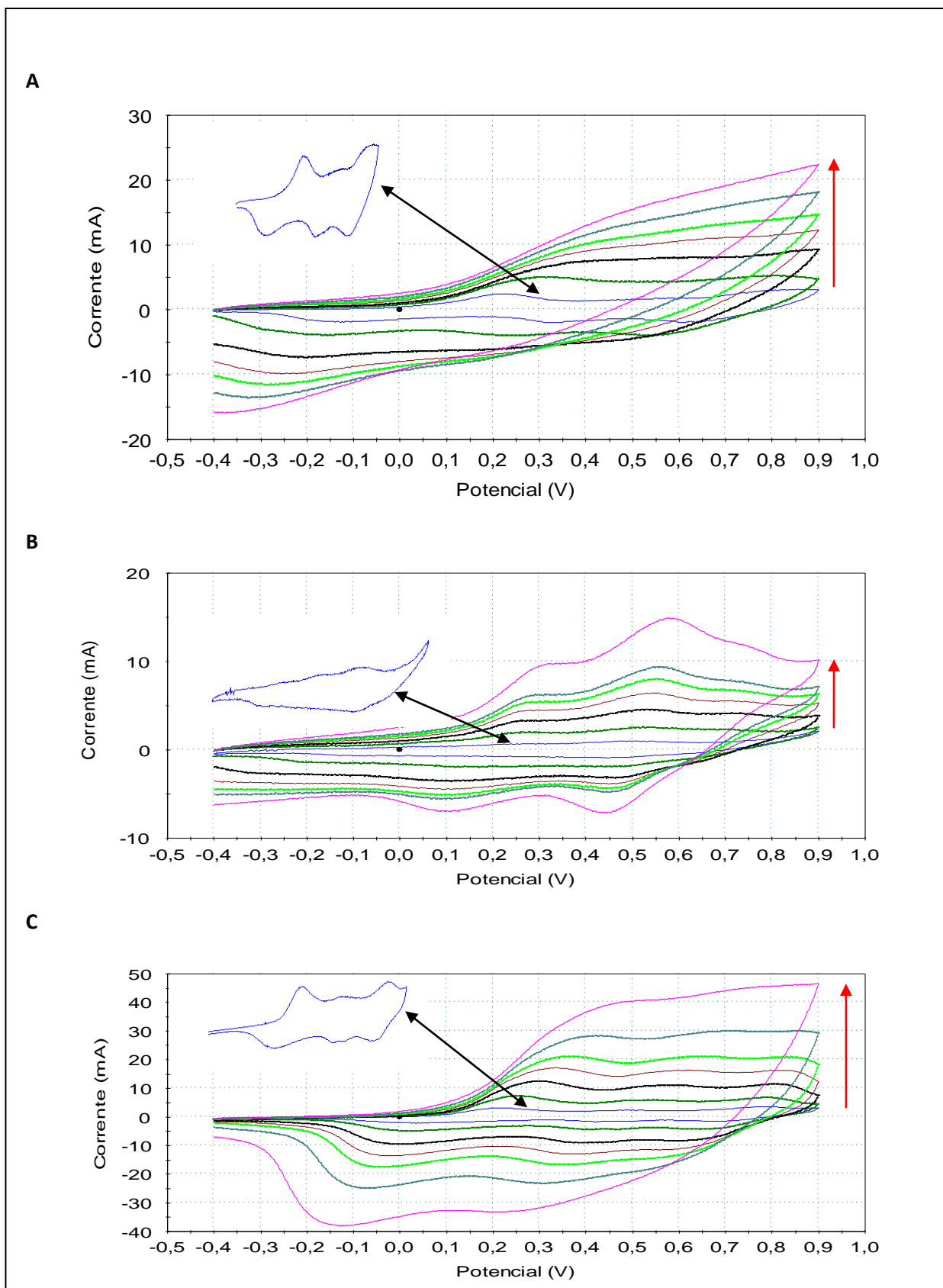


Figura 4.23. Comportamento voltamétrico dos eléctrodos modificados A) C/MPS/PANI; B) C/MPS/SPANI; C) C/MPS/PANI/SPANI em solução de Na_2SO_4 1M A pH 1. Foram utilizados os valores de velocidades de varrimento: 20, 50, 100, 150, 200, 300 e 500 mV/s. PANI e SPANI obtidas utilizando 2 ciclos.

De referir ainda que a distorção observada a velocidades mais elevadas, nas regiões mais anódicas dos voltamogramas dos filmes de PANI, neste caso não são observáveis nos voltamogramas de SPANI. Este facto pode ser devido à natureza destes filmes, que já incorpora como espécie dopante o grupo sulfónico, que compensam a carga eléctrica quando o potencial varia no sentido positivo. Quando o potencial varia no sentido negativo, a incorporação de catiões relativamente pequenos e com mobilidade eléctrica elevada, como os iões H^+ (da solução com pH 1) não é um processo muito condicionado, quando a velocidade aumenta.

A figura 4.24 mostra-nos a variação das correntes de pico anódicas (1º pico para a PANI e PANI/SPANI e 2ª pico para a SPANI) com a raiz quadrada da velocidade de varrimento, para os eléctrodos modificados referidos na figura 4.23 com o objectivo de verificarmos se a transferência de carga eléctrica é ou não controlada por difusão.

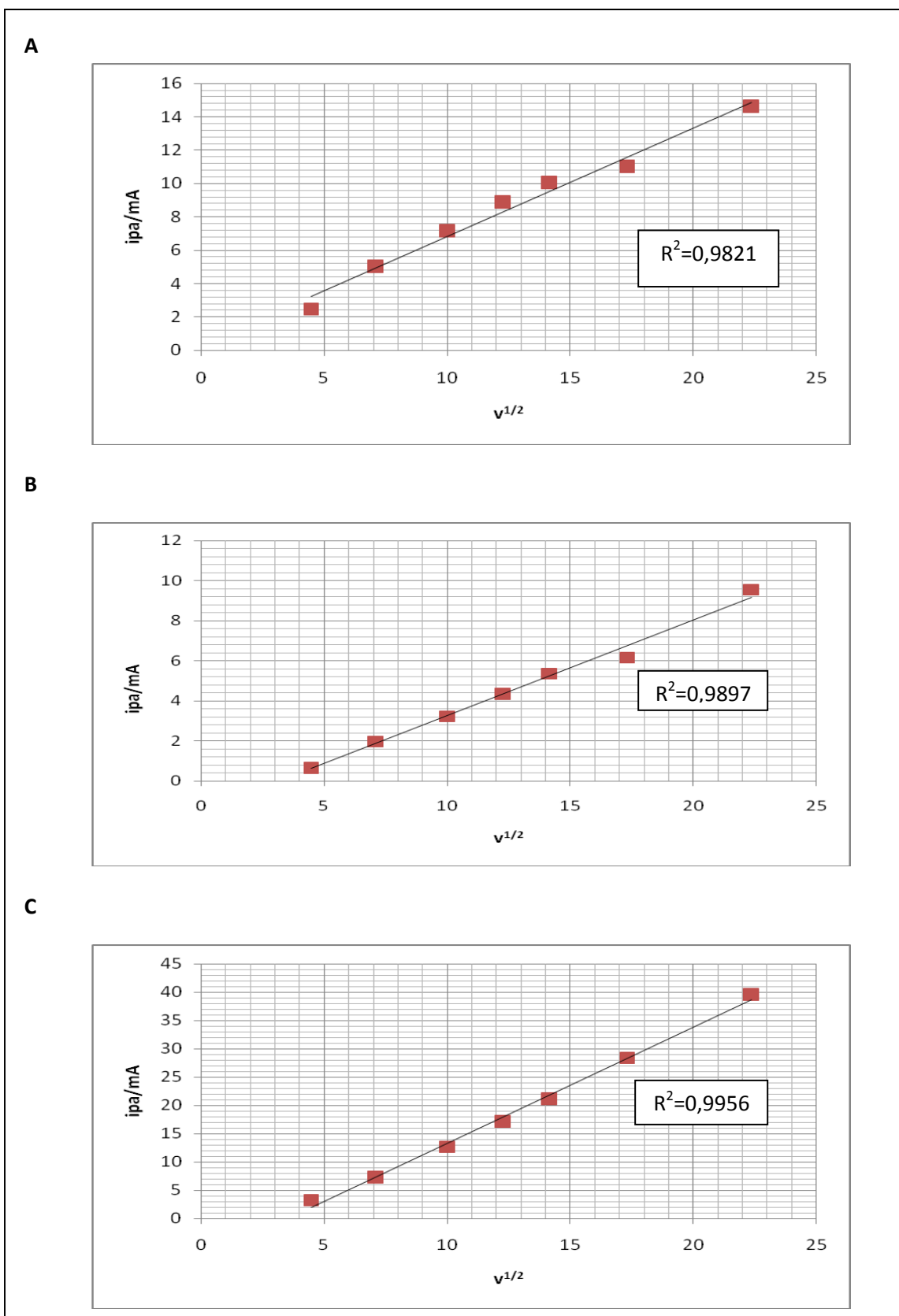


Figura 4.24. Correntes de pico anódicas versus raiz quadrada da velocidade de varrimento : A) C/MPS/PANI, B) C/MPS/SPANI, C) C/MPS/PANI/SPANI. As representações referem-se ao primeiro pico de oxidação para os eléctrodos correspondentes às figuras A e C e ao segundo pico de oxidação para o eléctrodo ao qual corresponde a figura B.

