

TDUP
114
2006

Tiago José Quinteiros Lopes Henriques da Silva
Licenciado em Química (U.P.)

FILMES DE POLIELECTRÓLITOS NANOESTRUTURADOS

TRANSPORTE IÓNICO E APLICAÇÕES

*Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Doutor em Química*

U. PORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO
FC

Porto
Janeiro 2006

QD562
SILt F
2006



FC

Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto



D000119494

Tiago José Quinteiros Lopes Henriques da Silva

Licenciado em Química (U.P.)

FILMES DE POLIELECTRÓLITOS NANOESTRUTURADOS


TRANSPORTE IÓNICO E APLICAÇÕES

3 exemplares

*Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Doutor em Química*

U. PORTO

FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

 Departamento
de Química

UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
Sala _____
Colec. _____
N.º 9609
Depart. Química

Porto

Janeiro 2006

Aos meus pais

À Catarina

Agradecimentos

Ao Prof. António Fernando Silva, meu orientador, pela amizade, por me abrir as portas da ciência, pela oportunidade de participar no projecto SUSANA que possibilitou o meu desenvolvimento pessoal e profissional e por me ter ensinado a “pescar”.

Ao Prof. Cosme Moura, meu co-orientador, pela amizade e por ter “pescado” comigo e para mim durante todo este tempo.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT/FSE), pela Bolsa de Doutoramento concedida e pelo apoio financeiro para a participação em congressos e estágios.

Ao Departamento de Química da FCUP e ao Centro de Investigação em Química, pelas condições que me ofereceram para a realização deste trabalho.

Ao Prof. José Manzaneres e ao Vladimir García Morales, pela excelente colaboração que conseguimos levar a cabo, responsável por boa parte do trabalho apresentado.

Ao Prof. Hubert Girault, por me ter recebido no seu laboratório na EPFL (Lausanne, Suíça).

Ao Dr. David Fermín e ao Dr. Michel Carrara, pela ciência que me transmitiram durante o estágio na EPFL.

A todos os membros do grupo do Prof. Hubert Girault, em especial aos já citados David e Michel, bem como à Virginie, Nico, Joseph e Bin, que com a sua simpatia tornaram a minha estadia em Lausanne mais agradável.

Ao Sérgio Barreira, por me introduzir nos filmes de polielectrólitos e pela ajuda na utilização do sistema de FTIRRAS.

Ao Nuno Alberto e Ana Cruz, pela partilha e camaradagem com que sempre trabalhamos em conjunto.

À Prof. Cristina Freire, pela cedência da balança de cristal de quartzo e da célula utilizada na maioria dos estudos electroquímicos.

À Andrea Carneiro, pela ajuda nas medições de QCM.

À Prof. Ana Martins, pela tradução do resumo para francês e pela ajuda em medições de AFM.

Ao Dr. Carlos Sá, do Centro de Materiais da Universidade do Porto, pelas análises de XPS.

Ao Dr. Peter Eaton, pelas análises de AFM.

Ao Prof. Carlos e ao Rafael Patacas, pela colaboração no arranque do projecto da nitrato reductase.

A todos os colegas de laboratório, pelo bom ambiente que sempre proporcionaram e que fez com que entrasse sempre com gosto no laboratório.

Aos amigos, em especial aos 7Ms, pelo apoio constante e gratuito que demonstraram.

À família, em especial ao meu irmão, pelo apoio e carinho com que acompanharam esta caminhada.

À Catarina, porque estava sempre ali e por me ter mostrado o que é realmente importante.

Aos meus Pais, por me terem dado a possibilidade de estar a escrever estas palavras e por terem acreditado sempre, por vezes mais do que eu...

A Deus, por que os colocou a todos no meu caminho...

Resumo

Na dissertação apresentam-se os resultados obtidos sobre propriedades de filmes constituídos por camadas de polieletrólitos construídos pelo processo de automontagem electrostática, em particular as relações entre a estrutura do filme e as suas propriedades de transporte.

Descreve-se o processo de construção de filmes de poliestirenosulfonato (PSS) e polialilamina (PAH) que é experimentalmente acompanhado utilizando várias técnicas, que permitiram discriminar dois passos cinéticos que ocorrem durante o processo de deposição bem como concluir que em cada ciclo a quantidade depositada de (PSS+PAH) é constante. Com base nos resultados experimentais propõe-se que o primeiro passo da deposição é o mais rápido e no qual é depositado a maior parte do polieletrólito; o segundo passo de deposição é mais lento uma vez que requer a reorganização do polieletrólito já adsorvido.

A avaliação do processo de transporte de espécies iónicas electroactivas através do filme e a relação com as propriedades do filme foi feita usando duas sondas electroquímicas com cargas opostas e recorrendo a várias técnicas electroquímicas: voltametria com eléctrodo rotativo de disco e espectroscopia de impedância electroquímica.

Fez-se uma avaliação do efeito de diversas características do filme e do efeito de várias variáveis associadas com os processos de preparação e utilização.

Confirmando resultados anteriores observou-se a diminuição da permeabilidade do filme com o aumento do número de camadas de polieletrólitos depositadas. O modelo de transporte que tem sido utilizado para explicar o comportamento de filmes com diferentes números de camadas assenta na hipótese de existência de defeitos no filme originados na camada inicial de alcanotiol que progressivamente diminuem, em número e dimensão, com o aumento do número de camadas depositadas: modelo dos caminhos preferenciais.

O efeito do modificante (alcanotiol) na permeabilidade dos filmes foi avaliado depositando o mesmo número de camadas de polieletrólitos sobre eléctrodos modificados com alcanotiois com cadeias carbonadas de tamanhos diferentes. Observou-se que quanto maior for a cadeia carbonada do alcanotiol, menor é a permeabilidade do filme sobre ele depositado. Com base em resultados existentes na literatura propõe-se que o número de defeitos e a sua dimensão na camada inicial são menores para alcanotiois de cadeia mais longa assim reduzindo a propagação de canais nos filmes depositados.

O mesmo modelo de caminhos preferenciais foi utilizado com sucesso para interpretar o efeito da temperatura de utilização e natureza do electrólito de suporte na permeabilidade a espécies iónicas dos filmes de polielectrólitos. Conclui-se que o aumento da temperatura provoca um aumento do coeficiente de difusão da espécie electroactiva no interior do filme.

O aumento da concentração de electrólito de suporte ou a utilização de um electrólito de suporte cujo catião tenha maior carga também origina maior permeabilidade do filme. Atribui-se o efeito do electrólito de suporte a modificações na estrutura do filme, devido à quebra de ligações poli-iónicas por acção de blindagem de carga por parte dos iões do electrólito de suporte.

A alteração da permeabilidade dos filmes de polielectrólitos à espécie electroactiva na presença de bário em solução foi atribuída a propriedades de reconhecimento molecular. Propõe-se que o aumento da concentração de bário em solução origine a formação de canais no interior do filme, que facilitam o transporte da espécie electroactiva, o que pode ser utilizado para um eventual sensor para catião bário.

Abstract

The thesis describes the effect of several experimental conditions on the structure of polyelectrolyte self-assemblies. The strategy used comprised the follow up of deposition steps with QCM and electrochemical techniques. The aim was to characterize the film during the build up process and to evaluate the effect of solution properties on the resulting structure.

From QCM measurements it was possible to discriminate the existence of two kinetic steps during deposition: an initial step, faster, corresponding to the major adsorption of polyelectrolyte, followed by a second step, slower, because requires reorganization of adsorbed material.

Transport of electroactive species across the film was studied by electrochemical techniques (voltammetry with rotating disc electrode and electrochemical impedance spectroscopy) using two electrochemical probes with opposite charges.

Confirming previous results, a decrease in permeability of the film was observed when increasing the number of polyelectrolyte layers. The capillary membrane model was used to analyse the data and the results obtained characterizing the film as being initially porous due to the existence of defects on the initial layer of alkanethiol. Upon increasing the number of deposited layers, the number and size of the pores decrease, thus reducing transport across the film.

The effect of the initial thiol layer was assessed assembling films with the same number of layers onto electrodes previously modified with thiols of different chain length. It was observed that increasing the length of thiol chain, the film permeability is reduced. It is proposed that the number and size of defects on initial thiol layer are smaller with thiols of longer chains, reducing channel effects and evolution through the film.

The same capillary membrane model was successfully used to interpret also the effect of temperature and supporting electrolyte on film permeability to ionic species. The increase in permeability with increasing temperature is attributed to an increase in the diffusion coefficient of electroactive species inside the film.

By contrast, the increase in film permeability observed when the charge of the cation or the concentration of supporting electrolyte are increased is explained by structure modifications due to charge screening effects that may dissociate poly-ion bonds, eventually creating new pores.

The change in permeability of the film to the electrochemical probe in the presence of barium was assessed as possibly illustrating molecular recognition properties of the film. It is proposed that the increase of barium concentration in solution generates channels inside the film, enhancing the transport of the electroactive specie through the film, which may be used for the development of a barium sensor.

Résumé

Dans cette dissertation, on présente les résultats obtenus pour les propriétés de films composés de couches de polyélectrolytes construits par auto-assemblage électrostatique, en particulier les relations entre la structure du film et ses propriétés de transport.

On décrit la méthode de construction de films de sulfonate de polystyrène (PSS) et polyalylamine (PAH) qui est accompagnée expérimentalement par l'emploi de différentes techniques qui ont permis de discriminer deux étapes cinétiques qui ont lieu pendant le processus de déposition, bien comme de conclure que, en chaque cycle, la quantité de (PSS+PAH) déposée est constante. Avec ces résultats expérimentaux, on propose que la première étape de la déposition est la plus rapide et est l'étape pendant laquelle la plus grande partie du polyélectrolyte est déposée ; la seconde étape de déposition est plus lente puisque qu'elle demande la réorganisation du polyélectrolyte déjà adsorbé.

L'évaluation du processus de transport des espèces ioniques électroactives au travers du film et la relation avec les propriétés de ce film a été réalisée employant deux sondes électrochimiques de charges opposées, et avec recours à plusieurs techniques électrochimiques : voltamétrie avec électrode rotative de disque et spectroscopie d'impédance électrochimique.

On a fait l'évaluation de l'effet de diverses caractéristiques du film et de l'effet de plusieurs variables associées aux méthodes de préparation et d'utilisation.

Confirmant les résultats antérieurs, on a observé la diminution de la perméabilité du film avec la croissance du nombre de couches de polyélectrolytes déposées. Le modèle de transport qui a été utilisé pour expliquer le comportement de films avec différents nombre de couches repose sur l'hypothèse de l'existence de défauts dans le film formés dans la couche initiale de l'alcanethiol qui progressivement diminue, en nombre et dimension, avec la croissance du nombre de couches déposées : modèle des chemins préférentiels.

L'effet du modifiant (alcanethiol) sur la perméabilité des films a été évalué déposant le même nombre de couches de polyélectrolytes sur des électrodes modifiées avec des alcanethiols de chaînes carbonées de différentes longueurs. On a observé que plus la chaîne carbonée de l'alcanethiol est longue, plus réduite est la perméabilité du film déposé. Avec les résultats existants dans la littérature, on a proposé que le nombre de défauts et sa dimension dans la couche initiale est plus réduit pour les alcanethiols de chaîne longue réduisant ainsi la propagation des canaux dans les films déposés.

Le même modèle des chemins préférentiels a été employé avec succès pour interpréter l'effet de la température d'utilisation et la nature de l'électrolyte de support sur la perméabilité des films de polyélectrolytes aux espèces ioniques. On conclut que l'augmentation de la température provoque une croissance du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive dans l'intérieur des films.

L'augmentation de la concentration de l'électrolyte de support ou l'utilisation d'un électrolyte de support dont le cation a une charge plus élevée origine, lui aussi, une plus grande perméabilité du film. On attribue cet effet de l'électrolyte de support à des modifications dans la structure du film, dû à des ruptures de liaisons poly-ioniques par action de blindage de charge par les ions de l'électrolyte de support.

Le changement de perméabilité des films de polyélectrolytes à l'espèce électroactive en présence de baryum en solution a été attribué à des propriétés de reconnaissance moléculaire. On propose que l'augmentation de la concentration de baryum en solution origine la formation de canaux dans l'intérieur du film, qui facilite le transport de l'espèce électroactive, ce qui peut être utile pour un éventuel senseur pour le cation baryum.

Índice

<i>Agradecimentos</i>	v
<i>Resumo</i>	vii
<i>Abstract</i>	ix
<i>Résumé</i>	xi
<i>Índice</i>	xiii
<i>Índice de Figuras</i>	xvii
<i>Índice de Tabelas</i>	xxvii
<i>Índice de Quadros</i>	xxix
<i>Símbolos e abreviaturas</i>	xxxii
<i>Prólogo</i>	xxxvii

CAPÍTULO

1. Filmes de polieletrólitos: um capítulo em nanociência e nanotecnologia	1
1.1. O interesse em nanociência	1
I. A roda nanomolecular	3
II. O nanocarro	4
1.2. Da Química 3D à Química 2D: a construção de filmes finos	6
I. Técnica de Langmuir-Blodgett.....	7
II. Automontagem covalente.....	9
III. Automontagem electrostática: filmes de polieletrólitos	10
1.3. Técnicas de caracterização de filmes de polieletrólitos.....	14
I. Espectroscopia UV/Visível	14
II. Elipsometria	14
III. Espectroscopia de infravermelho de reflexão-absorção com transformada de Fourier, FTIRRAS	15
IV. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X, XPS.....	16
V. Microscopia de força atómica	16
VI. Técnicas electroquímicas	17
VI.1. Voltametria Cíclica e varrimento linear	17
VI.1.1. Eléctrodo rotativo de disco.....	20
VI.2. Espectroscopia de impedância electroquímica.....	22

VII. Microgravimetria com balança de cristal de quartzo	25
1.4. Estrutura dos filmes multicamadas de polielectrólitos.....	26
I. Modelo das zonas	27
II. Permeabilidade e a controvérsia na estrutura	29
1.5. Aplicações científicas e comerciais.....	31

CAPÍTULO

2. Construção de filmes de polielectrólitos e derivados	37
2.1. Modificação inicial da superfície	38
2.2. Processo de construção de filmes de polielectrólitos	40
2.3. Procedimento Experimental	43
I. Reagentes e Material	43
II. Modificação da superfície por filmes automontados	44
II.1. Modificante	44
II.2. Filmes multicamadas.....	46
II.2.1. Filmes de polielectrólitos	47
II.2.2. Filmes de polielectrólitos modificados	47
II.2.3. Filmes de polielectrólito/corante.....	49
2.4. Avaliação do processo de construção dos filmes preparados	50
I. Filmes de polielectrólitos	50
II. Filmes de polielectrólitos modificados	61
III. Filmes de polielectrólito/corante.....	66

CAPÍTULO

3. Avaliação da permeabilidade de filmes de polielectrólitos.....	69
3.1. Permeabilidade de filmes de polielectrólitos	69
3.2. Procedimento Experimental	73
I. Reagentes e Material	73
II. Modificação da superfície de ouro por filmes automontados	73
III. Estudos electroquímicos.....	74
3.3. Caracterização electroquímica de filmes de polielectrólitos.....	75
3.4. Relação entre estrutura e transporte nos filmes.....	82
I. Modelo de Levich.....	82
II. Modelo de multicamadas	87

II.1. Aplicação do modelo ao sistema em estudo.....	91
III. Modelo dos caminhos preferenciais.....	97

CAPÍTULO

4. Controlo da permeabilidade de filmes de polielectrólitos	107
4.1. Alteração da permeabilidade de filmes de polielectrólitos	107
4.2. Procedimento Experimental	110
I. Reagentes e Material	110
II. Modificação da superfície de ouro por filmes automontados	110
III. Estudos electroquímicos.....	111
IV. Medição de espessura por Elipsometria.....	112
4.3. A temperatura.....	112
4.4. O electrólito de suporte	117
I. Concentração do electrólito de suporte	117
II. Natureza do electrólito de suporte.....	122
III. Efeito do electrólito de suporte: um modelo	127
4.5. O papel do modificante nas propriedades do filme.....	128