4.4.1 - Efeito de memória

O relaxamento lento dos polímeros condutores intrigou os electroquímicos desde os primeiros trabalhos neste campo onde é sabido que os valores de carga eléctrica e a corrente de pico que se obtêm no primeiro varrimento anódico são em regra sempre superiores, aos obtidos nos varrimentos consecutivos multicíclicos⁴⁰. Provavelmente o comportamento referido deve-se a material oxidado residual existente, antes do 1º ciclo. Verificou-se este comportamento com os eléctrodos modificados utilizados neste trabalho, (Fig. 4.14), uma vez que a diferença entre a corrente de pico anódica entre o 1º e o 2º ciclo é superior à diferença dos varrimentos multicíclicos consecutivos.

Para os 2 varrimentos cíclicos consecutivos, figura 4.25, estes eléctrodos modificados não apresentam efeito de memória considerável.

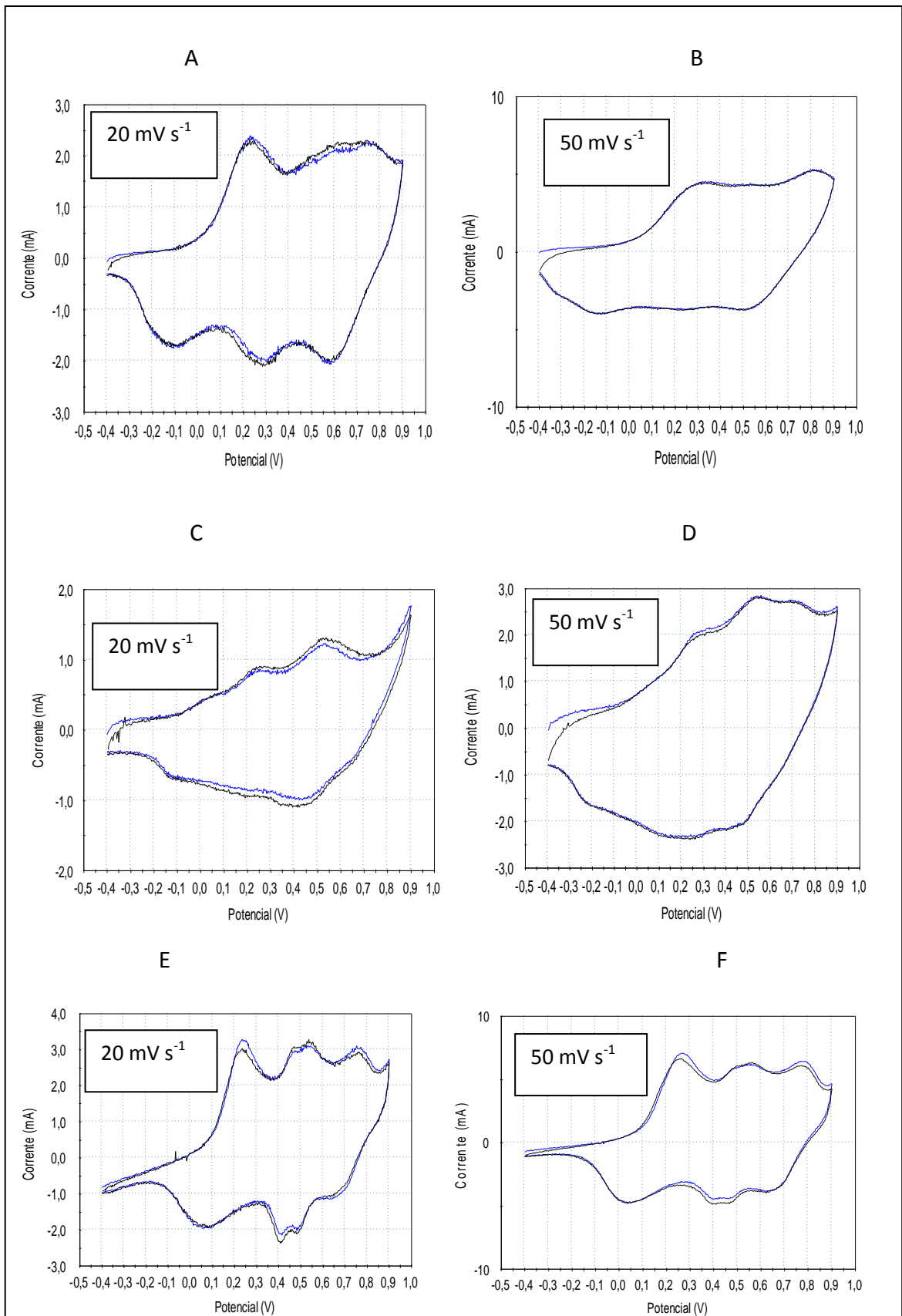


Figura 4.25. 2 ciclos voltamétricos consecutivos numa solução de Na_2SO_4 1M a pH 1 utilizando um eléctrodo modificado: C/MPS/PANI (A e B), C/MPS/SPANI (C e D), C/MPS/PANI/SPANI (E e F). PANI e SPANI obtidas utilizando 2 ciclos.

4.4.2 - Reprodutibilidade

A reprodutibilidade dos eléctrodos modificados C/MPS/PANI, C/MPS/SPANI e C/MPS/PANI/SPANI foi testada em solução aquosa de Na_2SO_4 1M a pH 1. Para efeitos comparativos efectuaram-se uma série de ensaios voltamétricos idênticos com os vários eléctrodos modificados, em que se registou o primeiro voltamograma, depois a seguir realizaram-se uma série de testes electroquímicos que foram concluídos com uma última medição nas mesmas condições experimentais da inicial. Por observação da figura 4.26 verificámos que os eléctrodos que incorporam a SPANI parecem dar uma resposta mais reprodutível do que os que possuem apenas PANI não autodopada. Os eléctrodos com SPANI apresentam uma diminuição dos valores de corrente, mas mantêm a posição dos picos redox ao contrário do que acontece com a PANI, que além de sofrer diminuição nos valores de corrente, manifesta alterações no seu comportamento redox. Provavelmente a dificuldade na transferência dos iões dopantes da solução para o interior do polímero explica este comportamento na PANI, não acontecendo o mesmo na SPANI por já se encontrarem incorporados na mesma.

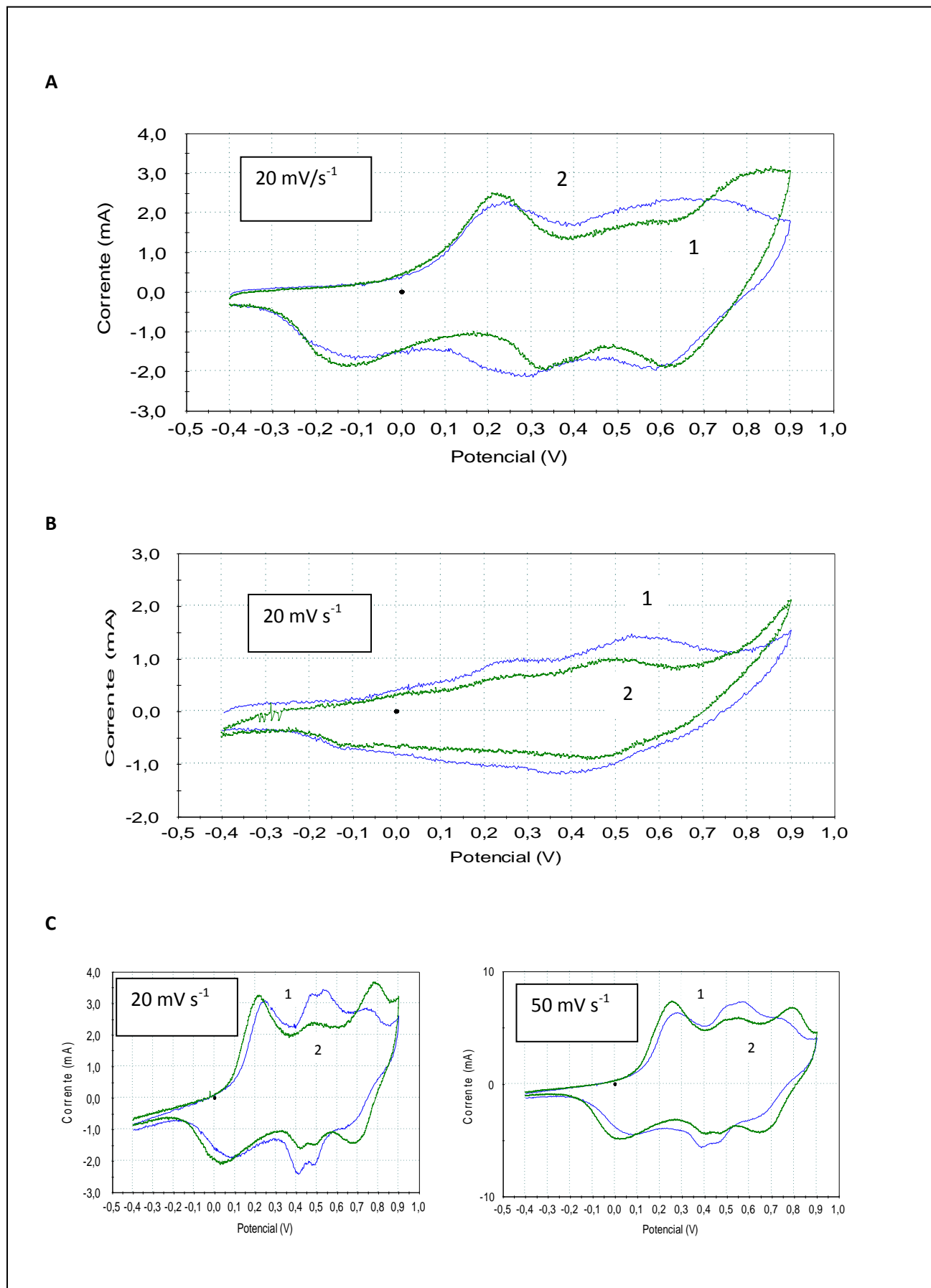


Figura 4.26. Comparação do comportamento electroquímico dos eléctrodos modificados antes (1) e depois (2) de um conjunto de testes voltamétricos. A) C/MPS/PANI; B) C/MPS/SPANI; C) C/MPS/PANI/SPANI em solução de Na_2SO_4 1 M a pH 1.

4.4.3 - Estabilidade dos eléctrodos C/MPS/PANI e C/MPS/SPANI

Com o objectivo de verificarmos a estabilidade dos eléctrodos modificados construídos por C/MPS/PANI e C/MPS/SPANI e à semelhança do efectuado anteriormente para o eléctrodo modificado C/MPS, os eléctrodos referidos foram testados periodicamente em solução aquosa de Na_2SO_4 1M a pH 1 por recurso à voltametria cíclica, figura 4.2.7. Semanalmente, durante a primeira fase (4 semanas) e quinzenalmente numa fase posterior (3 semanas), perfazendo um total de 7 semanas. Ilustram-se os resultados obtidos na figura seguinte.

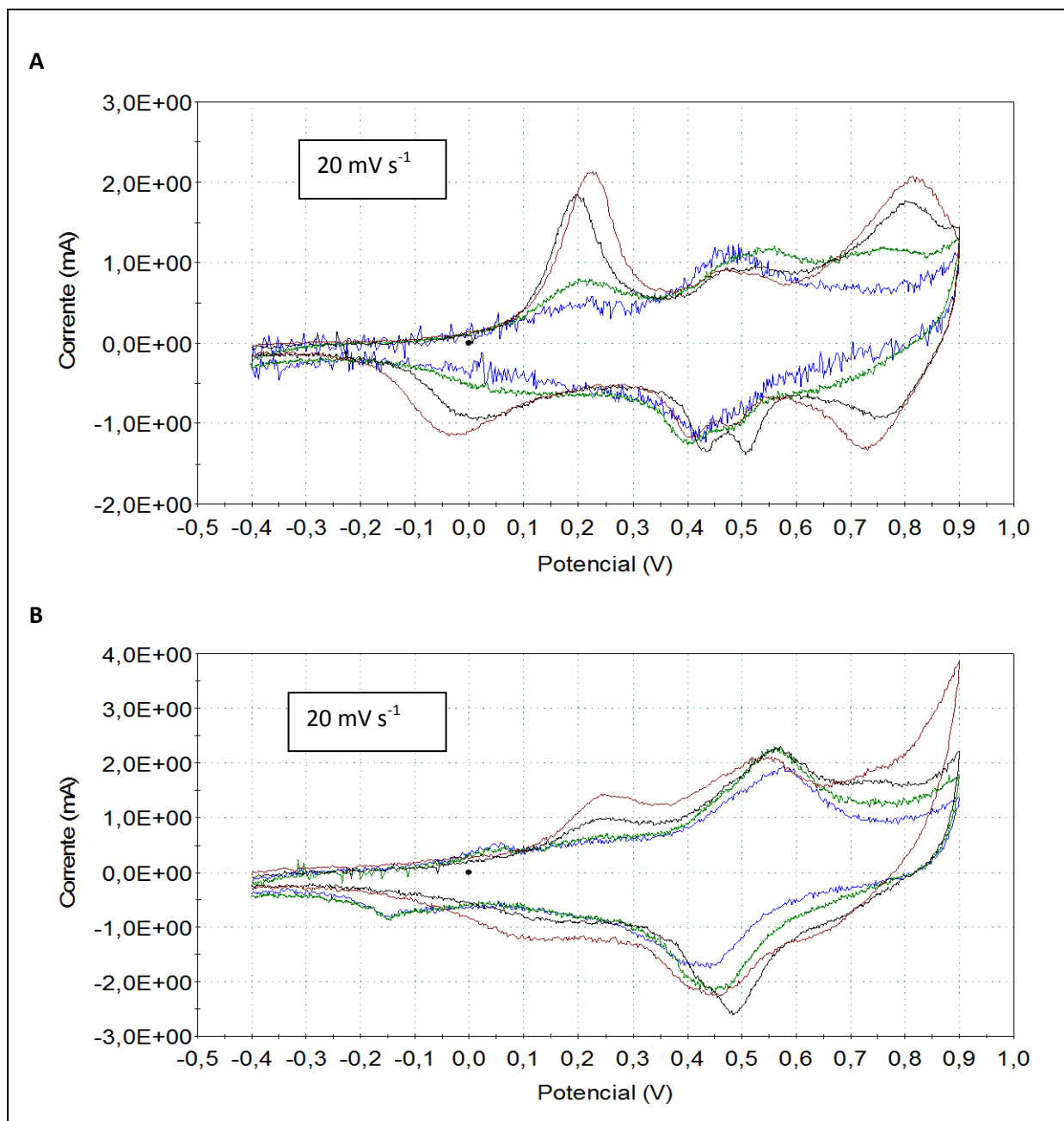


Figura 4.27. Comportamento electroquímico dos eléctrodos modificado, C/MPS/PANI (A) e C/MPS/SPANI (B) em solução aquosa de Na_2SO_4 1 M a pH 1. ___ semana 0; __ semana 1; ___ semana 3; __ semana 7.

A figura 4.27 mostra que ambos os eléctrodos C/MPS/PANI e C/MPS/SPANI, apresentam alteração notável no respectivo comportamento electroquímico com o decorrer do tempo. Os eléctrodos em questão e no período considerado, estiveram expostos ao ar sem qualquer tratamento adicional.