CAPÍTULO

5. Aplicações de filmes de polielectrólitos: sensores.....	139
5.1. Aplicações de filmes de polielectrólitos no desenvolvimento de sensores.....	139
5.2. Procedimento Experimental	141
I. Reagentes e Material	141
II. Modificação da superfície de ouro por filmes automontados	142
III. Estudos electroquímicos.....	142
IV. Microgravimetria usando balança de cristal de quartzo.....	143
5.3. Sensibilidade à presença de Ba ²⁺ em solução	143
I. Avaliação do desempenho do sensor a Ba ²⁺	151

CAPÍTULO

6. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro	159
6.1. Principais conclusões	159
I. Permeabilidade de filmes com diferentes números de camadas	159
II. Efeito do modificante na permeabilidade.....	161

III. Efeito da temperatura e do electrólito de suporte na permeabilidade	161
IV. Reconhecimento da presença de Ba ²⁺ em solução	162
6.2. Perspectivas de trabalho futuro	163
I. Imobilização de nitrato reductase em filmes de polielectrólitos: construção de biossensor	164
I.1. Princípio de funcionamento do biossensor.....	164
I.2. Tentativa de construção do biossensor.....	165
II. Construção de filmes de polimerização e nanopartículas de CdSe: construção de sensor para cianeto	168
Bibliografia	171

Índice de Figuras

Figura 1.1: Estrutura química do fulereno C_{60} , terceira forma alotrópica do carbono.	2
Figura 1.2: Esquema ilustrativo do movimento da roda nanomolecular, provocado por processos selectivos de ruptura (passos 1 e 3) e formação (passos 2 e 4) de ligações químicas. Uma parte da estrutura (a azul e amarelo) é conduzida num movimento rotacional, no sentido dos ponteiros do relógio relativamente a uma parte estática (vermelho). <i>Adaptada da referência 6.</i>	3
Figura 1.3: Estruturas moleculares e esquema reaccional do movimento rotacional esquematizado na Figura 1.2, controlado por processos selectivos de ruptura (passos 1 e 3) e formação (passos 2 e 4) de ligações químicas. Detalhes sobre os reagentes e condições utilizados nos vários passos do esquema reaccional podem ser encontrados na referência 6. <i>Adaptada da referência 6.</i>	4
Figura 1.4: Estruturas moleculares de nanocarros com (a) três e (b) quatro rodas, constituídos por um chassis de cadeias de átomos de carbono, tendo no extremo de cada eixo uma molécula de fulereno C_{60} , na função de roda. <i>Adaptada da referência 7.</i>	5
Figura 1.5: Esquema dos movimentos dos nanocarros. O nanocarro com três rodas apresenta movimento rotacional; o nanocarro com quatro rodas apresenta movimento, fundamentalmente, de translação, podendo surgir alterações devidas à independência da rotação dos vários fulerenos. Em ambos os casos, o movimento ocorre perpendicularmente aos eixos. <i>Adaptada da referência 7.</i>	6
Figura 1.6: Esquema ilustrativo da construção de um filme utilizando a técnica de Langmuir-Blodgett por imersão: (a) – dispersão das moléculas na superfície da água existente na tina da balança de Langmuir; (b) – compressão das moléculas, com o intuito de se obter uma camada compacta; (c) – transferência da camada da superfície da água para o substrato; (d) – transferência da segunda camada para o substrato. A repetição dos passos (c) e (d) permite construir filmes com várias camadas.	8
Figura 1.7: Esquema reaccional da automontagem de um alcanotiol ω -modificado em ouro.....	10
Figura 1.8: Esquema do processo de automontagem electrostática: (a) imersão do substrato nas soluções de polielectrólitos, intercalada com um passo de lavagem e (b) esquema molecular da construção do filme de polielectrólitos. O processo é constituído pelos seguintes passos: imersão na solução de polianião (1 e 1'), lavagem do substrato (2), imersão na solução de policatião (3) e nova lavagem (4).....	11
Figura 1.9: Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da elipsometria. <i>Adaptada da referência 31.</i>	15
Figura 1.10: Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da microscopia de força atómica. A amostra, representada pelos círculos, é percorrida por uma ponta colocada na extremidade de um <i>cantilever</i> . No modo de força constante, o <i>cantilever</i> deflecte de acordo com a topografia da amostra, de modo a manter constante a força repulsiva entre o(s) átomo(s) da ponta e os átomos da superfície da amostra. <i>Adaptada da referência 31.</i>	17
Figura 1.11: Voltamograma cíclico para um sistema reversível.....	18
Figura 1.12: Voltamogramas de varrimento linear num eléctrodo rotativo de disco, para diferentes velocidades de varrimento (velocidade de rotação constante).	21
Figura 1.13: diagrama de impedância (representação de Nyquist) para um sistema modelado pelo circuito de Randles: $R_{\Omega} = 500 \Omega$, $C_{dc} = 1 \mu F$, $R_{tc} = 4000 \Omega$, $D_R = D_O = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	23

Figura 1.14: Circuito eléctrico equivalente de Randles, onde R_{Ω} – resistência da solução, C_{dc} – capacidade da dupla camada, R_{tc} – resistência de transferência de carga e W – impedância de Warburg.....	23
Figura 1.15: Divisão de um filme de polieletrólitos em três zonas distintas, mas cujas interfaces não são definidas. <i>Adaptada da referência 1</i>	27
Figura 1.16: Esquema ilustrativo da compensação de carga apenas entre segmentos carregados dos polieletrólitos – compensação intrínseca – ou envolvendo a participação de iões da solução – compensação extrínseca.	28
Figura 1.17: Evolução das zonas que constituem um filme de polieletrólitos com o aumento do número de camadas, que ocorre de (a) para (d) . <i>Adaptada da referência 1</i>	29
Figura 1.18: Modelos interpretativos da permeabilidade e transporte de iões através de filmes de polieletrólitos: (a) – membrana homogénea; (b) – filme poroso; (c) – sistema multicamadas.....	30
Figura 1.19: Gráfico ilustrativo da variação (exponencial), ao longo dos anos, do número de publicações envolvendo sistemas multicamadas baseados no processo de automontagem. <i>Dados da referência 58</i>	31
Figura 1.20: Esquema de um díodo emissor de luz formado pela deposição de filmes de poli(<i>p</i> -fenileno vinileno) (PPV) e polianilina sulfonada (SPAN), entre dois eléctrodos: um substrato de vidro com superfície de óxido de estanho dopado com índio (ITO) como ânodo e uma camada de alumínio como cátodo.	32
Figura 1.21: Esquema ilustrativo das diferenças na permeabilidade de uma membrana de polieletrólitos a moléculas ou iões: quanto maior for o tamanho e a hidrofobicidade da molécula ou a densidade de carga do ião, menos permeável é a membrana.	33
Figura 1.22: Esquema ilustrativo do processo de preparação de cápsulas de polieletrólitos: (a) – revestimento da partícula coloidal com filme de polieletrólitos preparado por automontagem electrostática; (b) – decomposição do núcleo; (c) – os resíduos do núcleo atravessam a parede da cápsula, deixando vazio o seu interior.	34
Figura 1.23: Fotografia do primeiro produto disponível comercialmente, constituído por um revestimento baseado na técnica da automontagem: lentes de contacto Focus® Excelens™, desenvolvido pela CIBA-Vision, do grupo Novartis, detentor da patente [1].....	36
Figura 2.1: Esquema ilustrativo da modificação da superfície de vidro (ou quartzo) com TMS [25].	46
Figura 2.2: Esquema ilustrativo da reacção de modificação de poliestirenosulfonato com o complexo [Cu(3-MeOsald)] [132].....	48
Figura 2.3: Esquema ilustrativo da reacção de modificação de polialilamina com o complexo [Cu(3-MeOsald)] [132].	49
Figura 2.4: Esquema do sistema óptico utilizado para as medições de FTIRRAS [32]. 1 – Espelho plano; 2 – Espelho parabólico descentrado 45°; 3 – Espelho parabólico descentrado 90°; 4 – Polarizador; 5 – Amostra; 6 – Lente biconvexa; 7 – Detector MCT (HgCdTe); 8 – Área de amostragem sob atmosfera “isenta” de água e CO ₂	51
Figura 2.5: Fotografia do equipamento espectroscópico utilizado nos ensaios de FTIRRAS [32].	52
Figura 2.6: Espectros de FTIRRAS obtidos após a deposição de cada camada de polieletrólito para um filme com cinco pares de camadas, Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₅	52

Figura 2.7: Relação entre a altura da banda a 1218 cm^{-1} e o número de camadas, N, do filme de $(\text{PSS}+\text{PAH})_{N/2}$. Os quadrados preenchidos são relativos a filmes terminados com camada de PSS (N ímpar) e os quadrados abertos dizem respeito a filmes terminados com camada de PAH (N par).....	54
Figura 2.8: Espectros de UV do filme $(\text{PSS}+\text{PDDA})$ após a deposição de cada camada de polieletrólito. A camada terminal é PSS ou PDDA conforme N é ímpar ou par, respectivamente.	54
Figura 2.9: Relação de dependência entre a absorvância ($\lambda = 196\text{ nm}$) do filme $(\text{PSS}+\text{PDDA})_{N/2}$ e o número de camadas depositadas de polieletrólitos, N. Os quadrados preenchidos dizem respeito a filmes terminados com camada de PSS (N ímpar) e os quadrados abertos dizem respeito a filmes terminados com camada de PDDA (N par).	55
Figura 2.10: Variação total da frequência de vibração do cristal de quartzo em função do número de camadas de polieletrólitos depositadas, N, na preparação do filme $(\text{PSS}+\text{PAH})_{N/2}$. Note-se que a variação (a), devida à adição de uma camada de PSS (quadrados preenchidos), é superior à variação (b), devida à adição de uma camada de PAH (quadrados abertos).	57
Figura 2.11: Espectros de XPS de (a) S 2p e (b) N 1s, obtidos com um filme com 5 pares de camadas, $(\text{PSS}+\text{PAH})_5$, automontados num <i>slide</i> de ouro previamente modificado com cisteamina.....	58
Figura 2.12: Variação da frequência de vibração do cristal de quartzo durante a deposição de (a) PSS e (b) PAH.	59
Figura 2.13: Exemplo do ajuste dos modelos traduzidos pelas Equações 2.3 (vermelho) e 2.4 (azul) aos resultados experimentais da variação da frequência de vibração do cristal de quartzo durante a deposição de (a) PSS e (b) PAH.....	61
Figura 2.14: (a) Espectros de absorção de um filme $(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH})_{N/2}$, obtidos após a deposição de N camadas (os valores de N estão indicados junto dos espectros). A variação da absorvância máxima das bandas características do PSS com o número de camadas (b) indica crescimento linear dos filmes.....	62
Figura 2.15: (a) Espectros de absorção de um filme $(\text{PSS}+\text{PAH})_{N/2}$, obtidos após a deposição de N camadas (os valores de N estão indicados junto dos espectros). A variação de absorvância máxima das bandas características do PSS com o número de camadas (b) indica crescimento linear dos filmes.....	63
Figura 2.16: Espectro de XPS nas regiões de (a) S 2p e (b) N 1s, obtidos com um filme $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH})_4$. <i>Análise realizada no Centro de Materiais da Universidade do Porto, CEMUP.</i>	64
Figura 2.17: Espectro de XPS na região de Cu 2p (2p1; 2p3) para os filmes (a) $(\text{PSS}+\text{PAH})_6$, (b) $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH})_4$, (c) $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}+\text{PAH}_{\text{modificado}})_4$, (d) $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH}_{\text{modificado}})_4$. <i>Análise realizada no Centro de Materiais da Universidade do Porto, CEMUP.</i>	65
Figura 2.18: Espectro de XPS na região de N 1s para os filmes (a) $(\text{PSS}+\text{PAH})_6$, (b) $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH})_4$, (c) $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}+\text{PAH}_{\text{modificado}})_4$, (d) $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH}_{\text{modificado}})_4$. <i>Análise realizada no Centro de Materiais da Universidade do Porto, CEMUP.</i>	66
Figura 2.19: Espectros de absorção de radiação visível do filme $(\text{PSS}+\text{PDDA})_4+(\text{Red}8+\text{PDDA})_{N/2}$, obtidos após a deposição de cada camada de corante Red 8 ou PDDA. O valor de N varia entre 0 e 10. Valores de N ímpares caracterizam filmes cuja camada terminal é de PDDA; valores de N pares correspondem a filmes cuja camada terminal é de corante Red8.	67

Figura 2.20: Absorvância do filme a 494 nm em função do número total de camadas no filme, N, incluindo as 8 camadas de filme precursor. Para N par (quadrados preenchidos), a camada terminal é de corante Red8; para N ímpar (quadrados abertos), a camada terminal é de PDDA.	68
Figura 3.1: Esquema representativo da selectividade aniónica de um filme de polielectrólitos, controlada pelo princípio de exclusão de Donnan (adaptado da referência 142). As barras verdes mostram a diminuição do fluxo iónico causada pela rejeição exercida pelas camadas de polianião, que apresentam carga fixa com o mesmo sinal dos iões. A rejeição será tanto maior quanto maior for a carga do ião.	71
Figura 3.2: Voltamogramas cíclicos obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH) _{N/2} , na presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 1 mM em NaClO ₄ 0,5 M. Os números indicam o número de camadas, N, depositadas no eléctrodo. N par corresponde a filmes cuja camada terminal é PAH, N ímpar caracteriza filmes cuja camada terminal é PSS. A velocidade de varrimento é $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	75
Figura 3.3: Voltamogramas cíclicos obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH) _{N/2} , na presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 1 mM em Ba(ClO ₄) ₂ 0,1 M. Os números indicam o número de camadas, N, depositadas no eléctrodo. N par corresponde a filmes cuja camada terminal é PAH, N ímpar caracteriza filmes cuja camada terminal é PSS. A velocidade de varrimento é $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	77
Figura 3.4: Voltamogramas lineares obtidos com eléctrodo rotativo de disco, usando eléctrodos modificados Au+cisteamina+(PSS+PAH) _{N/2} , na presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 1 mM em (a) NaClO ₄ 0,5 M ou (b) Ba(ClO ₄) ₂ 0,1 M. Os números indicam o número de camadas, N, depositadas no eléctrodo. N par corresponde a filmes cuja camada terminal é PAH, N ímpar caracteriza filmes cuja camada terminal é PSS. A velocidade de rotação do eléctrodo é $w = 900 \text{ rpm}$; a velocidade de varrimento é $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	78
Figura 3.5: Variação da intensidade de corrente, medida a 600 mV, na presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 1 mM em (a) NaClO ₄ 0,5 M ou (b) Ba(ClO ₄) ₂ 0,1 M, em função do número de camadas de polielectrólitos depositadas no eléctrodo; $w = 900 \text{ rpm}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	79
Figura 3.6: Representação gráfica de $\log [i / (i_{La} - i)]$ em função do potencial aplicado, para resultados obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH) _{N/2} , na presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 1 mM em (a) NaClO ₄ 0,5 M ou (b) Ba(ClO ₄) ₂ 0,1 M. O número de camadas, N, está indicado no gráfico: N par caracteriza os filmes cuja camada terminal é PAH e N ímpar representa os filmes cuja camada terminal é PSS. Apresenta-se também a representação linear esperada para um sistema reversível envolvendo a troca de um electrão.	80
Figura 3.7: Voltamogramas lineares obtidos com eléctrodo rotativo de disco, usando (a) Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₂ (portanto, com N = 4), ou (b) Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₅ +PSS (portanto, com N = 11), na presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 1 mM em NaClO ₄ 0,5 M. As várias velocidades de rotação, w, estão indicadas nos gráficos; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	81
Figura 3.8: Voltamogramas lineares obtidos com eléctrodo rotativo de disco, usando (a) Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₂ (portanto, com N = 4), ou (b) Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₆ +PSS (portanto, com N = 13), na presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 1 mM em Ba(ClO ₄) ₂ 0,5 M. As várias velocidades de rotação, w, estão indicadas nos gráficos; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	81
Figura 3.9: Esquemas de permeabilidade por membrana (a) e por poros e canais (b) através do filme, desde a solução até à superfície do eléctrodo.	83

- Figura 3.10:** Gráficos de Koutecký-Levich para os eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM em NaClO₄ 0,5 M; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Os números junto das curvas indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, N: N par caracteriza os filmes cuja camada terminal é PAH e N ímpar representa os filmes cuja camada terminal é PSS. 84
- Figura 3.11:** Gráficos de Koutecký-Levich para os eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM em Ba(ClO₄)₂ 0,1 M; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Os números junto das curvas indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, N: N par caracteriza os filmes cuja camada terminal é PAH e N ímpar representa os filmes cuja camada terminal é PSS. 85
- Figura 3.12:** Perfis de concentração das espécies iónicas em equilíbrio num filme com 5 camadas ($N = 5$) para $c_{45}^s / X = 0,17$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$ e $\alpha = 0$: [Fe(CN)₆]⁴⁻ (linha tracejada, $k = 1$), K⁺ (linha pontuada, $k = 2$), [Fe(CN)₆]³⁻ (linha contínua, $k = 3$), Ba²⁺ (linha com traço e ponto, $k = 4$) e ClO₄⁻ (linha contínua, $k = 5$). 92
- Figura 3.13:** Voltamogramas calculados para o número de camadas N indicado junto dos gráficos. Os parâmetros utilizados no cálculo foram os seguintes: $c_{45}^s / X = 0,17$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$, $\alpha = 0$ e $P_1 = P_3 = 0,1 \text{ cm s}^{-1}$ 93
- Figura 3.14:** Perfis de concentração das espécies iónicas em equilíbrio num filme com 5 camadas ($N = 5$) para $c_{45}^s / X = 0,17$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$, $\alpha = 0$ e $P_1 = P_3 = 0,1 \text{ cm s}^{-1}$, correspondentes a uma intensidade de corrente $I = 14,45 \text{ } \mu\text{A}$ (próxima do valor limite $I_L = 14,48 \text{ } \mu\text{A}$): [Fe(CN)₆]⁴⁻ (linha tracejada, $k = 1$), K⁺ (linha pontuada, $k = 2$), [Fe(CN)₆]³⁻ (linha contínua, $k = 3$), Ba²⁺ (linha com traço e ponto, $k = 4$) e ClO₄⁻ (linha contínua, $k = 5$). 93
- Figura 3.15:** Voltamogramas calculados para o número de camadas N indicado junto dos gráficos e para um excesso de carga na última camada $\alpha = 0,33$. Os restantes parâmetros utilizados são iguais aos indicados na Figura 3.13. 95
- Figura 3.16:** Voltamogramas calculados para o número de camadas N indicado junto dos gráficos. Os parâmetros utilizados no cálculo foram os seguintes: $c_{45}^s / X = 2,5$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$, $\alpha = 0$ e $P_1 = P_3 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ 96
- Figura 3.17:** Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN)₆]³⁻ 1 mM em NaClO₄ 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, numa gama de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os números indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, N: valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito na Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados. 98
- Figura 3.18:** Circuitos eléctricos equivalentes: (a) circuito de Randles, (b) circuito de Randles modificado, usado no ajuste aos resultados experimentais. R_Ω – resistência da solução, C_{dc} – capacidade da dupla camada, R_{tc} – resistência de transferência de carga, W – impedância de Warburg, Q_1 – elemento de fase constante equivalente a C_{dc} quando $n = 1$, R'_{tc} – resistência de transferência de carga aparente ou associação de R_{tc} com a resistência de transporte (ver texto), Q_2 – elemento de fase constante equivalente a W quando $n = 0,5$, R_m – resistência devida a queda óhmica ao longo do filme. 99
- Figura 3.19:** Perfis de difusão (em azul) através do filme em três etapas diferentes da construção: (a) difusão através de locais não cobertos do eléctrodo, para um número reduzido de camadas, (b) difusão através de capilares parcialmente

cobertos, para número moderado de camadas, (c) comportamento semelhante a membrana homogênea, quando o número de camadas é elevado [42].	102
Figura 3.20: Circuito eléctrico equivalente que traduz o modelo dos caminhos preferenciais [41]. R_{Ω} – resistência da solução, C_f – capacidade do filme, R_f – resistência do filme, C_{dc} – capacidade da dupla camada, R'_{tc} – resistência de transferência de carga aparente, R_m – resistência devida a queda óhmica ao longo do filme, Z_d – impedância de difusão, desenvolvida para um conjunto de microelectrodos.	103
Figura 3.21: Ajuste (linhas) do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos com electrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH) _{N/2} , apresentados na Figura 3.17. Os números indicam o número de camadas depositadas no electrodo, N: valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS [42].	104
Figura 4.1: Esquema ilustrativo da influência da temperatura na permeabilidade de cápsulas de polielectrólitos.	109
Figura 4.2: Voltamogramas cíclicos obtidos a diferentes temperaturas (indicadas no gráfico), com um electrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₃ +PSS na presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 1 mM e [Fe(CN) ₆] ³⁻ 1 mM em NaClO ₄ 0,5 M. A velocidade de varrimento é $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ [42].	113
Figura 4.3: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos a diferentes temperaturas (indicadas no gráfico), com um electrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₃ +PSS na presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN) ₆] ³⁻ 1 mM em NaClO ₄ 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} , num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz.	114
Figura 4.4: Ajuste (linhas) do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos a diferentes temperaturas, com um electrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₃ +PSS, apresentados na Figura 4.3 [42].	115
Figura 4.5: Gráfico do logaritmo do coeficiente de difusão no filme em função do inverso da temperatura, relativo aos valores dos parâmetros de ajuste da Tabela 4.2 [42].	116
Figura 4.6: Estudo de um electrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₃ +PSS na presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN) ₆] ³⁻ 1 mM em NaClO ₄ com diferentes concentrações: (a) voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} ; (b) diagramas de EIE, obtidos ao potencial de equilíbrio do par [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} , num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz (as linhas representam o ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados).	118
Figura 4.7: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} , na presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 1 mM em Ba(ClO ₄) ₂ 0,1 M, com electrodos modificados do tipo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₄ preparados sem NaClO ₄ ou com NaClO ₄ 1 M nas soluções de polielectrólitos.	120
Figura 4.8: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com um electrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₃ na presença de [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ 1 mM em Ba(NO ₃) ₂ c M, ao potencial de equilíbrio da espécie electroactiva (E = -160 mV), num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os valores de c estão indicados no gráfico. As linhas representam o ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados.	121
Figura 4.9: Relação entre a concentração de electrólito de suporte e o inverso de R'_{tc} , obtida por ajuste do modelo derivado de Randles aos resultados experimentais apresentados na Figura 4.8.	121

- Figura 4.10:** Diagramas de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN)₆]³⁻ 1 mM em NaClO₄ 0,1 M, KClO₄ 0,1 M, Ca(ClO₄)₂ 0,1 M, Ba(ClO₄)₂ 0,1 M ou La(ClO₄)₃ 0,1 M, ao potencial de equilíbrio do par oxido/redutor [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas representam o ajuste do modelo de Randles modificado aos pontos experimentais representados. 122
- Figura 4.11:** Diagramas de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃ na presença de [Ru(NH₃)₆]³⁺ 1 mM em NaNO₃, KNO₃, Ca(NO₃)₂ ou Ba(NO₃)₂ 0,1 M, ao potencial de equilíbrio da espécie electroactiva, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas representam o ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados. 123
- Figura 4.12:** Relação entre os valores de R'_{tc} obtidos para a reacção de (a) [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (Figura 4.10) e (b) [Ru(NH₃)₆]³⁺ (Figura 4.11), na presença de diferentes electrólitos e os valores de condutividade molar limite em solução para os catiões desses electrólitos. 124
- Figura 4.13:** ajuste (linhas) do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS, na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em diferentes electrólitos com concentração 0,1 M, apresentados na Figura 4.10 [42]. 125
- Figura 4.14:** Esquema ilustrativo da influência do electrólito de suporte na estrutura de filmes de polieletrólitos. 127
- Figura 4.15:** Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN)₆]³⁻ 1 mM em NaClO₄ 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os números indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, *N*: valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados. 129
- Figura 4.16:** Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com eléctrodos Au+MPA+(PAH+PSS)_{N/2}, na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN)₆]³⁻ 1 mM em NaClO₄ 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os números indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, *N*: valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PSS e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PAH. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados. 130
- Figura 4.17:** Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com eléctrodos Au+AHT+(PSS+PAH)_{N/2}, na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN)₆]³⁻ 1 mM em NaClO₄ 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os números indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, *N*: valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais. 133
- Figura 4.18:** Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com eléctrodos Au+AUT+(PSS+PAH)_{N/2}, na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN)₆]³⁻ 1 mM em NaClO₄ 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os números indicam o

- número de camadas depositadas no eléctrodo, N : valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais..... 133
- Figura 4.19:** Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com filmes $(PSS+PAH)_2$, depositados sobre eléctrodos de ouro previamente modificados com cisteamina (Cist.), 6-amino-1-hexanotiol (AHT) ou 11-amino-1-undecanotiol (AUT), na presença de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 1 mM + $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1 mM em $NaClO_4$ 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais. 135
- Figura 4.20:** Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com filmes $(PSS+PAH)_2+PSS$, depositados sobre eléctrodos de ouro previamente modificados com cisteamina (Cist.), 6-amino-1-hexanotiol (AHT) ou 11-amino-1-undecanotiol (AUT), na presença de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 1 mM + $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1 mM em $NaClO_4$ 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais. 136
- Figura 4.21:** Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com filmes $(PSS+PAH)_3+PSS$, depositados sobre eléctrodos de ouro previamente modificados com cisteamina (Cist.) ou 6-amino-1-hexanotiol (AHT), na presença de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 1 mM + $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1 mM em $NaClO_4$ 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais..... 136
- Figura 4.22:** Variação total da massa depositada no cristal de quartzo com filme de ouro, previamente modificado com cisteamina (quadrados abertos) ou 11-amino-1-undecanotiol (quadrados preenchidos), em função do número de camadas de polieletrólitos depositadas, N , na preparação do filme $(PSS+PAH)_{N/2}$. Os valores de N pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e os valores de N ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS..... 138
- Figura 5.1:** Esquema ilustrativo da utilização de um filme de polieletrólitos na construção de um sensor, tirando partido da sua permeabilidade selectiva. Na ausência de filme (a), as duas espécies – analito e interferente – atingem a superfície do eléctrodo, sofrendo reacção electroquímica. Na presença de filme (b) só o analito sofrerá reacção electroquímica na superfície do eléctrodo. 140
- Figura 5.2:** Voltamogramas cíclicos obtidos com eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 1 mM + $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1 mM em (a) $NaClO_4$ 0,1 M, (b) $NaClO_4$ 0,1 M + $Ba(ClO_4)_2$ 0,5 mM, (c) $NaClO_4$ 0,099 M + $Ba(ClO_4)_2$ 1 mM, (d) $NaClO_4$ 0,098 M + $Ba(ClO_4)_2$ 2 mM, (e) $NaClO_4$ 0,096 M + $Ba(ClO_4)_2$ 4 mM, (f) $NaClO_4$ 0,094 M + $Ba(ClO_4)_2$ 6 mM, (g) $NaClO_4$ 0,08 M + $Ba(ClO_4)_2$ 0,02 M, com velocidade de varrimento $v = 50$ mV s⁻¹. 144
- Figura 5.3:** Diagramas de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 1 mM + $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1 mM em (a) $NaClO_4$ 0,1 M, (b) $NaClO_4$ 0,1 M + $Ba(ClO_4)_2$ 0,5 mM, (c) $NaClO_4$ 0,099 M + $Ba(ClO_4)_2$ 1 mM, (d) $NaClO_4$ 0,098 M + $Ba(ClO_4)_2$ 2 mM, (e) $NaClO_4$ 0,096 M + $Ba(ClO_4)_2$ 4 mM, (f) $NaClO_4$ 0,094 M + $Ba(ClO_4)_2$ 6 mM, (g) $NaClO_4$ 0,08 M + $Ba(ClO_4)_2$ 0,02 M, ao potencial de equilíbrio do par $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas

representam o ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados. 145

Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos obtidos com eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃ na presença de [Ru(NH₃)₆]³⁺ 1 mM em (a) NaNO₃ 0,1 M, (b) NaNO₃ 0,1 M + Ba(NO₃)₂ 0,5 mM, (c) NaNO₃ 0,098 M + Ba(NO₃)₂ 2 mM, (d) NaNO₃ 0,094 M + Ba(NO₃)₂ 6 mM, com velocidade de varrimento $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 148

Figura 5.5: Diagramas de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃ na presença de [Ru(NH₃)₆]³⁺ 1 mM em (a) NaNO₃ 0,1 M, (b) NaNO₃ 0,1 M + Ba(NO₃)₂ 0,5 mM, (c) NaNO₃ 0,098 M + Ba(NO₃)₂ 2 mM, (d) NaNO₃ 0,094 M + Ba(NO₃)₂ 6 mM, ao potencial de equilíbrio do par [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+}, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas representam o ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados. 148

Figura 5.6: Variação da frequência de vibração do cristal de quartzo, modificado com um filme (PSS+PAH)₅, durante a adição de solução de Ba²⁺ à solução de NaClO₄ 0,1 M existente na célula, originando uma concentração de Ba²⁺ na célula igual a (a) 0,5 mM, (b) 1 mM, (c) 4 mM, (d) 6 mM, (e) 10 mM, (f) 20 mM e (g) 50 mM. 150

Figura 5.7: Espectros de UV de um filme com nove camadas, (PSS+PAH)₄+PSS, obtidos após a construção do filme, após a imersão em solução de NaClO₄ 0,5 M durante uma noite e após a subsequente imersão em solução de Ba(ClO₄)₂ 0,5 M durante uma noite. Apresenta-se também o espectro obtido após a deposição da oitava camada, para comparação. 151

Figura 5.8: Voltamogramas obtidos com um eléctrodo rotativo de disco de Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS, com velocidade de rotação de 900 rpm, na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN)₆]³⁻ 1 mM em (a) NaClO₄ 0,1 M, (b) NaClO₄ 0,1 M + Ba(ClO₄)₂ 0,5 mM, (c) NaClO₄ 0,099 M + Ba(ClO₄)₂ 1 mM, (d) NaClO₄ 0,098 M + Ba(ClO₄)₂ 2 mM, (e) NaClO₄ 0,096 M + Ba(ClO₄)₂ 4 mM, (f) NaClO₄ 0,094 M + Ba(ClO₄)₂ 6 mM, (g) NaClO₄ 0,08 M + Ba(ClO₄)₂ 0,02 M, (h) NaClO₄ 0,05 M + Ba(ClO₄)₂ 0,05 M, com velocidade de varrimento $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 152

Figura 5.9: Representação gráfica de $\log [(i_{Lc} - i) / (i - i_{La})]$ em função do potencial aplicado, para resultados obtidos com um eléctrodo rotativo de disco de Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de diferentes concentrações de Ba²⁺ em solução (entre 0 e 0,050 M). Inclui-se também a representação linear esperada para um sistema reversível envolvendo a troca de um electrão. 152

Figura 5.10: Variação da intensidade de corrente, medida a E = 600 mV, em função da concentração de Ba²⁺ em solução, obtida na análise de um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS, com velocidade de rotação de 900 rpm, na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN)₆]³⁻ 1 mM em NaClO₄ (0,1 - c) M + Ba(ClO₄)₂ c M). 153