No eléctrodo C/MPS/PANI nota-se a ausência/diminuição progressiva dos picos redox relativos às conversões LE-EB e EB-PE, respectivamente permanecendo os picos atribuídos aos defeitos estruturais da mesma, comprovando a sua degradação.

É de realçar que o polímero parece incrementar a estabilidade da SAM formada³⁶, uma vez que por comparação da estabilidade destes eléctrodos, com o eléctrodo modificado C/MPS, estes apresentam maior estabilidade e será estabilidade conferida pela SAM formada.

4.5 - Detecção do Ácido Ascórbico

4.5.1 - Introdução

Dos quatros isómeros³⁷ do AA, o L-ácido ascórbico ou vitamina C, figura 4.28, é o isómero de importância crucial por desempenhar um número considerável de funções metabólicas nos organismos vivos animais e plantas³⁸⁻⁴¹. Desde indicador do stress oxidativo⁴² do metabolismo humano a sensor ambiental⁴³ e possuidor de uma actividade redox³⁷ de grande interesse químico, a sua quantificação porém não tem sido fácil⁴¹. O elevado potencial requerido para a sua oxidação³⁸, levando à formação de subprodutos, aquando da utilização de eléctrodos convencionais, potenciou a procura de vias alternativas para a sua determinação. Nesse sentido os eléctrodos modificados³⁸ são uma via de alcançar satisfatoriamente esse propósito, enquadrando-se nesta via um dos objectivos deste trabalho.

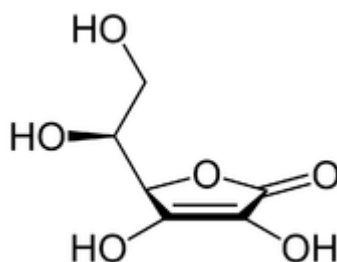


Figura 4.28. Fórmula de estrutura do L-ácido ascórbico.

4.5.2 - Determinação experimental

A detecção voltamétrica do AA foi efectuada com os eléctrodos modificados C/MPS/PANI, C/MPS/SPANI e C/MPS assim como com o seu substrato, o carbono. Na figura 4.29 apresentam-se os resultados obtidos com o eléctrodo de carbono não-modificado, em soluções de Na₂SO₄ 1M a pH 1 e com diferentes concentrações de ácido ascórbico, 1, 10 e 50 mM. Foi utilizado o mesmo eléctrodo de carbono para todas as medições apresentadas na figura.

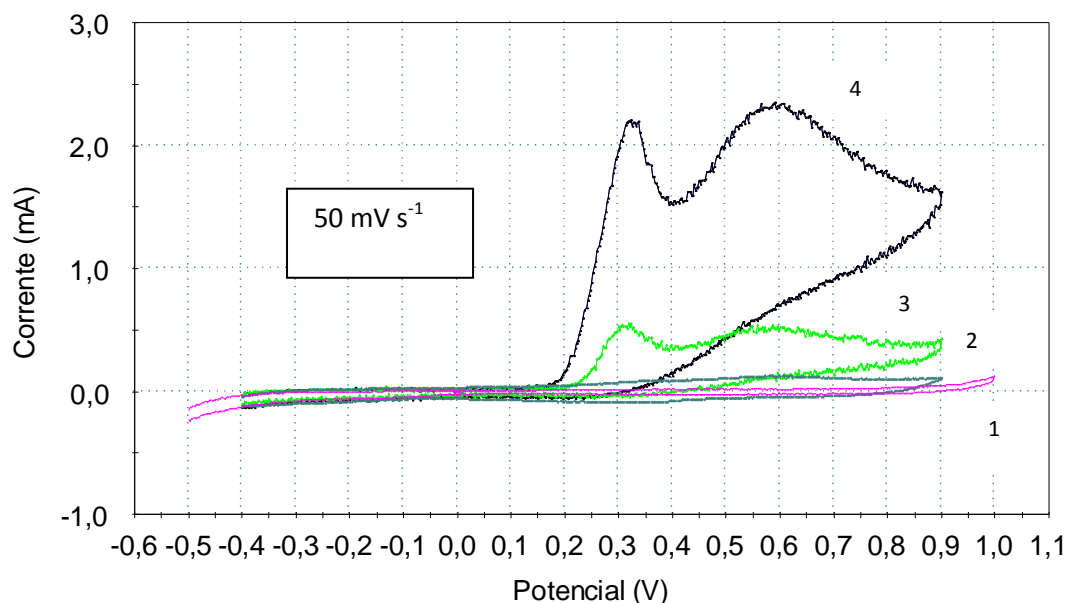


Figura 4.29. Voltametria cíclica do AA em eléctrodo de carbono: 1-Solução de electrólito suporte (sem AA;)2- AA 1mM; 3 - AA 10 mM; 4 - AA 50 mM.

Com base neste estudo verificou-se que a detecção voltamétrica do ácido ascórbico podia ser realizada para valores de concentração iguais ou superior a 10 mM, observando-se um aumento das correntes de pico com o aumento da sua concentração, devido ao aumento da sua actividade catalítica^{39,44}. São observadas correntes anódicas devido à oxidação do AA não sendo contudo observado picos catódicos, indicando a presença de um sistema de transferência de carga heterogéneo irreversível⁴⁴.

O primeiro pico de oxidação presente nos voltamogramas, $E_{pa} \sim 300$ mV refere-se à oxidação do ácido AA, contudo o segundo pico só se encontra referenciado³⁷ para soluções que envolvam outros compostos como seja o ácido úrico. Uma vez que não foi adicionado ao sistema um composto adicional, a segunda oxidação cujo pico respectivo é mais largo pode corresponder à formação de vários produtos de oxidação. Concretamente, complexos quelatos desprotonados, que ocorrem a baixos valores de pH derivados da reacção do ião ascorbato, A^{2-} (base conjugada do ácido ascórbico- H_2A) com o Na^+ presente em solução, à semelhança do que acontece para alguns metais de transição e sobre os quais não existem muitos estudos³⁷.

À semelhança do efectuado com o eléctrodo de carbono, realizaram-se uma série de medições com um eléctrodo de C/MPS. Com este eléctrodo modificado e com o mesmo electrólito suporte, também é realizada a detecção do AA na concentração 10 mM, figura 4.30. Para valores de concentração de AA mais elevado que 10 mM, verifica-se que a intensidade de corrente do pico aumenta como aumento da concentração de AA, diminuindo drasticamente para concentrações de AA a partir de 50 mM (resultado não mostrado). Provavelmente este fenómeno ocorre devido à saturação do eléctrodo por excesso de carga eléctrica na sua superfície⁴⁰. Foi utilizado o mesmo eléctrodo para as várias medições representadas na figura.

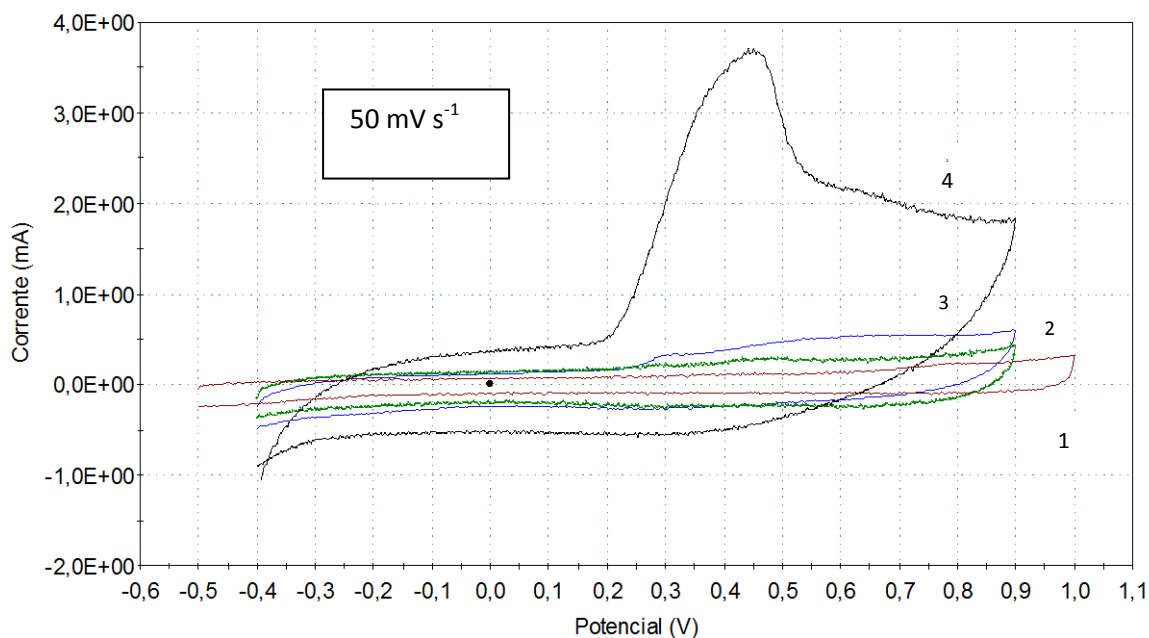


Figura 4.30. Voltametria cíclica do AA obtida com eléctrodo modificado C/MPS em solução de Na_2SO_4 1M a pH 1.