Figura 5.11: Variação da intensidade de corrente em função do logaritmo da concentração de Ba²⁺ em solução. A intensidade de corrente, medida a E = 600 mV, foi obtida no estudo de um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS, com velocidade de rotação de 900 rpm, na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN)₆]³⁻ 1 mM em NaClO₄ (0,1 - c) M + Ba(ClO₄)₂ c M). A linha a tracejado indica a zona de saturação do sistema. 154

Figura 5.12: Imagem de microscopia de força atómica de um filme de polieletrólitos com doze pares de camadas, (PSS+PAH)₁₂, depositado sobre mica. 155

Figura 5.13: Imagem de microscopia de força atómica de um filme de polieletrólitos com doze pares de camadas, (PSS+PAH)₁₂, depositado sobre mica, após a imersão em solução de catião bário durante uma noite. 155

Figura 5.14: Espectros de UV-Visível de várias misturas de solução de PSS 1 mM (relativamente ao monómero) com soluções de Ba ²⁺ com diferentes concentrações, indicadas no gráfico.	157
Figura 6.1: Esquema ilustrativo da construção de um filme de polielectrólitos na superfície de um eléctrodo de ouro.	160
Figura 6.2: Resumo da variação dos parâmetros de ajuste do modelo dos caminhos preferenciais com a temperatura (quadrados abertos) e com a natureza do electrólito de suporte, representado pelo catião respectivo (quadrados preenchidos). A condutividade do electrólito aumenta na seguinte ordem do catião: Na ⁺ < K ⁺ < Ca ²⁺ < Ba ²⁺ < La ³⁺ . (a) R_f – resistência do filme, (b) D_R – razão entre os coeficientes de difusão da espécie electroactiva no filme e em solução, (c) θ – grau de cobertura, (d) r_a – raio médio dos poros.	162
Figura 6.3: Esquema do funcionamento do biossensor construído através da imobilização de nitrato reductase num filme de polielectrólitos. A redução de nitrato a nitrito é catalisada pela nitrato reductase, que é posteriormente regenerada pelo metilviologénio (MV ⁺) resultante da redução de MV ²⁺ presente em solução. Assim, a intensidade de corrente devida à reacção de redução de MV ²⁺ será proporcional à quantidade de MV ²⁺ em solução, adicionada da quantidade resultante da regeneração da enzima – corrente electrocatalítica.....	165
Figura 6.4: Voltamogramas cíclicos obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₂ +NR em solução tampão fosfato 0,1 M, pH = 7,5, na ausência (a) e na presença ((b) a (d)) de MV ²⁺ 0,26 mM, com diferentes concentrações de nitrato: 0 mM (b) , 1 mM (c) e 5 mM (d) . A velocidade de varrimento utilizada foi $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	166
Figura 6.5: Voltamogramas cíclicos obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAArg) ₂ +NR em solução de acetato de sódio 0,1 M, pH = 7,5, na ausência (a) e na presença ((b) a (d)) de MV ²⁺ 0,26 mM, com diferentes concentrações de nitrato: 0 mM (b) , 1 mM (c) e 5 mM (d) . A velocidade de varrimento utilizada foi $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	167

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Atribuição de bandas de FTIRRAS para o filme multicamadas de (PSS+PAH) [32].	53
Tabela 2.2: Valores da variação total de frequência de vibração (ΔF) e de massa (Δm) provocados pela deposição de N camadas de polielectrólitos e correspondentes valores da espessura do filme (d), estimados a partir dos primeiros, considerando que a densidade dos polímeros é 1,2 [101, 133].	57
Tabela 2.3: Exemplos de valores dos parâmetros obtidos do ajuste da Equação 2.4 aos resultados experimentais da variação de frequência durante a deposição do polielectrólito.	60
Tabela 2.4: Percentagens atómicas previstas e obtidas através dos resultados de XPS, para o último par de camadas do filme (PSS+PAH) ₂ +(PSS _{modificado} +PAH) ₄ .	64
Tabela 2.5: Percentagens atómicas previstas e obtidas através dos resultados de XPS, para o último par de camadas do filme (PSS+PAH) ₂ +(PSS _{modificado} +PAH) ₄ .	65
Tabela 3.1: Valores de intensidades de corrente e potenciais de pico, relativos aos voltamogramas da Figura 3.2, obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH) _{N/2} , com diferentes números de camadas, N .	76
Tabela 3.2: Valores de intensidades de corrente e potenciais de pico, relativos aos voltamogramas da Figura 3.3, obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH) _{N/2} , com diferentes números de camadas, N : valores pares de N correspondem aos filmes cuja camada terminal é PAH e os valores ímpares de N caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS.	77
Tabela 3.3: Quedas interfaciais de potencial $f\Delta_i^{+1}\phi$ num filme com 5 camadas para $c_{45}^s / X = 0,17$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$, $\alpha = 0$, $P_1 = P_3 = 0,1 \text{ cm s}^{-1}$ e intensidades de corrente próximas de $I_L / 2$ e de $I_L = 14,48 \mu\text{A}$.	94
Tabela 3.4: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.18 (b), ajustado aos resultados de EIE obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH) _{N/2} com diferentes números de camadas, N , representados na Figura 3.17. Os valores pares de N representam os filmes cuja camada terminal é PAH e os valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS.	100
Tabela 3.5: Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH) _{N/2} , com N camadas: os valores pares de N representam os filmes cuja camada terminal é PAH e os valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS. A incerteza do valor é dada para um intervalo de confiança de 95 %.	105
Tabela 4.1: Valores de intensidades de corrente e potenciais de pico, relativos aos voltamogramas da Figura 4.2, obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₃ +PSS a diferentes temperaturas.	113
Tabela 4.2: Valores dos parâmetros de ajuste do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos a diferentes temperaturas, com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₃ +PSS. A incerteza do valor é dada para um intervalo de confiança de 95 %.	115
Tabela 4.3: valores dos parâmetros de ajuste do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₃ +PSS,	

na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em diferentes electrólitos com concentração 0,1 M. A incerteza do valor é dada para um intervalo de confiança de 95 %.	126
Tabela 4.4: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.18 (b), ajustado aos resultados de EIE obtidos com eléctrodos Au+MPA+(PAH+PSS) _{N/2} com diferentes números de camadas <i>N</i> , representados na Figura 4.16. Valores de <i>N</i> pares representam os filmes cuja camada terminal é PSS e valores ímpares de <i>N</i> caracterizam os filmes cuja camada terminal é PAH.	131
Tabela 4.5: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.18 (b), ajustado aos resultados de EIE obtidos com eléctrodos Au+AHT+(PSS+PAH) _{N/2} e Au+AUT+(PSS+PAH) _{N/2} , com diferentes números de camadas, <i>N</i> , representados nas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente. Os valores de <i>N</i> pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e os valores de <i>N</i> ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS.	134
Tabela 5.1: Valores de intensidades de corrente e potenciais de pico relativos aos voltamogramas da Figura 5.2, obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₃ +PSS na presença de diferentes concentrações de Ba ²⁺ em solução.	144
Tabela 5.2: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.18 (b), ajustado aos resultados de EIE obtidos com eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₃ +PSS na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em NaClO ₄ (0,1 - <i>c</i>) M + Ba(ClO ₄) ₂ <i>c</i> M, representados na Figura 5.3.	146
Tabela 5.3: Valores de intensidades de corrente e potenciais de pico relativos aos voltamogramas da Figura 5.4, obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH) ₃ na presença de diferentes concentrações de Ba ²⁺ em solução.	149

Índice de Quadros

Quadro 2.1: Fórmulas de estrutura dos alcanotóis ω -modificados, utilizados na modificação da superfície de ouro.	45
Quadro 2.2: Fórmulas de estrutura dos monómeros dos polielectrólitos utilizados.....	47
Quadro 2.3: Fórmulas de estrutura do corante e do monómero do policatião utilizados.....	50
Quadro 6.1: Fórmulas de estrutura dos monómeros da poli(alilamina) e da poli(arginina).....	167

Símbolos e abreviaturas

SÍMBOLOS

A	área do eléctrodo
A	factor pré-exponencial de Arrhenius
c_k^e	concentração da espécie k na superfície do eléctrodo
c_k^f	concentração da espécie k na superfície do filme
c_k^i	concentração da espécie k na camada i de polielectrólito
c_k^s	concentração da espécie k em solução
c_{21}^s	concentração de $K_4[Fe(CN)_6]$ em solução
c_{23}^s	concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$ em solução
c_{45}^s	concentração de electrólito de suporte em solução
C	concentração
C_{dc}	capacidade da dupla camada eléctrica
C_f	capacidade do filme
C_O	concentração da espécie O em solução
C_R	concentração da espécie R em solução
C_S	concentração em solução
d	espessura
D	coeficiente de difusão
D_F	coeficiente de difusão no filme
D_k	coeficiente de difusão da espécie k
D_O	coeficiente de difusão da espécie O
D_R	$= D_k^f / D_k^s$
D_R	coeficiente de difusão da espécie R
D_S	coeficiente de difusão em solução
D_k^f	coeficiente de difusão da espécie k no filme
D_k^s	coeficiente de difusão da espécie k em solução
$E_{1/2}$	potencial de meia-onda

$E_{1/2}^{irr}$	potencial de meia-onda para um processo irreversível
E_a	energia de activação
E_f	potencial final de um varrimento de potencial
E_{max}	potencial superior de inversão de sentido de um varrimento cíclico de potencial
E_{min}	potencial inferior de inversão de sentido de um varrimento cíclico de potencial
$E_{p/2}$	potencial a meia altura do pico
E_{pa}	potencial de pico anódico
E_{pc}	potencial do pico catódico
ΔE_p	diferença de potencial entre os picos anódico e catódico
f	$= F / RT$
F	constante de Faraday
F_q	frequência de vibração fundamental do cristal de quartzo
ΔF	variação da frequência de vibração do cristal
ΔF_{final}	variação da frequência de vibração do cristal no equilíbrio (saturação)
i	intensidade de corrente
i_F	intensidade de corrente que caracteriza a difusão no filme
i_L	intensidade de corrente limite
i_{La}	intensidade de corrente limite do processo anódico
i_{Lc}	intensidade de corrente limite do processo catódico
i_{pa}	intensidade de corrente do pico anódico
i_{pc}	intensidade de corrente do pico catódico
i_p	intensidade de corrente que caracteriza a contribuição da cinética de penetração no filme
i_S	intensidade de corrente que caracteriza a difusão em solução
I	intensidade de corrente (na secção II de 3.4)
I_0	intensidade de corrente de permuta
I_L	intensidade de corrente limite (na secção II de 3.4)
j	$= \sqrt{-1}$
J_k	densidade de fluxo da espécie k
k	coeficiente de extinção
k	velocidade específica
K_k	coeficiente de partição da espécie k entre o filme e a solução
K_P	coeficiente de partição entre o filme e a solução
Δm	variação de massa

n	índice de refração
n	número de electrões envolvidos no processo
n_{PAH}	número de camadas de polialilamina
n_{PSS}	número de camadas de poliestirenosulfonato
N	número de camadas depositadas
P_k	permeabilidade de uma camada neutra à espécie k
P_k^i	permeabilidade da camada i à espécie k
P_k^T	permeabilidade do filme à espécie k
$(P_k^T)_n$	permeabilidade de um filme neutro à espécie k
Q	elemento de fase constante
r_a	raio médio das áreas circulares activas
r_b	raio médio da área inactiva que rodeia a área activa
R	constante dos gases ideais
R	proporção entre monómero e complexo nos polielectrólitos modificados
R_0	metade da distância média entre os centros de dois poros vizinhos
R_a	raio médio dos poros
R_f	resistência do filme
R_m	resistência devida a queda óhmica ao longo do filme
R_{tc}	resistência de transferência de carga
R_Ω	resistência da solução
R'_{tc}	resistência de transferência de carga aparente
T	temperatura
v	velocidade de varrimento de potencial
w	velocidade de rotação do eléctrodo
W	impedância de Warburg
x^i	coordenada de posição na camada i de polielectrólito
X^i	concentração de grupos carregados na camada i de polielectrólito
$\%X$	percentagem atómica do elemento X
z_k	carga da espécie k
Z	impedância electroquímica
Z_d	impedância de difusão
Z'	componente real da impedância electroquímica
Z''	componente imaginária da impedância electroquímica

α	excesso de carga na última camada do filme
α_a	coeficiente de transferência de carga para um processo anódico
α_c	coeficiente de transferência de carga para um processo catódico
θ	grau de cobertura do eléctrodo
λ°	condutividade molar limite em solução
μ_q	coeficiente de elasticidade do quartzo
ν	viscosidade cinemática (razão entre a viscosidade e a densidade da solução)
ρ_q	densidade do quartzo
ϕ^e	potencial do eléctrodo
ϕ^i	potencial da camada i
$\Delta_i^{i+1}\phi$	queda de potencial na interface entre as camadas i e $i+1$
ω	frequência angular
ω^i	carga de cada grupo carregado na camada i de polielectrólito

ACRÓNIMOS E ABREVIATURAS

ACS	Sociedade Americana de Química (<i>American Chemical Society</i>)
AFM	microscopia de força atómica (<i>atomic force microscopy</i>)
cist.	cisteamina
conc.	concentrado
EIE	espectroscopia de impedância electroquímica
ERD	eléctrodo rotativo de disco
FTIRRAS	espectroscopia de infravermelho de reflexão-absorção com transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy</i>)
GOx	glucose oxidase
ITO	óxido de estanho dopado com índio
LB	Langmuir-Blodgett
LED	díodos emissores de luz
MCT	HgCdTe
MM	massa molar

MV	metilviologénio
NR	nitrato reductase
PAH	hidroclorato de poli(alilamina)
PAH _{modificado}	hidroclorato de poli(alilamina) modificado com complexo [Cu(3-MeOsald)]
pArg	poli(L-arginina)
PDDA	cloreto de poli(dialildimetilamónio)
Pol	segmento carregado do polianião
Pol ⁺	segmento carregado do policatião
PPV	poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)
PSS	poli(4-estirenosulfonato) de sódio
PSS _{modificado}	poli(4-estirenosulfonato) de sódio modificado com complexo [Cu(3-MeOsald)]
QCM	balança de cristal de quartzo (<i>quartz crystal microbalance</i>)
sat.	saturado
SPAn	polianilina sulfonada
SPM	microscopia de varrimento de sonda (<i>scanning probe microscopy</i>)
STM	microscopia de varrimento de túnel (<i>scanning tunnelling microscopy</i>)
TMS	(N-2-aminoetil-3-aminopropil)trimetoxissilano
UV	ultravioleta
VC	voltametria cíclica
VL	voltametria de varrimento linear
XPS	espectroscopia fotoelectrónica de raios X (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

Prólogo

Entendo um Doutoramento não como um fim, mas como um início. Para quem pretende trabalhar em ciência, como eu, o doutoramento constitui um certificado de competências para se iniciar uma carreira como investigador ou – porquê ter medo da palavra – cientista. Considero que para realizar um trabalho destes com sucesso, mais do que currículo académico, é necessário estar disposto a tentar sem medo de errar, a correr riscos e, sobretudo, a perguntar... muito! São as perguntas, não as respostas, que fazem avançar o trabalho. É da discussão entre opiniões contrárias, onde tudo se pergunta e tudo é posto em causa, que surgem as melhores ideias e as teorias mais bem fundamentadas. Usando uma frase, já atribuída a diversos autores:

“Investigação é ver o que todos viram e pensar o que ninguém pensou: muitos viram a maçã cair, mas apenas Newton perguntou porquê!”

Foi com este espírito que aceitei o convite do Prof. António Fernando Silva para realizar um Doutoramento em Química na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, integrado no Laboratório de Electroquímica e Química Analítica (LEQA).

O LEQA, que constitui a linha 4 do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto, está envolvido em projectos de investigação no âmbito da Electroquímica, Química de Superfícies e Química Analítica. Um desses projectos, que levou à participação no projecto europeu “SUSANA – *Supramolecular Self-Assembled Nanostructures*”, versa o desenvolvimento de superfícies funcionalizadas e filmes nanoestruturados, no qual se insere a presente tese.

Mais concretamente, com o trabalho desenvolvido no contexto deste Doutoramento, pretende-se compreender o processo de transporte iónico através de filmes de polielectrólitos construídos pela técnica da automontagem electrostática, com o objectivo de propor um modelo de permeabilidade para estes sistemas.

Com a compreensão do processo de transporte, potencia-se o desenvolvimento de aplicações que estão dependentes desta propriedade do sistema. Assim, o objectivo final do

Doutoramento é o desenvolvimento de um sensor utilizando filmes de polieletrólitos, tirando partido do conhecimento adquirido com o estudo da sua permeabilidade.

A tese encontra-se organizada em seis capítulos, que podem ser agrupados em três partes.

A primeira parte é constituída pelo primeiro capítulo, no qual se descreve o estado do conhecimento científico actual em torno dos filmes de polieletrólitos. É um capítulo de revisão bibliográfica, no qual são comparados métodos alternativos de preparação de filmes, enumeradas algumas das técnicas de caracterização mais utilizadas, discutida a estrutura dos filmes preparados pela técnica da automontagem electrostática e apontadas algumas das mais relevantes aplicações deste tipo de sistemas.

A segunda parte é constituída por quatro capítulos, nos quais é feita a discussão do trabalho realizado no âmbito deste Doutoramento. Cada um dos capítulos é iniciado por uma breve revisão bibliográfica sobre o assunto a ser tratado nesse capítulo, com o objectivo de lançar as bases para a discussão que se segue. Assim, no segundo capítulo é abordada a construção dos filmes de polieletrólitos e derivados, caracterizada por várias técnicas de análise diferentes. As técnicas electroquímicas não são propositadamente referidas neste capítulo, uma vez que apesar de permitirem verificar se a construção do filme é efectiva ou não, não fornecem informação sobre a qualidade dessa construção. No terceiro e quarto capítulos, refere-se o estudo da permeabilidade de filmes de polieletrólitos depositados sobre eléctrodos de ouro a espécies electroactivas, em diferentes condições experimentais. Este estudo é feito usando diferentes técnicas electroquímicas: voltametria cíclica, voltametria linear com eléctrodo rotativo de disco e espectroscopia de impedância electroquímica. No terceiro capítulo explora-se a alteração da permeabilidade dos filmes com o aumento do número de camadas do filme, comparando vários modelos de transporte. No quarto capítulo explora-se, por sua vez, a alteração da permeabilidade causada pela variação de eventuais condições de influência após a preparação dos filmes, nomeadamente, a concentração e natureza do electrólito de suporte no qual o filme se encontra mergulhado no decorrer das experiências e a temperatura dessa solução. Acresce ainda o efeito do tamanho do ω -alcanotiol utilizado como modificante do ouro, sobre o qual o filme é depositado, na permeabilidade do filme. O quinto capítulo é reservado à discussão do comportamento de sensor para catião bário evidenciado por estes filmes em virtude da observação de reconhecimento molecular.

A terceira e última parte é constituída por um pequeno capítulo, no qual se reúnem as principais conclusões e ideias a reter do trabalho desenvolvido ao longo deste Doutoramento, perspectivando-se o trabalho a realizar a curto e médio prazo, como continuação deste projecto. Das perspectivas de trabalho futuro, salienta-se o desenvolvimento de um biossensor para anião nitrato utilizando uma enzima – nitrato reductase – imobilizada no filme de polielectrólitos.

Algumas partes deste trabalho resultam de colaborações que, julgo, contribuíram muito para o seu desenvolvimento, pelo que é devida a sua referência. Assim, o trabalho relativo à construção de filmes de polielectrólito e corante foi realizado em colaboração com o estudante Nuno Alberto, no âmbito do seu Seminário Científico que se inseria no tema deste Doutoramento. Do mesmo modo, o trabalho relativo à construção de filmes de polielectrólitos previamente modificados com complexos metálicos foi realizado em colaboração com a estudante Ana Cruz, no âmbito do seu Seminário Científico que se inseria no tema deste Doutoramento. Por último, faço referência à colaboração mais importante para o progresso deste trabalho: a colaboração com o Prof. José A. Manzanares e o Dr. Vladimir García Morales, do Departamento de Termodinâmica da Universidade de Valência. Foi graças a essa colaboração que, por um lado, se desenvolveu o modelo da sequência de membranas carregadas para explicar as tendências observadas nos estudos com o eléctrodo rotativo de disco e, por outro, se conseguiram efectuar os ajustes do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de espectroscopia de impedância electroquímica apresentados ao longo desta dissertação.

Espero ter conseguido escrever de forma clara e objectiva sobre a ciência que explorei, traduzindo no texto a alegria e o empenho com que sempre procurei abraçar este trabalho.

Capítulo

1. Filmes de polielectrólitos: um capítulo em nanociência e nanotecnologia

1.1. O interesse em nanociência

A vida é a propriedade mais complexa e mais fascinante da matéria e a Natureza mostra que a sua forma menor e mais simples apresenta dimensões nanoscópicas ou microscópicas. É esta escala de trabalho, que vai desde as décimas a uma centena de nanómetros, que tem sido abordada através da síntese de novos materiais (*bottom up*) e da miniaturização (*top down*) [1]. Desenvolveu-se assim uma nova área científica multidisciplinar – a Nanociência – que foi definida como o “estudo dos fenómenos e a manipulação e controlo da estrutura e propriedades dos materiais à escala atómica, molecular e macromolecular”. Cumplicemente, a Nanotecnologia corresponde ao “projecto, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas em que a matéria é nanoestruturada” [2].

Grande parte do trabalho realizado actualmente em nanociência e nanotecnologia procura a produção de novos materiais. A capacidade do controlo da microestrutura dos materiais com grande precisão (abaixo dos 100 nanómetros) permite pensar na obtenção de materiais com um novo conjunto de propriedades. Esta possibilidade de manipular a matéria à escala atómica e molecular foi conceptualmente explorada já em 1959, por Richard Feynman, na sua lição “*There’s plenty of room at the bottom*” [3], na qual se idealizava a Enciclopédia Britânica inteiramente escrita na cabeça de um alfinete! A implementação de ideias tão pioneiras teve de esperar pelo desenvolvimento de novas técnicas que dessem acesso a essa escala de trabalho, nomeadamente as técnicas de microscopia de varrimento de sonda, (SPM – *scanning probe microscopy*), como a microscopia de força atómica (AFM – *atomic force microscopy*) [2].

Para se compreender o alcance da Nanociência é fundamental tomar consciência do que significa um material com dimensões nanométricas, nomeadamente no que diz respeito à proporção de tamanho relativamente a materiais macroscópicos. A escrita da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete implicaria uma redução de cerca de 25000 vezes no tamanho das letras. Considerando outra analogia: colocar uma partícula esférica, com um raio

da ordem dos 5 nm, nas costas de uma formiga é equivalente a colocar uma bola de ténis num qualquer ponto da superfície ocupada por todo o distrito do Porto. Está a lidar-se, de facto, com dimensões extraordinariamente reduzidas.

Além da proeza que representa o controlo de materiais a uma escala tão reduzida, os materiais nanoscópicos não representam simplesmente miniaturas dos seus equivalentes macroscópicos. Podem, por exemplo, apresentar forma e estrutura diferentes. O carbono, enquanto sólido puro, existe normalmente como grafite, em que os átomos se organizam numa espécie de camadas de rede de anéis hexagonais e, mais raramente, como diamante, em que os átomos se organizam em estruturas tetraédricas. No entanto, existe uma terceira forma alotrópica do carbono, com dimensões nanométricas: os fulerenos, dos quais o exemplo mais famoso é o fulereno C_{60} , por vezes designado como futeboleno, devido à sua estrutura, esquematizada na Figura 1.1, fazer lembrar uma bola de futebol. A descoberta desta forma alotrópica do carbono valeu a Rick Smalley, Bob Curl e Harry Kroto o Prémio Nobel da Química em 1996.

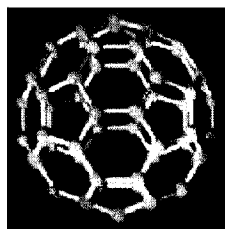


Figura 1.1: Estrutura química do fulereno C_{60} , terceira forma alotrópica do carbono.

Além da forma e da estrutura, os materiais nanoscópicos também apresentam propriedades diferentes relativamente aos seus equivalentes macroscópicos. Por exemplo, o ouro é amarelo no seu estado mais comum, mas considerando partículas de ouro com dimensões nanoscópicas, essa cor varia, podendo ser vermelho. Assim, para partículas de dimensões nanoscópicas, poderá ser possível adequar algumas das suas propriedades a determinada aplicação específica, bastando para isso alterar o seu tamanho [4].

Apesar de ainda se estar longe do domínio da Nanociência, já existem alguns exemplos verdadeiramente fascinantes e promissores, dos quais se destacam os dois que se apresentam em seguida: a roda nanomolecular e o nanocarro.

I. A roda nanomolecular

A roda é muitas vezes considerada como a invenção mais importante de sempre, servindo de base ao desenvolvimento de variados tipos de máquinas. De modo análogo, alguns investigadores consideram que o desenvolvimento da nanotecnologia e construção de nanomáquinas poderá ter como ponto de partida uma roda de dimensões nanoscópicas [5]. A sua descoberta foi atribuída muito recentemente a Fletcher *et al.* [5], quando observaram experimentalmente o movimento rotacional unidireccional de uma estrutura molecular, impulsionado por reacções químicas específicas que envolvem alternadamente a ruptura e a formação de ligações químicas [6]. A Figura 1.2 mostra de forma esquemática o princípio de funcionamento da roda nanomolecular proposta por Fletcher *et al.*, cuja interpretação reaccional está ilustrada na Figura 1.3.

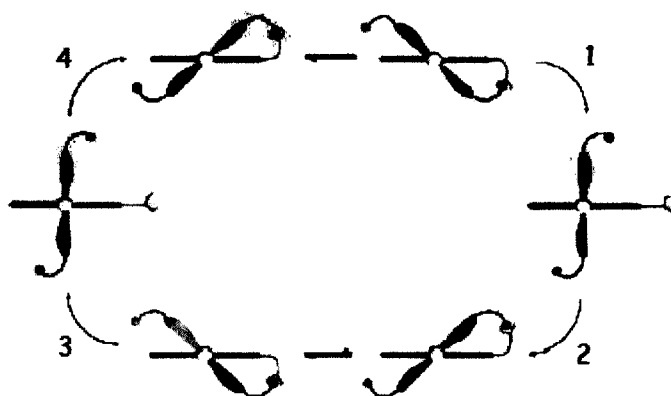


Figura 1.2: Esquema ilustrativo do movimento da roda nanomolecular, provocado por processos selectivos de ruptura (passos 1 e 3) e formação (passos 2 e 4) de ligações químicas. Uma parte da estrutura (a azul e amarelo) é conduzida num movimento rotacional, no sentido dos ponteiros do relógio relativamente a uma parte estática (vermelho). *Adaptada da referência 6.*

A utilização de um processo que engloba reacções químicas e passos de purificação, bem como o tempo associado a este tipo de processos, constitui uma desvantagem desta roda nanomolecular relativamente a outras já referidas na literatura e que são movimentadas por incidência de radiação electromagnética. Apesar desta contrariedade, o trabalho de Fletcher *et al.* tem a particularidade de provar que a rotação completa (360°) de uma estrutura molecular pode ocorrer exclusivamente por acção química [6].

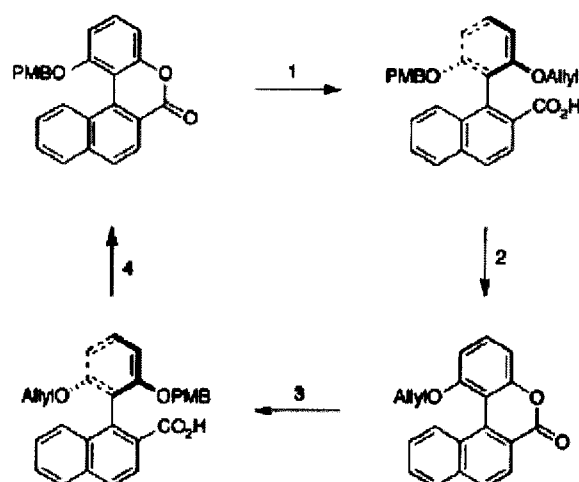


Figura 1.3: Estruturas moleculares e esquema reaccional do movimento rotacional esquematizado na Figura 1.2, controlado por processos selectivos de ruptura (passos 1 e 3) e formação (passos 2 e 4) de ligações químicas. Detalhes sobre os reagentes e condições utilizados nos vários passos do esquema reaccional podem ser encontrados na referência 6. *Adaptada da referência 6.*

II. O nanocarro

A noção de roda e de movimento rotacional, além de potenciar o desenvolvimento de (nano)motores, é facilmente associado ao desenvolvimento de veículos. Tour e colaboradores passaram da ideia à acção e apresentaram recentemente vários tipos de nanocarros [7]. Estes carros são estruturalmente simples e têm por base um chassis de cadeias de átomos de carbono. No extremo de cada eixo, ligou-se uma molécula de fulereno C_{60} , que tem forma praticamente esférica, funcionando como roda. As Figuras 1.4 (a) e (b) ilustram as estruturas moleculares dos nanocarros com três e quatro rodas, respectivamente.

A questão chave nestes sistemas é saber se os veículos se deslocam devido ao movimento das rodas ou se são arrastados ao longo da superfície. Tour e colaboradores defendem que há, de facto, rotação das moléculas C_{60} . Usando microscopia de varrimento de túnel (STM – *scanning tunnelling microscopy*), consegue observar-se o movimento do nanocarro representado na Figura 1.4 (b), a temperaturas da ordem dos 200 °C, para a frente, mas não para os lados. Isto significa que não é possível mover o carro paralelamente aos eixos, mas apenas na perpendicular, como seria de esperar se os fulerenos estivessem efectivamente a rodar. Por vezes observa-se uma alteração ao movimento linear, justificado pela independência da rotação dos vários fulerenos. É também possível mover o veículo, puxando-o com a ponta do microscópio, observando-se o mesmo tipo de movimento.