1-Solução de electrólito suporte (sem AA); 2 - AA 1mM; 3 - AA 10mM; 4- 30 mM

A figura seguinte, composta por vários voltamogramas, compara os valores de corrente obtidos com os vários eléctrodos modificados para a mesma concentração de AA.

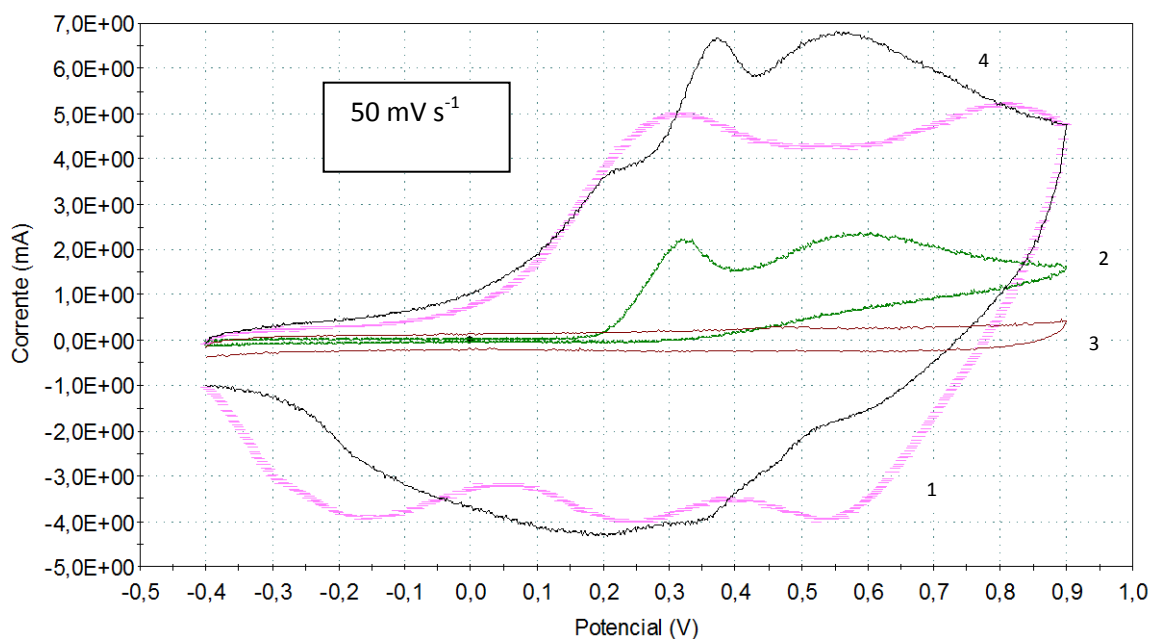


Figura 4.31. Voltametria cíclica com uma solução de AA 50 mM utilizando:

- 1- Eléctrodo modificado C/MPS/PANI em electrólito suporte (sem AA);
- 2 - Eléctrodo de carbono;
- 3 -Eléctrodo modificado C/MPS;
- 4 -Eléctrodo modificado C/MPS/PANI.

Apesar da complexidade dos resultados apresentados na figura, para a mesma concentração de AA, 50 mM, à excepção do eléctrodo modificado C/MPS os restantes eléctrodos detectaram a presença do mesmo. A excepção relativa ao eléctrodo C/MPS justificar-se-á provavelmente devido à saturação do eléctrodo, como referido na secção 4.5.2.

Com o objectivo de se verificar que com o mesmo eléctrodo (quer de C/MPS/PANI quer de C/MPS/SPANI) era possível fazer várias determinações de AA, fizeram-se uma série de experiências, mostradas na figura seguinte.

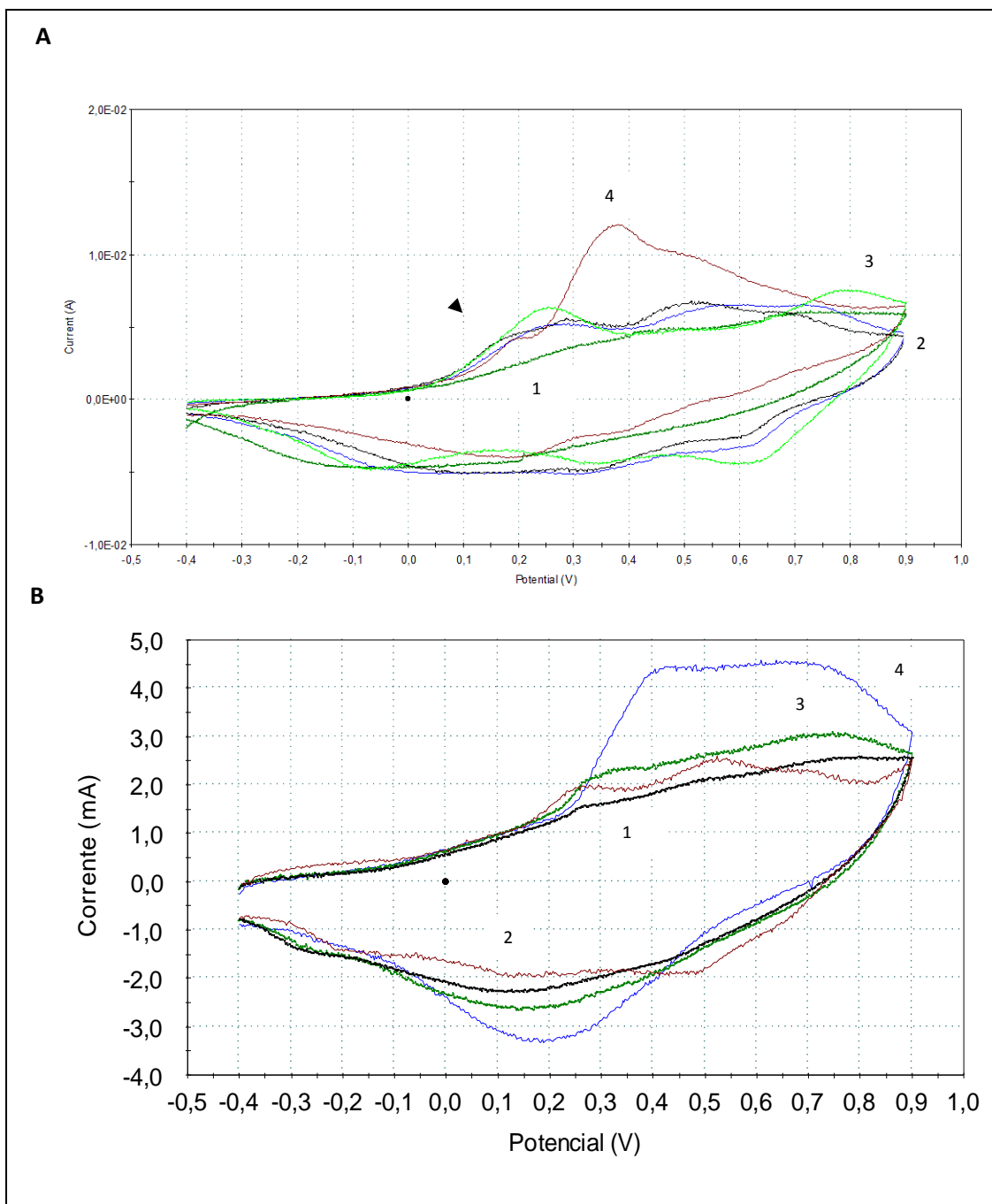


Figura 4.32. Diferentes concentrações de AA medidas com eléctrodo modificado C/MPS/PANI (A) e C/MPS/SPANI (B): 1-solução de electrólito suporte; 2-AA 1mM; 3-AA 10mM; 4-AA 50 mM.