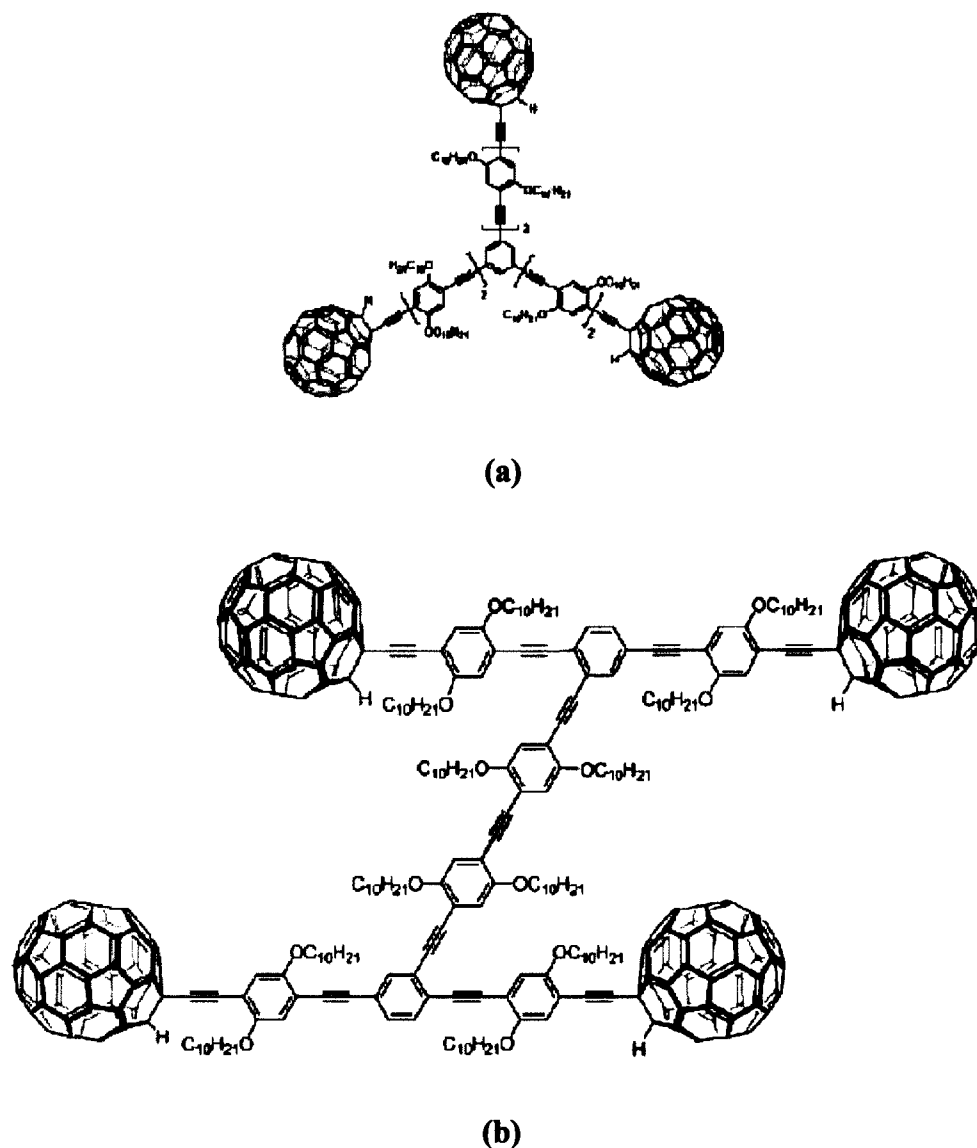


Figura 1.4: Estruturas moleculares de nanocarros com (a) três e (b) quatro rodas, constituídos por um chassis de cadeias de átomos de carbono, tendo no extremo de cada eixo uma molécula de fulereno C₆₀, na função de roda. *Adaptada da referência 7.*

Seguindo o mesmo raciocínio para o nanocarro com três rodas, representado na Figura 1.4 (a), seria de esperar um movimento circular, como é efectivamente referido na literatura [7]. Os movimentos referidos dos nanocarros com três e quatro rodas são esquematizados na Figura 1.5.

Perspectiva-se a investigação em torno do movimento de nanocarros em função da aplicação de campos eléctricos (em vez da acção da temperatura) e da sua utilização no transporte de pequenas moléculas ao longo de superfícies [7].

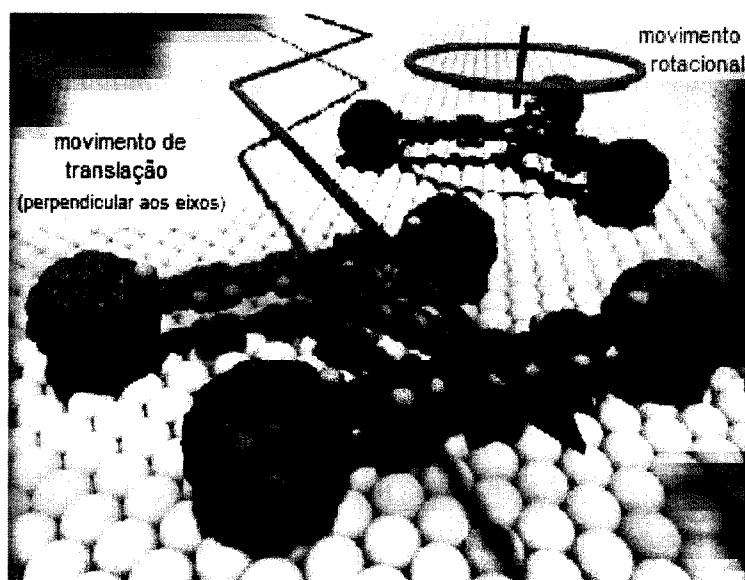


Figura 1.5: Esquema dos movimentos dos nanocarros. O nanocarro com três rodas apresenta movimento rotacional; o nanocarro com quatro rodas apresenta movimento, fundamentalmente, de translação, podendo surgir alterações devidas à independência da rotação dos vários fullerenos. Em ambos os casos, o movimento ocorre perpendicularmente aos eixos. *Adaptada da referência 7.*

Com o constante avanço da nanociência e da nanotecnologia, surgirão várias possibilidades de desenvolvimento de dispositivos à escala molecular, como aqueles aqui apresentados, procurando analogias a sistemas macroscópicos. No entanto, é necessário atender às diferenças entre os mecanismos nano e macroscópicos. Tem de se ter sempre presente que o trabalho em nanoescala – “*room at the bottom*” – não é simplesmente a miniaturização do trabalho à escala convencional [3, 5].

Apesar de ser uma escala acessível há relativamente pouco tempo, dependente do desenvolvimento de novas técnicas de preparação e caracterização de materiais, há já vários exemplos de aplicação da nanotecnologia em produtos comerciais, como por exemplo: revestimentos de protecção e anti-reflexo em lentes, catalisadores, cosméticos e tintas [8].

1.2. Da Química 3D à Química 2D: a construção de filmes finos

Do ponto de vista do controlo das dimensões, a Nanociência pode dividir-se em três áreas, de acordo com o número de dimensões controladas à escala molecular. Assim, na nanoescala a uma dimensão [2] englobam-se os filmes finos e as monocamadas, dos quais se consegue ter controlo nanométrico da espessura, mas não da área. Na nanoescala a duas

dimensões [2] consideram-se os nanofios e nanotubos, dos quais se salientam os nanotubos de carbono. Neste tipo de materiais, consegue-se um controlo nanométrico do diâmetro, obtendo-se comprimentos de alguns micrómetros. Caso se consigam obter comprimentos controlados, inferiores a 100 nm, considera-se um material englobado na nanoescala a três dimensões [2], na qual se estudam as nanopartículas: partículas com menos de 100 nm de diâmetro (em analogia a um modelo esférico). Estas partículas podem ser fundamentalmente metálicas, semi-condutoras ou derivados de compostos carbonados, como os dendrímeros, e apresentam propriedades mecânicas, ópticas e electrónicas diferentes das partículas com tamanhos maiores, devido a efeitos de superfície e efeitos quânticos [2, 9-11].

No caso das nanopartículas metálicas e semi-condutoras, o seu processo de síntese mais comum envolve uma precipitação constituída por dois passos: nucleação e crescimento das partículas, em resultado da adição das quantidades necessárias de reagentes para provocar uma solução sobressaturada no decorrer da reacção. As partículas entretanto formadas não são termodinamicamente estáveis no que diz respeito ao crescimento. Assim, para obter nanopartículas estáveis, é necessário *aprisioná-las* através da adição de espécies que revestem a superfície da partícula – estabilizadores – como é o caso de ligandos orgânicos ou revestimentos inorgânicos, ou colocá-las em determinadas matrizes inertes, como por exemplo alguns polímeros. Para que as dispersões de nanopartículas sejam estáveis, é necessário que a interacção entre o solvente e os estabilizadores das nanopartículas origine uma barreira energética que impeça a atracção entre as nanopartículas, por interacções de van der Waals [9-11].

Irá abordar-se fundamentalmente a nanoescala a uma dimensão, embora algumas vezes se possa fazer referência a nanopartículas (nanoescala a três dimensões), devido à possibilidade da sua participação na construção de filmes finos, como se verá mais adiante.

I. Técnica de Langmuir-Blodgett

A variedade de propriedades eléctricas, ópticas e magnéticas que os materiais orgânicos apresentam potencia a sua utilização no desenvolvimento de novas tecnologias, competindo com materiais inorgânicos, mas com a vantagem de serem produzidos a baixo custo [12]. A sua aplicação tem vindo a ser associada à possibilidade de construção de filmes ultrafinos, pelo que se tem investido no desenvolvimento de técnicas que permitam obter estruturas organizadas, com controlo de espessura e de propriedades à escala molecular –

nanoestruturas. A técnica de Langmuir-Blodgett (LB) é uma das mais conhecidas para a preparação de filmes orgânicos com organização molecular. A Figura 1.6 pretende ilustrar o processo de construção de filmes multicamadas através da técnica de LB por imersão, usando um substrato hidrofílico.

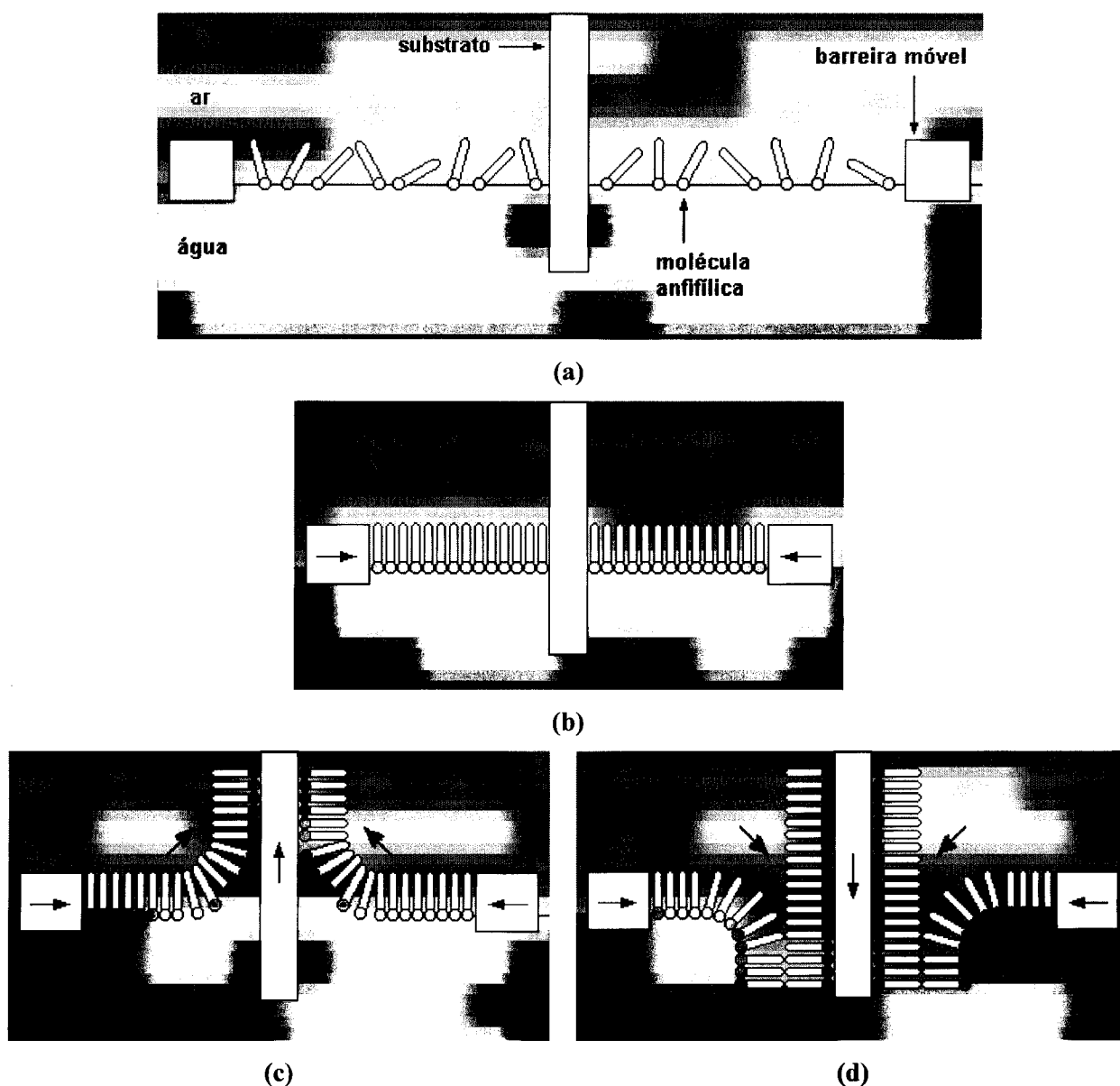


Figura 1.6: Esquema ilustrativo da construção de um filme utilizando a técnica de Langmuir-Blodgett por imersão: (a) – dispersão das moléculas na superfície da água existente na tina da balança de Langmuir; (b) – compressão das moléculas, com o intuito de se obter uma camada compacta; (c) – transferência da camada da superfície da água para o substrato; (d) – transferência da segunda camada para o substrato. A repetição dos passos (c) e (d) permite construir filmes com várias camadas.

Nesta técnica, as moléculas anfífilas são dissolvidas num solvente orgânico volátil (imiscível com água) e posteriormente dispersas sobre a superfície da água existente na tina da balança de Langmuir, como a Figura 1.6 (a) pretende ilustrar. As moléculas adquirem a

conformação mais estável: a parte hidrofílica (cabeça) fica em contacto com a água e a parte hidrofóbica (cauda) fica em contacto com o ar. Este dispositivo permite comprimir o filme formado, de modo a obter uma camada compacta com espessura igual ao comprimento da molécula (Figura 1.6 (b)). A camada formada é então transferida lentamente para um substrato, o qual é retirado da interface ar/água de acordo com o procedimento ilustrado na Figura 1.6 (c). Invertendo o sentido do movimento vertical do substrato, é possível depositar uma segunda camada (Figura 1.6 (d)). A repetição do movimento ascendente e descendente do substrato permite construir um filme com várias camadas. Existe outra variante, conhecida como técnica de Langmuir-Schaefer, na qual o substrato faz a aproximação à camada organizada de moléculas anfifílicas em posição horizontal (*touching*), em vez de ser mergulhado (*dipping*).

Os filmes multicamadas produzidos através desta técnica têm espessura bem definida, onde a distância entre grupos funcionais e a organização das moléculas pode ser controlada com precisão molecular na direcção da espessura. No entanto, o tipo de moléculas adequadas para esta técnica é limitado e a sua transferência para o substrato pode apresentar dificuldades, tornando-o bastante lento. Além disso, a necessidade de ser realizada em ambiente extremamente limpo, bem como o equipamento envolvido (balança de Langmuir) tem a desvantagem de elevar consideravelmente o seu custo.

II. Automontagem covalente

Desde 1980 que têm sido desenvolvidos métodos alternativos à técnica de LB, envolvendo reacções químicas que levam à formação de ligações covalentes entre o substrato e o filme, tendo ganho particular relevo as interacções entre alcanotiois e ouro e entre silanos e vidro ou quartzo/sílica. O método, conhecido como automontagem (*self-assembly*), consiste na imersão do substrato numa solução do composto, verificando-se uma interacção que conduz à formação de um filme fortemente adsorvido, de acordo com o esquema reaccional da Figura 1.7, que ilustra a interacção de alcanotiois do tipo $R-(CH_2)_n-SH$ com ouro. Quando o composto é bifuncionalizado ($R \neq H$), a extremidade que não se liga ao substrato pode constituir um local de ancoragem para uma nova monocamada através da reacção do grupo R com o novo composto que se pretenda adsorver [12]. A proximidade entre as espécies adsorvidas pode contribuir com outro tipo de forças de interacção, como forças de van der Waals e ligações de hidrogénio, aumentando a estabilidade do filme formado. A

designação de automontagem deriva da ausência de influência externa ou humana, uma vez que o sistema adquire a configuração mais adequada de acordo com factores termodinâmicos.

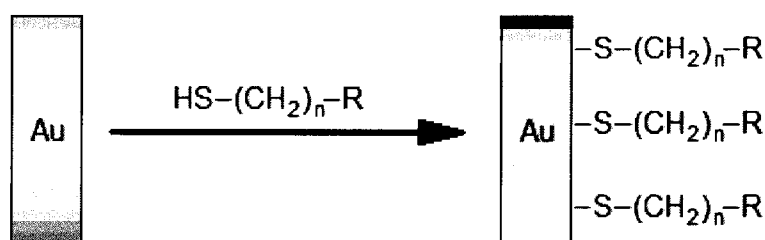


Figura 1.7: Esquema reaccional da automontagem de um alcanotiol ω -modificado em ouro.

O método de automontagem apresenta algumas vantagens relativamente à técnica de LB, nomeadamente, (i) permite obter monocamadas muito mais estáveis, especialmente em água; (ii) a escolha dos compostos a depositar não está limitada a espécies anfílicas, insolúveis em água; (iii) não requer a utilização de nenhum equipamento complexo (como a balança de Langmuir); e (iv) é menos sensível à presença de impurezas [13]. No entanto, continua a existir alguma limitação na escolha dos compostos a depositar e não se conseguem obter filmes de elevada qualidade [14]. Estes problemas são devidos ao facto das reacções químicas que conduzem à formação de ligações covalentes terem de apresentar rendimento teoricamente igual a 100 %, de modo a preservar a densidade de grupos funcionais em cada camada. Caso contrário, à medida que a construção do filme evolui, ocorre uma diminuição dos locais de adsorção, provocando defeitos no filme e, no limite, a interrupção do processo [12, 14].

III. Automontagem electrostática: filmes de polieletrólitos

Mais recentemente e partindo do trabalho pioneiro de Iler [15], Decher e colaboradores desenvolveram um novo método de preparação de filmes finos, baseado em interacções electrostáticas entre moléculas contendo grupos iónicos, como polieletrólitos, através da adsorção camada a camada de poli-ões. O método, ilustrado na Figura 1.8, consiste na imersão de um substrato, cuja superfície exhibe uma determinada densidade de carga, numa solução de polieletrólito de carga oposta à da superfície do substrato, por um período de tempo curto (da ordem de alguns minutos). A interacção electrostática atractiva verificada entre a superfície do substrato e o polieletrólito leva à adsorção do polieletrólito.

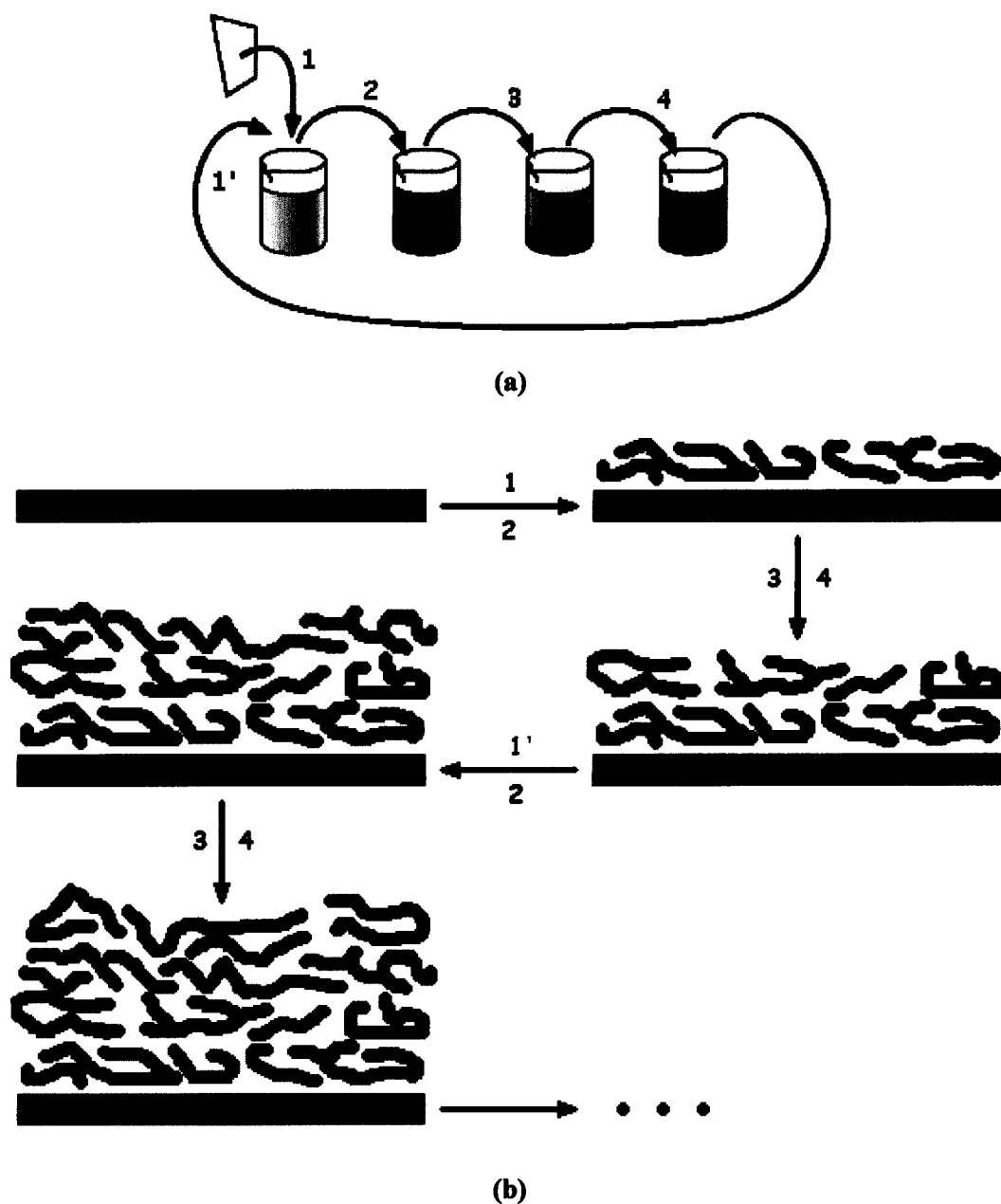


Figura 1.8: Esquema do processo de automontagem eletrostática: (a) imersão do substrato nas soluções de polieletrólitos, intercalada com um passo de lavagem e (b) esquema molecular da construção do filme de polieletrólitos. O processo é constituído pelos seguintes passos: imersão na solução de polianilina (1 e 1'), lavagem do substrato (2), imersão na solução de policatião (3) e nova lavagem (4).

A adsorção deste tipo de espécies, com várias cargas equivalentes, permite a alteração do sinal da carga da superfície. Esta alteração do sinal da carga superficial tem duas consequências importantes: a repulsão de espécies com o mesmo sinal, auto-regulando o processo de adsorção e restringindo-o a uma só camada e a possibilidade de adsorver um polieletrólito diferente, com sinal de carga oposto, na nova superfície formada, permitindo assim a construção de sistemas multicamadas por repetição dos passos de adsorção. No

entanto, para que esta construção seja eficaz e reproduzível são necessários passos de lavagem entre cada deposição de polielectrólito, de modo a remover o excesso de polielectrólito da superfície do substrato, impedindo a contaminação das soluções de polielectrólitos [12, 14].

Tem-se verificado que a maioria dos sistemas multicamadas de polielectrólitos apresentam crescimento linear, isto é, a quantidade depositada por cada par (polianião+policatião) é constante ao longo da construção do sistema. Tal é devido a um fenómeno de sobrecompensação de carga: a quantidade de polielectrólito depositada em cada camada é superior à necessária para compensar a carga superficial, de tal forma que o valor da densidade de carga superficial se mantém constante em valor, alternando de sinal após a deposição de cada polielectrólito. Assim sendo, é teoricamente possível depositar qualquer número de camadas de polielectrólitos.

Relativamente aos métodos anteriores, a automontagem electrostática apresenta várias vantagens:

- (i) o procedimento de preparação é simples e não requer material complexo;
- (ii) pode usar-se uma grande variedade de espécies poli-iónicas (solúveis em água);
- (iii) cada camada tem espessura molecular;
- (iv) qualquer superfície carregada pode ser usada como substrato do filme de polielectrólitos.

De facto, uma vez que o processo apenas envolve a adsorção de polielectrólitos provenientes de uma solução em que o substrato se encontra mergulhado, não haverá, em princípio, restrições relativamente à topologia e tamanho do substrato: já foram descritas construções de filmes de polielectrólitos em suportes de dimensões macroscópicas (círculos com 10 cm de diâmetro) [16], como também em partículas coloidais [17]. Esta característica faz com que a técnica seja normalmente caracterizada como independente do substrato. No entanto, esta avaliação tem de ser bem ponderada. O que acontece é que com o aumento do número de camadas depositadas, a influência do substrato vai diminuindo, até que ao fim de um determinado número de camadas, as propriedades do filme são fundamentalmente reguladas pelo par (polianião+policatião) utilizado e pelas condições de deposição. Assim, filmes constituídos pelos mesmos polielectrólitos, construídos sobre substratos diferentes, nas mesmas condições experimentais, poderão de facto apresentar propriedades equivalentes, desde que o número de camadas depositadas seja suficientemente elevado para neutralizar o eventual efeito do substrato [1].

Como se verá de modo mais aprofundado no próximo capítulo, a construção de filmes de polieletrólitos pode ser ajustada a um determinado fim depois de otimizado um conjunto considerável de condições experimentais, tais como a natureza do solvente, a concentração dos polieletrólitos em solução, a força iónica, o pH, a temperatura, a humidade e o tempo de deposição. O elevado número de condições experimentais, que poderão influenciar, em maior ou menor extensão, a construção de um filme a partir dos mesmos polieletrólitos, faz aumentar consideravelmente a dificuldade de se conseguir alcançar um controlo rigoroso na preparação destes filmes e, conseqüentemente, na obtenção de filmes com características reproduzíveis.

Muitos materiais poliméricos, para além dos já referidos polieletrólitos, têm sido utilizados na construção de filmes usando esta técnica, como proteínas [18-20], argilas [21, 22] e corantes [23-25]. A utilização de substâncias de menor massa molecular torna este método ainda mais versátil na preparação de filmes finos [23]. Por exemplo, as nanopartículas, metálicas e semicondutoras (*quantum-dots*), são um dos materiais que tem merecido especial atenção na construção deste tipo de filmes [26-28]. A deposição de uma camada de nanopartículas negativamente carregadas numa superfície com carga positiva é facilitada por interações electrostáticas fortes. No entanto, é necessário ter em atenção que uma elevada densidade de carga não garante uma construção eficaz. Quanto maior for a carga de uma nanopartícula, maior é a sua afinidade para a água. Conseqüentemente, a energia livre de Gibbs de uma nanopartícula não varia significativamente após a adsorção num filme de polieletrólito, pelo que pode ser facilmente desorvida durante o processo de lavagem. Assim, é fundamental encontrar um compromisso entre a carga (responsável pela atracção ao filme de polieletrólito) e a hidrofobicidade (para prevenir a desorção por lavagem) para que a construção seja eficaz [27].

Apesar da construção deste tipo de sistemas ter como base interações electrostáticas entre as espécies que constituem as diferentes camadas, é possível recorrer a outro tipo de interações, como por exemplo ligações de hidrogénio [29, 30] ou ligações covalentes, referidas na secção anterior. Assim, considerando um campo de acção mais alargado e generalizando a técnica para *simplesmente* automontagem, a construção de filmes multicamadas pode ser feita desde que se verifique pelo menos um tipo de interacção forte entre duas espécies que se pretendam incorporar no filme. Deste modo, as possibilidades de construção de filmes multicamadas são enormes, dada a grande variedade de espécies que se podem considerar.

1.3. Técnicas de caracterização de filmes de polielectrólitos

O número de técnicas actualmente disponíveis para a caracterização de filmes finos é bastante elevado. Pretende-se apenas dar conta daquelas técnicas que se apresentam como mais comuns no acompanhamento da construção de filmes pelo método da automontagem electrostática e sua posterior caracterização. A descrição das técnicas cingir-se-á apenas aos seus princípios fundamentais e que se mostraram relevantes para este trabalho. Uma descrição mais pormenorizada de técnicas de caracterização de filmes finos pode ser encontrada ao longo das referências 1 e 31 (várias), 32 (FTIRRAS) e 33 e 34 (técnicas electroquímicas).

I. Espectroscopia UV/Visível

Uma das técnicas mais simples, usada no acompanhamento da construção de filmes de polielectrólitos, é a espectroscopia de UV/Vis, válida sempre que pelo menos uma das espécies a depositar é corada ou absorve radiação UV. O método mais comum é a obtenção do espectro de absorção do filme após a deposição de cada camada ou de cada par de camadas (caso apenas uma das espécies absorva este tipo de radiação). A variação da absorvância máxima das bandas de absorção das espécies com o número de camadas depositadas permite avaliar a construção do filme e inferir da quantidade relativa de material depositado em cada camada [25].

II. Elipsometria

Ao longo da construção dos filmes, as respectivas espessuras variam naturalmente com o número de camadas depositadas. Por esta razão, as técnicas que permitem a medição de espessuras, tais como a elipsometria [35], a difracção de raios X e a difracção de neutrões [36], têm também sido usadas no estudo de filmes de polielectrólitos. O princípio de funcionamento da elipsometria está ilustrado na Figura 1.9. Baseia-se na alteração do estado de polarização da radiação incidente por reflexão numa superfície que deve ser plana e suficientemente reflectora. A presença de um filme depositado nessa superfície afecta a reflexão da radiação, possibilitando a determinação da espessura do filme, utilizando um modelo óptico adequado. A utilização de diferentes ângulos de incidência, próximos do chamado ângulo de Brewster (de modo a aumentar a sensibilidade) possibilita a confirmação do modelo óptico utilizado [31].

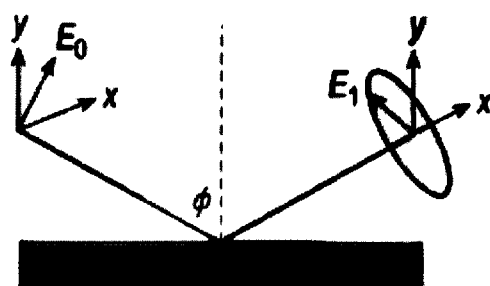


Figura 1.9: Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da elipsometria. *Adaptada da referência 31.*

III. Espectroscopia de infravermelho de reflexão-absorção com transformada de Fourier, FTIRRAS

As técnicas referidas anteriormente dão informação apenas sobre a quantidade de material depositado, quer directamente, quer através da variação da espessura do filme. Todavia, na caracterização de um filme é necessário avaliar também a composição química do material depositado para avaliar eventuais alterações químicas desse material, no sentido de estudar a natureza da modificação (química ou física) da superfície e assegurar o sucesso dessa modificação. Para esta caracterização, são necessárias técnicas de análise de superfícies extremamente sensíveis e capazes de obter informação ao nível molecular, das quais se tem destacado a espectroscopia de infravermelho de reflexão-absorção com transformada de Fourier, FTIRRAS [32]. Esta técnica baseia-se na absorção de radiação na região do infravermelho, por parte de uma espécie química, provocando transições entre estados vibracionais dessa espécie. Os diferentes grupos funcionais absorvem radiação para um conjunto de frequências características, de acordo com os modos de vibração envolvidos, pelo que a presença ou ausência de uma dada banda no espectro de absorção pode ser utilizada para a identificação e caracterização do material em estudo. A posição exacta das bandas depende da conjugação entre os modos de vibração energeticamente semelhantes e das interacções inter e intramoleculares; a intensidade do máximo de cada banda é proporcional à quantidade de material, o que permite proceder a uma análise quantitativa [32]. O método de reflexão-absorção envolve uma reflexão externa da radiação na amostra, na qual as espécies químicas que constituem a amostra absorvem radiação de infravermelho de acordo com os seus modos de vibração. As bandas correspondentes são obtidas no espectro de absorção da radiação reflectida [31].