Por observação dos v_c 's obtidos, verificámos que a utilização de um mesmo eléctrodo quer de C/MPS/PANI quer de C/MPS/SPANI para a detecção de várias concentrações de AA não constituiu um método eficaz. Por um lado e para o eléctrodo modificado C/MPS/PANI, o AA só era observado para a maior concentração (50mM), por outro lado e para o eléctrodo modificado C/MPS/SPANI, observámos um aumento dos valores de corrente com o aumento das concentrações de ácido ascórbico mas sem que as correntes fossem bem definidas para as maiores concentrações de AA. Os factos constatados provavelmente poderão atribuir-se à saturação da superfície do eléctrodo.

Na tentativa de obtermos respostas lineares do AA optou-se por construir um eléctrodo para cada medição. Com os eléctrodos recém construídos testou-se a reprodutibilidade da detecção do AA. Foi testada para os eléctrodos modificados C/MPS/PANI, fig. 4.33 A, B e C e C/MPS/SPANI, fig. 4.33 D, E e F, a várias velocidades de varrimento.

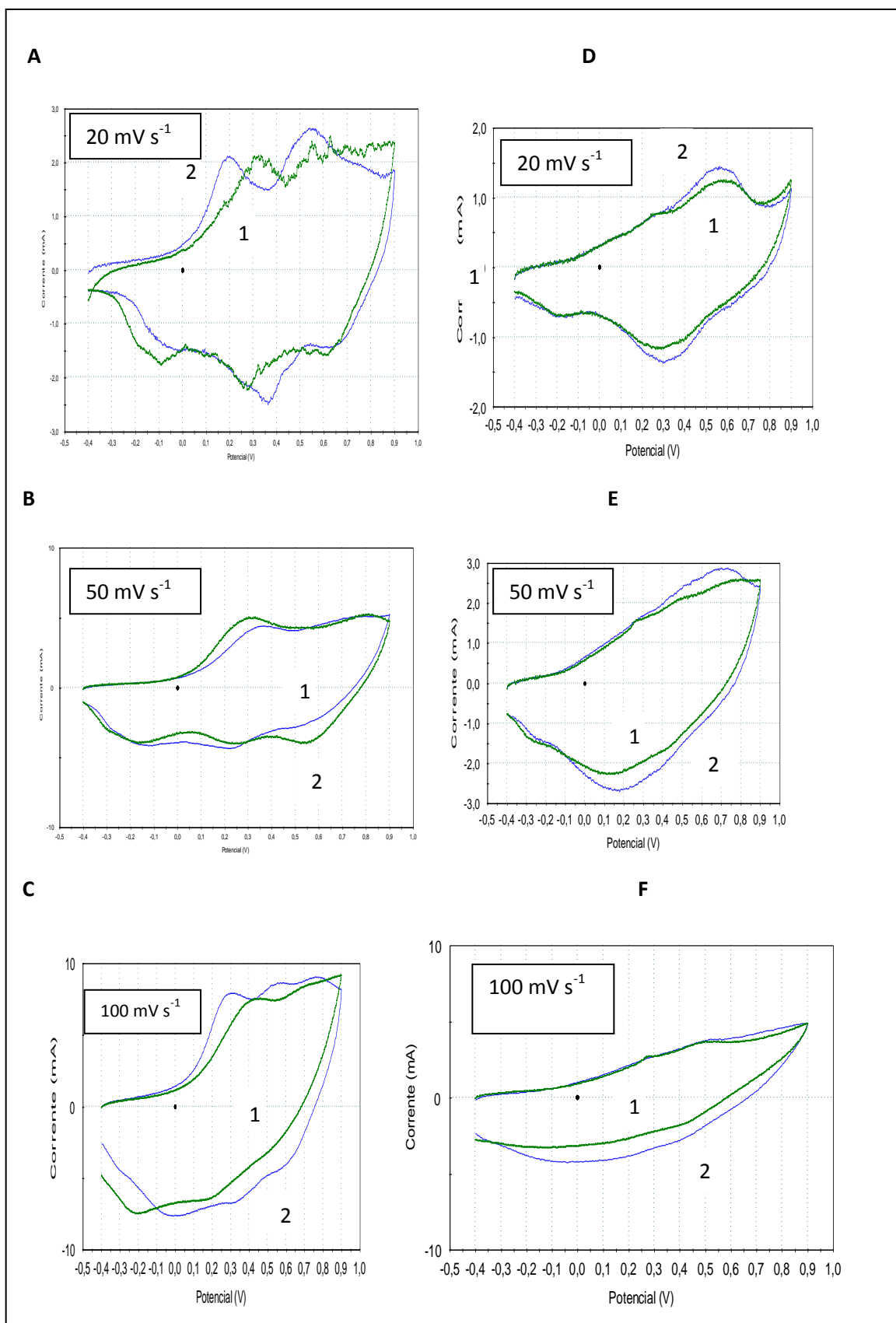


Figura 4.33 Filme de PANI (A,B,C) novo (1) e depois (2) de um conjunto de ensaios com AA utilizando um eléctrodo modificado C/MPS/PANI. Filme de SPANI (D,E,F) novo(1) e depois(2) de um conjunto de ensaios com AA utilizando um eléctrodo modificado C/MPS/SPANI. Solução de Na₂SO₄ 1M a pH 1.

Para o eléctrodo modificado C/MPS/PANI verificou-se que a melhor reprodutibilidade é conseguida à velocidade de 50 mVs^{-1} , havendo alterações nos picos redox para os valores e 20 e 100 mVs^{-1} . No que se refere ao eléctrodo modificado C/MPS/SPANI, este apresenta reprodutibilidade a todas as velocidades utilizadas, acusando apenas alguma diminuição nos valores de corrente. Estes resultados assemelham-se aos obtidos com o mesmo tipo de teste feito com a solução de electrólito suporte em 4.4.2. Por uma questão de reprodutibilidade, optou-se por testar as diferentes concentrações de AA com um eléctrodo modificado quer de C/MPS/PANI quer de C/MPS/SPANI para cada medição. Os referidos eléctrodos foram utilizados logo após terem sido acabados de fazer, sem terem sido usados em qualquer medição prévia de AA. Esta decisão foi tomada com base nos resultados das figuras anteriores.

Em conformidade, conseqüentemente, decidiu-se preparar um eléctrodo C/MPS/PANI, para cada ensaio de determinação de AA. No estudo que se segue foram preparados vários eléctrodos de C/MPS/PANI, sendo que cada um foi utilizado para detectar AA, numa dada solução de teste. Nestas soluções, incluiu-se para além de soluções de AA de concentração conhecida, uma solução aquosa 25 mM em AA contendo Na_2SO_4 1M a pH 1. A concentração de AA referida, 25 mM derivou, de uma amostra comercial, um preparado farmacêutico conhecido e comercializado como Cebion®. Nas figuras 4.34 e 4.35 apresentam-se os resultados deste estudo.

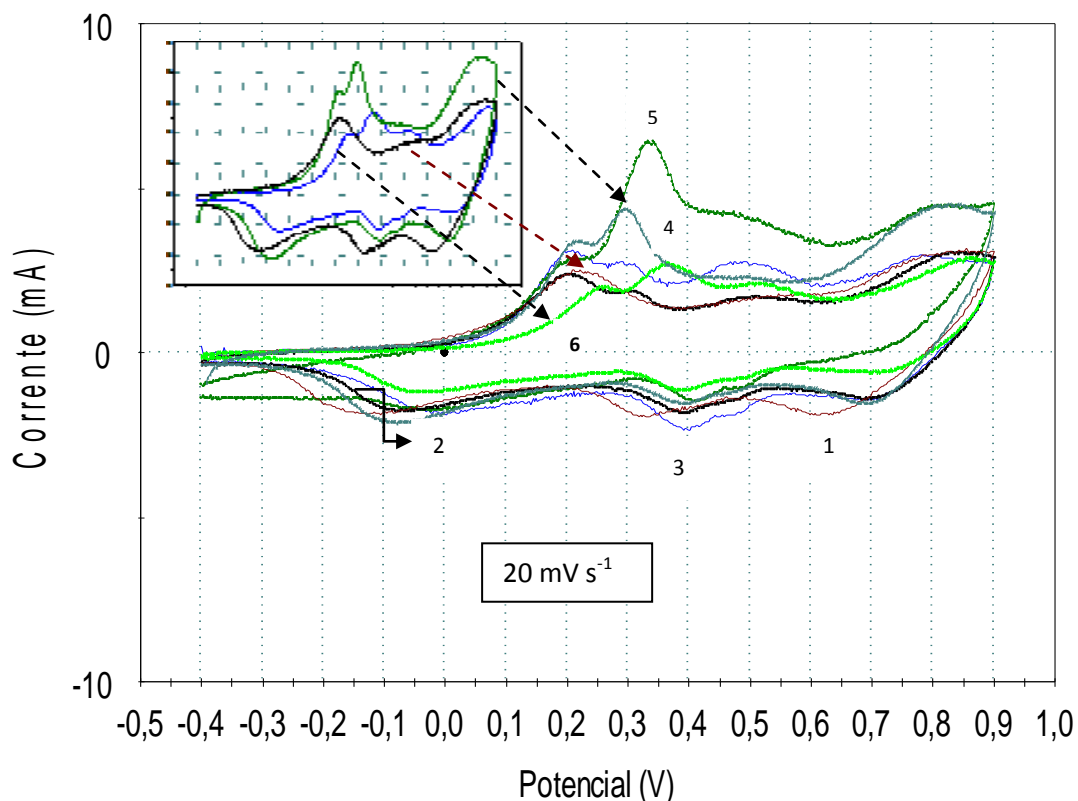


Figura 4.34. Voltametria cíclica do AA obtida usando um eléctrodo modificado C/MPS/PANI recém preparado para cada medição.

1-electrólito suporte; 2-AA 1mM; 3-AA 10 mM; 4-AA 30 mM; 5-AA 50 mM; 6 - Cebion.

Pela análise dos resultados obtidos, figura 4.34 observa-se um deslocamento do pico de AA correspondente à concentração da amostra comercial - 25 mM. Este deslocamento deve-se, muito provavelmente, aos compostos (excipientes) presentes na amostra testada, sacarose, tartrazina entre outros, que actuaram como interferentes. A remoção dos excipientes da amostra, provavelmente ultrapassaria o deslocamento verificado no pico anódico da amostra comercial de AA.

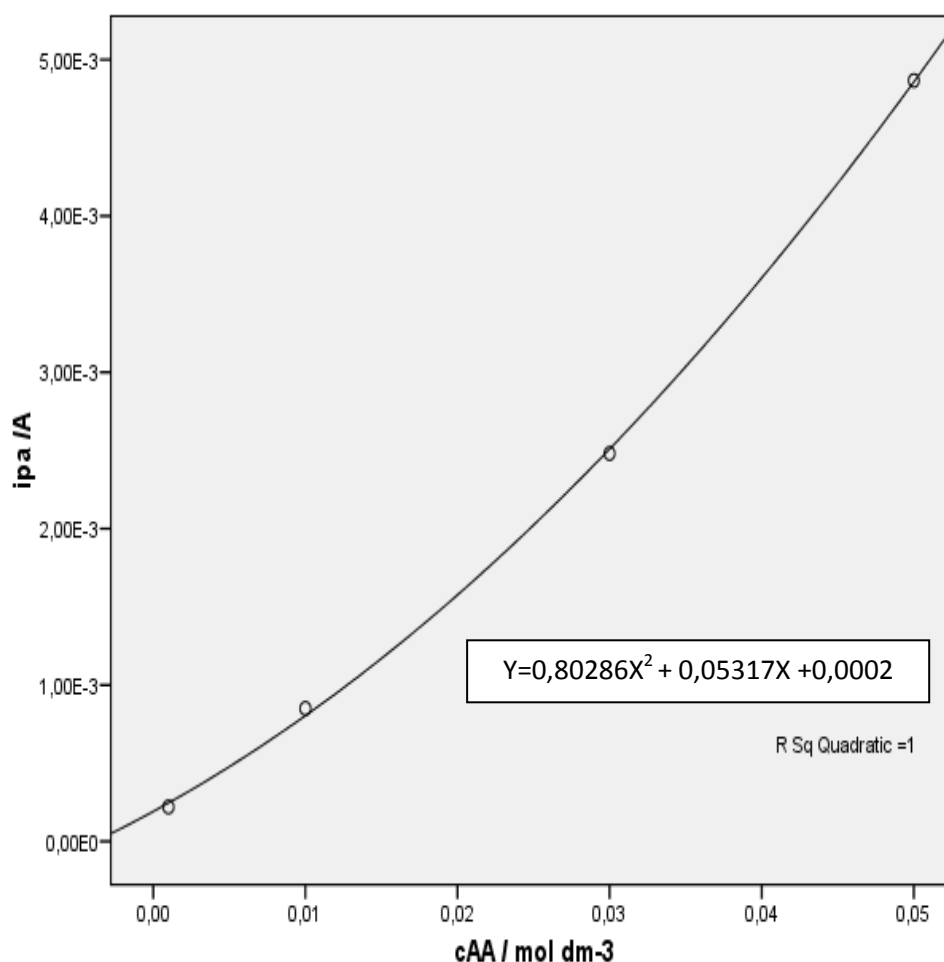


Figura 4.35. Relação entre a concentração de AA e a corrente de pico anódica.

Os valores das correntes observadas na figura 4.35, foram determinadas pela diferença entre os valores das correntes de pico anódicas e a respectiva corrente de base.

Por recurso ao programa SPSS versão 15.0, foi observada uma variação exponencial e um coeficiente de correlação unitário, entre os valores de corrente anódica e as concentrações de AA.

Com a corrente de pico observada na amostra farmacêutica 1,314 mA (2,704 mA (AA)- 1,390 mA (PANI)), determinou-se 0,0219 mol/dm³, valor justificado pela interferência dos excipientes presentes na amostra estudada.

Um estudo semelhante ao efectuado com os eléctrodos referidos na figura 4.34, foi levado a cabo com eléctrodos de C/MPS/SPANI exceptuando-se o ensaio com a amostra comercial de AA, pois, o complexo comportamento observado na figura 4.36 justificou essa opção. O referido comportamento vai ao encontro do referido bibliograficamente, cada novo sistema constitui uma série de desafios relativamente à sua compreensão a nível microscópico⁴⁵.

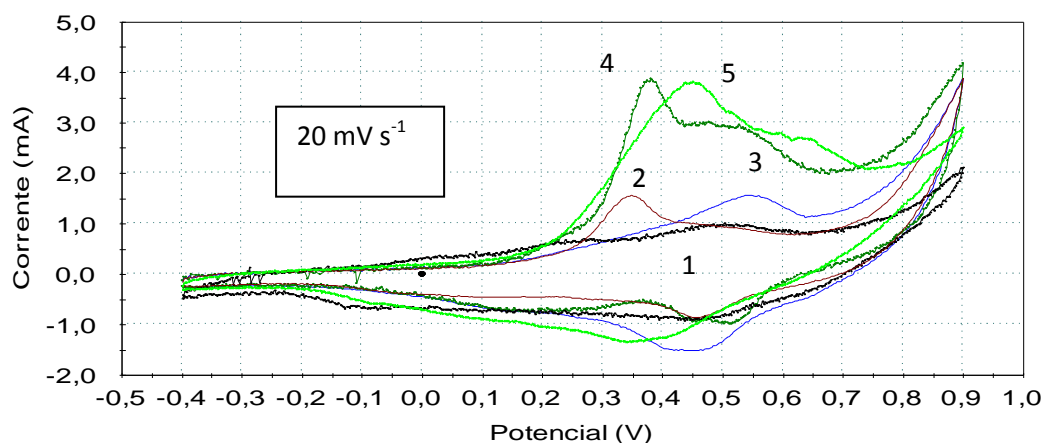


Figura 4.36. Voltametria cíclica do AA obtida usando um eléctrodo modificado C/MPS/SPANI recém-preparado para cada medição.

- 1-electrólito suporte
- 2-AA 1mM
- 3-AA 10 mM
- 4-AA 30 mM
- 5-AA 50 mM

Referências:

1. Love J. C., Estroff L. A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G., Whitesides G. M., *Chemical Review*, **2005**, 105, 1103-1169.
2. Fujihira M., Rubinstein I., Rusling J. F., *Modified Electrodes*, vol. 10, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
3. Schreiber F., *Progress in Surface Science*, **2000**, 65, 151-256.
4. Abrantes L. M., Kalaji M., Viana A.S., *Química*, **1999**, 74, 16-20.
5. Mirsky V. M., *Trends in Analytical Chemistry*, **2002**, 21, 439-450.
6. Wang S.F., Wang W., Cai H.C., *Sensors and Actuators B*, **2005**, 104, 8-14.
7. Zhang S. S., Tan Q.Q., Li X. M., Li F., *Sensors and Actuators B*, **2008**, 128, 529-535.

8. Li X., Zhang X., Sun Q., Lu W., Li H., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2000**, 492, 23-30.
9. Canaria C. A., So J., Maloney J. R., Yu C. J., Smiyh J. O., Roukes M. L., Fraser S. E., Lansford R., *Journal Royal Society Chemistry*, **2006**, 6, 289-295.
10. Mzeikiene R., Niura G., Malinuskas A., *Synthetic Metals*, **2003**, 139, 89-94.
11. Sung M. M., Kim Y., *Bull Korean Chemical Society*, **2001**, 22, 748-752.
12. Liu C., Hutt D. A., *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, **2006**, 29, 512-521.
13. Hutt D. A., Liu C., *Applied Surface Science*, **2005**, 252, 400-411.
14. Álvarez-Romero G.A., Garfias-Garcia E., Ramírez-Silva M. T., Galán-Vidal C., Romero-Romo M., Palomar-Pardavé M., *Applied Surface Science*, **2006**, 252, 5783-5792.
15. Ding S.J., Chang B.W., Wu C. C., Lai M.F., Chang H.C., *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 554, 43-51.
16. Zhu W. W., Li N. B., Luo H. Q., *Analytical Letters*, **2006**, 39, 2273-2284.
17. Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd edition., Wiley, New York, **2001**.
18. Pell W.G. , Conway B. E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, 500, 121-133.
19. Thiemann C., Brett C. M. A., *Synthetic Metals*, **2001**,123, 1-9.
20. Manisankar P., Vedhi C., Selvanathan G., Prabu H. G., *Electrochimica Acta*, **2006**, 2, 831-838.
21. Trchová M., Stejskal J., Prokes J., *Synthetic Metals*, **1999**, 101, 840-841.
22. Tang J., Jing X., Wang B., Way F., *Synthetic Metals*., **1998**, 24, 231-238.
23. Huang W.; Humphrey B. D., MacDiarmid A. G., *Journal Chemical Society Faraday Transactions*, **1986**, 82, 2385-2400.
24. Kalaji M., Peter L. M., *Journal Chemical Society Faraday Transactions*, **1991**, 87, 853-860.
25. Ulgut B., Zhao Y., Grose J. E., Ralph D. C., Abruna H. D., *Langmuir*, **2006**, 22, 4433-4437.
26. Somerset V., Leaner J., Mason R., Iwuoha E., Morris A., *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 4240-4246.
27. Malinauskas A., *Journal of Power Sources*, **2004**, 126, 214-220.
28. Thiemann C., Brett C. M. A., *Synthetic Metals*, **2002**, 125, 445-451.
29. Somerset V. S., Klink M. J., Baker P. G. L., Iwuoha E. L., *Journal Environmental Science Health B*, **2007**, 42, 297-304.

30. Morrin A., Ngamma O., Killard A. J., Moulton S. E., Smyth M. R., Wallace G. G., *Electroanalysis*, **2005**, 17, 423.
31. Zhang L., Lian J., *Journal of Electrochemistry*, **2007**, 611, 51-59.
32. Otero T. F, Biyano I., *Journal Physical Chemistry B*, **2003**, 107 4269-4276.
33. Chen W., When T., Teng H., *Electrochimica Acta*, **2003**, 48, 641-649.
34. Iwoha E. I., Saenz de Villaverde D., Garcia N. P., Smyth M. R., Pingarron J. M., *Biosensors Bioelectron*, **1997**,12,794.
35. Wang J., *Analytical Electrochemistry*, 3rd edition, Wiley-VCH, **2006**.
36. Li N., Rose-Marie L., Carita k., Ari I., *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 4455-4460.
37. Dahlgreen G., Smith A. Wurn D. B., *Synthetic Metals*, **2000**, 113, 289-291.
38. Fornaro A., Coichev N., *Química Nova*, **1998**, 21, 642-650.
39. Kamyabi M. A., Asgari Z., Mofred H. H., Morsali A., *Journal of Chemistry*, **2009**, 632, 170-175.
40. Rohani T., AliTaher M., *Talanta*, **2009**, 78, 743-747.
41. Zhou D., Xu J.,Chen H., Fung H., *Electroanalysis*, **1997**, 9,1185-1188.
42. Kim J.H., Lee Y.S., Sharma A. K., Liu C. G., *Electrochimica Acta*, **2006**, 52, 1727-1732.
43. Herrero-Martínez J. M., Simó-Alfonso E., Deltoro V. I., Catltayud A., Ramis-Ramos G., *Analytical Biochemistry*, **1998**,265,275-281.
44. Martinez J. M. H., *Analytical Biochemistry*, **1998**, 265, 275-281.
45. Inzelt G., *Conducting Polymers a New Era in Electrochemistry*, Springer, Leipzig Germany, **2008**.

CAPÍTULO 5

Conclusões

5.1 Conclusões

Com este trabalho conseguiu-se automontar o MPS sobre o substrato plano de carbono grafitado. À semelhança do que é referido bibliograficamente para o ouro, este MPS foi removido do substrato electroquimicamente por cronoamperometria.

Esta SAM permitiu a deposição da PANI quer por via electroquímica quer por via química. Por via electroquímica obteve-se ainda a deposição de SPANI sobre a SAM, assim como SPANI/PANI sobre a mesma. Assim, uma variedade de eléctrodos modificados foi obtida. À excepção do eléctrodo C/MPS, os restantes eléctrodos modificados, C/MPS/PANI e C/MPS/SPANI mostraram uma estabilidade superior a uma semana, quando expostos ao ar sem qualquer tratamento adicional.

Após a deposição do polímero não se conseguiu remover o automontado por cronoamperometria, como acontecia na ausência do mesmo. Incluindo o recurso a métodos abrasivos com lixas. A remoção do automontado mostrou ser um processo extremamente difícil por vezes impossível, justificado provavelmente pelo aumento das interacções neste sistema aquando da introdução do polímero.

Com o eléctrodo modificado C/MPS/PANI conseguiu-se determinar a concentração de AA presente numa amostra de Cebion. Conseguiu-se assim dar mais um passo neste desafio de detectar e quantificar o AA com eléctrodos modificados.

Todos os substratos contendo carbono permitiram a detecção de AA.

Os substratos de Cu e Au não corresponderam às expectativas deste trabalho apresentando o ouro o pior resultado de entre os substratos estudados, contrariando as expectativas colocadas no mesmo, conforme é relatado na bibliografia¹⁻⁴.

5.2 Perspectivas futuras

Após concretizada a detecção do AA com o novo eléctrodo modificado C/MPS/PANI a pH 1 é desafiante:

- A utilização do eléctrodo mencionado, substituindo-se a PANI por polímero autodopado (excepcionando a SPANI, devido aos maus resultados obtidos) com vários substituintes, com o intuito de expandirmos o pH de detecção do AA para valores semelhantes ao pH do sistema fisiológico, e de contribuir assim, para um dos desafios científicos actuais - detecção do AA com eléctrodos modificados a pH 7.
- levar a cabo um estudo sobre a aplicação do eléctrodo C/MPS/PANI para a detecção de outros compostos concretamente neurotransmissores (à semelhança do AA), dado o seu grande interesse para a área da Medicina onde muita investigação tem de ser desenvolvida para que sejam atingidos os objectivos da referida área no campo mencionado.

Referências:

1. Love J. C., Estroff L. A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G., Whitesides G. M., *Chemical Review*, **2005**, 105, 1103-1169.
2. Fujihira M., Rubinstein I., Rusling J. F., *Modified Electrodes*, vol. 10, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
3. Schreiber F., *Progress in Surface Science*, **2000**, 65, 151-256.
4. Abrantes L. M., Kalaji M., Viana A. S., *Química*, **1999**, 74, 16-20.