IV. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X, XPS

Outra técnica que também tem sido usada com sucesso na caracterização química de filmes adsorvidos em superfícies é a Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X, XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [37]. Nesta técnica, o material analisado é irradiado com fotões de raios X. Quando um destes fotões interage com um electrão num dado nível energético de um átomo desse material, toda a energia do fotão é transferida para o electrão, do que resulta a ejeção de um fotoelectrão com uma dada energia cinética. Como a energia do nível do electrão é característica do elemento, a análise da energia cinética dos fotoelectrões permite uma caracterização elementar da superfície da amostra. Uma vez que alterações na energia do nível do electrão, com o qual o fotão interage, provocam alterações da energia cinética do fotoelectrão resultante (a energia do fotão é controlada), as alterações do ambiente químico em torno do átomo do elemento analisado podem também ser estudadas, permitindo avaliar a composição química da superfície. Esta técnica permite apenas analisar um filme até uma profundidade de 2,5 nm, devido à ocorrência de choques dos electrões ejectados de átomos mais profundos no seu movimento ao longo do filme e que fazem com que percam toda a sua energia cinética, não sendo por isso detectados [31].

V. Microscopia de força atómica

Picart *et al.* [38] mostraram recentemente a possibilidade de utilização da microscopia de força atómica, AFM, no acompanhamento da construção de filmes, tirando partido de alterações morfológicas observáveis ao longo desse processo. Esta técnica não permite caracterizar isoladamente o processo de construção, constituindo uma técnica auxiliar. De facto, não permite avaliar a quantidade relativa de material depositada em cada camada, ao contrário do que acontecia com as técnicas referidas anteriormente. No entanto, é uma técnica muito útil, juntamente com a difracção de raios X e difracção de neutrões, na caracterização estrutural deste tipo de sistemas. A AFM baseia-se na força de repulsão existente entre uma ponta muito fina (a extremidade da ponta será constituída idealmente por um só átomo) e a superfície de uma amostra, quando estas se encontram muito próximas. Deslocando a ponta pela superfície da amostra, é possível obter informação sobre a topografia dessa superfície devido à deflexão do *cantilever*, em resposta a alterações da intensidade da força repulsiva, como se pretende ilustrar na Figura 1.10. Alternativamente, a deflexão pode manter-se

constante, ocorrendo o movimento vertical da amostra, que se torna útil para amostras com superfícies mais rugosas.

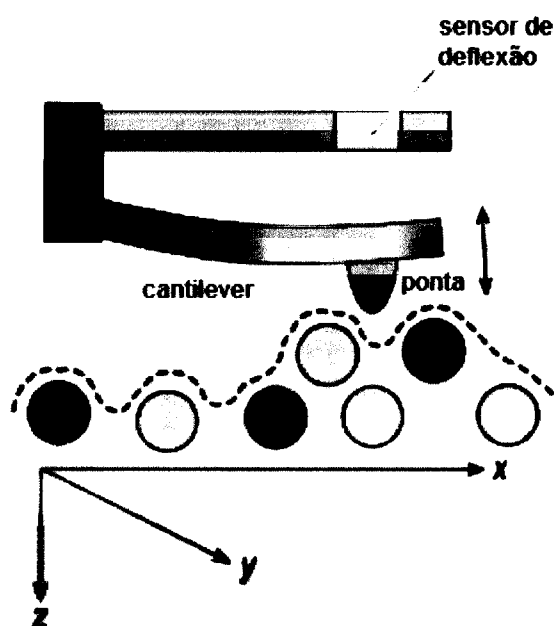


Figura 1.10: Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da microscopia de força atômica. A amostra, representada pelos círculos, é percorrida por uma ponta colocada na extremidade de um *cantilever*. No modo de força constante, o *cantilever* deflete de acordo com a topografia da amostra, de modo a manter constante a força repulsiva entre o(s) átomo(s) da ponta e os átomos da superfície da amostra. *Adaptada da referência 31.*

VI. Técnicas electroquímicas

As técnicas electroquímicas têm sido fundamentalmente utilizadas no estudo do transporte iónico e permeabilidade dos filmes [35, 39, 40], que é verificado no decorrer da experiência, para o caso de transporte de espécies electroactivas. Podem ainda ser utilizadas no estudo da estrutura dos filmes [41, 42]. Para tal, é necessário recorrer a modelos que relacionam a estrutura com a permeabilidade dos filmes a espécies electroactivas, como será descrito nos capítulos 3 e 4.

VI.1. Voltametria Cíclica e varrimento linear

As técnicas de voltametria cíclica e varrimento linear consistem na aplicação de um potencial ao eléctrodo de trabalho, com variação contínua no tempo, conduzindo à ocorrência de reacções de oxidação ou de redução de espécies electroactivas na superfície desse

eléctrodo e a uma corrente capacitiva devida à carga da dupla camada. Em voltametria de varrimento linear, o varrimento de potencial é feito apenas num sentido, sendo interrompido num valor escolhido, E_f . Na voltametria cíclica, ao atingir o potencial de inversão (por exemplo E_{max}), o sentido do varrimento é invertido, variando-se o potencial até E_{min} , invertendo novamente o sentido do varrimento até ao potencial final, E_f . O sentido inicial do varrimento pode ser positivo ou negativo e a velocidade de varrimento, v , pode ter, teoricamente, qualquer valor. Em resultado do varrimento de potencial mede-se uma intensidade de corrente eléctrica, obtendo-se um perfil intensidade de corrente vs potencial designado por voltamograma (linear ou cíclico). Quando o varrimento de potencial promove a ocorrência de um processo faradaico à superfície do eléctrodo, a intensidade de corrente registada tem uma forte contribuição desse processo, designada por corrente faradaica, à qual se junta uma segunda contribuição, que ocorre independentemente do processo faradaico e que é designada por corrente capacitiva, uma vez que a carga da dupla camada eléctrica se altera com o potencial e é proporcional a v .

A Figura 1.11 ilustra um voltamograma cíclico típico de um sistema reversível, do tipo $R \rightleftharpoons O + ne^-$, em que R e O representam as espécies reduzida e oxidada, respectivamente.

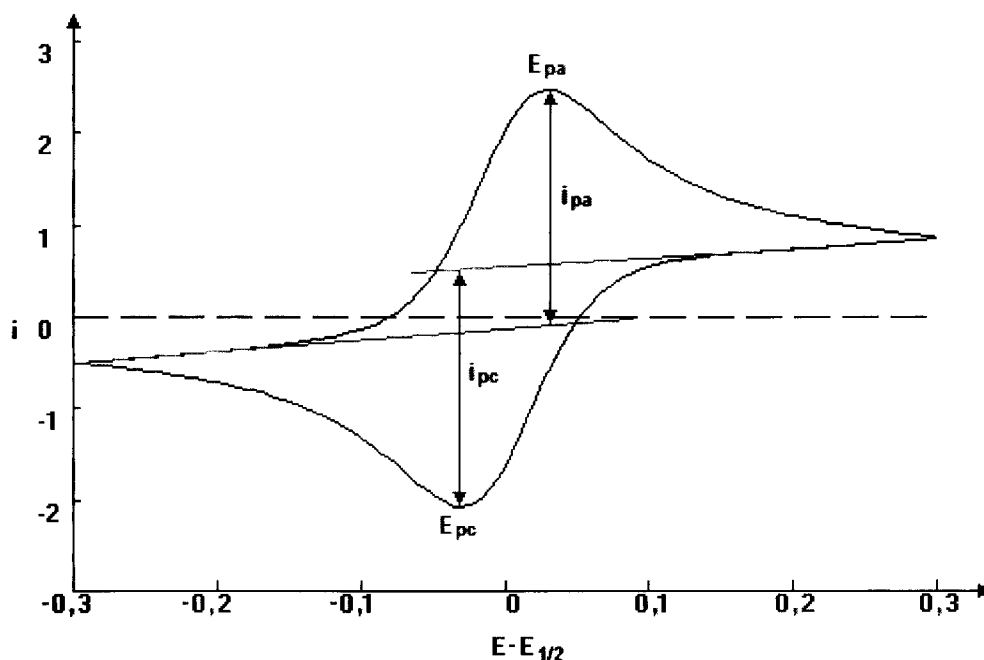


Figura 1.11: Voltamograma cíclico para um sistema reversível.

Um voltamograma cíclico de um processo faradaico reversível é caracterizado pelos potenciais de pico anódico e catódico e pelas correspondentes intensidades de corrente eléctrica. Estes dois parâmetros são usados de forma isolada ou em conjunto para o estudo

electroquímico do processo faradaico. A posição dos potenciais de pico dá informação sobre a termodinâmica desse processo, enquanto a intensidade de corrente de pico permite inferir sobre a cinética desse mesmo processo.

A 298 K, a intensidade do pico anódico, i_{pa} , é calculada por:

$$i_{pa} = 2,69 \times 10^{-5} n^{3/2} A D_R^{1/2} C_R v^{1/2} \quad (1.1)$$

em que n representa o número de electrões envolvidos no processo, A representa a área do eléctrodo (cm^2), D_R representa o coeficiente de difusão da espécie reduzida R ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C_R representa a concentração da espécie R em solução (mol cm^{-3}) e v representa a velocidade de varrimento (V s^{-1}). A diferença de potencial entre o potencial de pico anódico, E_{pa} , e o potencial a meia altura do pico, $E_{p/2}$, é dada por:

$$E_{pa} - E_{p/2} = \frac{56,6}{n} \text{ mV, a 298 K} \quad (1.2)$$

Os valores da intensidade de corrente do pico catódico, i_{pc} , e o potencial do pico catódico, E_{pc} , são calculados de forma análoga. Os valores dos potenciais e intensidades dos picos anódico e catódico estão relacionados entre si:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{57,0}{n} \text{ mV} \quad (1.3)$$

$$|i_{pa}/i_{pc}| = 1 \quad (1.4)$$

O potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, é característico da espécie que é oxidada ou reduzida e depende das condições experimentais utilizadas, podendo ser calculado a partir do voltamograma como a semi-soma dos potenciais de pico anódico e catódico.

A informação para o diagnóstico de um voltamograma cíclico de um processo reversível pode ser sumariada da seguinte forma:

- i_p proporcional a $v^{1/2}$
- $|i_{pa}/i_{pc}| = 1$
- E_p independente de v
- $|E_p - E_{p/2}| = 56,6/n \text{ mV (a 298 K)}$

No caso do processo ser irreversível, a cinética da reacção de transferência electrónica tem um papel importante no controlo do processo uma vez que a velocidade da reacção à superfície do eléctrodo é menor do que a velocidade de difusão da espécie. Nestes casos, é necessário aplicar um potencial mais elevado do que para um processo reversível, de modo a

tornar possível a reacção de transferência electrónica. Nestes casos, o varrimento linear e a voltametria cíclica conduzem ao mesmo perfil voltamétrico, pois não aparece nenhum pico inverso ao inverter o sentido do varrimento. Simultaneamente, a contribuição da cinética mais lenta da reacção de transferência electrónica origina um menor declive nos voltamogramas do que o caso reversível.

Os sistemas quasi-reversíveis representam as situações intermédias entre sistemas reversíveis e irreversíveis. De um modo geral, a extensão de irreversibilidade aumenta com o aumento da velocidade de varrimento, originando simultaneamente uma diminuição da intensidade de corrente de pico relativamente ao sistema reversível e um afastamento crescente entre os picos anódico e catódico.

VI.1.1. Eléctrodo rotativo de disco

A utilização de eléctrodos hidrodinâmicos permite controlar a contribuição da convecção para o transporte de massa da espécie electroactiva da solução para a superfície do eléctrodo. A vantagem destes eléctrodos é o aumento do transporte das espécies electroactivas par o eléctrodo, conduzindo a maiores intensidades de corrente e, por isso, a uma maior sensibilidade e reprodutibilidade. Um dos casos mais comuns é o eléctrodo rotativo de disco. Este eléctrodo consiste num disco embutido no centro de uma superfície plana que roda em torno do seu eixo. O raio do disco deverá ser significativamente menor do que o raio da superfície na qual se encontra inserido, de modo a poder-se considerar que esta superfície tem extensão infinita.

A utilização de um varrimento linear de potencial com um eléctrodo rotativo de disco pode conduzir a duas situações extremas, de acordo com a velocidade de varrimento utilizada. Se v é pequena, a convecção contribui muito mais do que o varrimento de potencial, não se observando picos no voltamograma. Deste modo, o transporte de massa é independente do tempo, pelo que se está perante a medição de uma intensidade de corrente eléctrica registada em condições de estado estacionário. Para valores elevados de v , o varrimento domina e a convecção não afecta a resposta do eléctrodo, a não ser para assegurar a reprodutibilidade. Observam-se picos nos voltamogramas e as equações para eléctrodos estacionários são válidas na região do potencial de pico. A transição entre as duas situações está ilustrada nos voltamogramas representados na Figura 1.12.

Para um processo reversível a ocorrer em condições de estado estacionário, a equação para o voltamograma é:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{Lc} - i}{i - i_{La}}\right) \quad (1.5)$$

onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura (K), F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) e i_{Lc} e i_{La} são as intensidades de corrente limite dos processos catódico e anódico, respectivamente, correspondentes às intensidades de corrente do patamar.

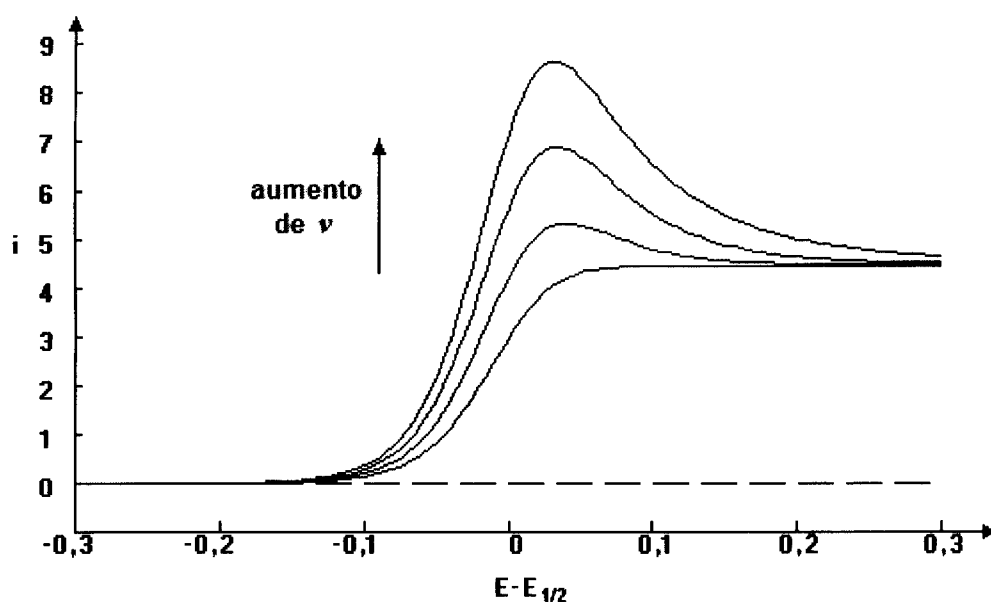


Figura 1.12: Voltamogramas de varrimento linear num eléctrodo rotativo de disco, para diferentes velocidades de varrimento (velocidade de rotação constante).

O valor da intensidade de corrente limite, i_L , pode ser determinada pela chamada equação de Levich:

$$i_L = 0,620nFAD^{2/3}w^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad (1.6)$$

onde ν é a viscosidade cinemática (razão entre a viscosidade e a densidade da solução; $\approx 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para soluções aquosas diluídas), w é a velocidade de rotação do eléctrodo (rad s^{-1}), C é a concentração da espécie R ou O (mol cm^{-3}), caso se trate do processo anódico ou catódico, respectivamente, e os restantes símbolos têm o significado referido anteriormente.

No caso de processos irreversíveis, a equação do voltamograma respectivo é:

$$E = E_{1/2}^{irr} - \frac{RT}{\alpha_a nF} \ln\left(\frac{i_{La} - i}{i}\right) \quad (1.7)$$

para o processo anódico e

$$E = E_{1/2}^{irr} + \frac{RT}{\alpha_c nF} \ln\left(\frac{i_{Lc} - i}{i}\right) \quad (1.8)$$

para o processo catódico, onde α_a e α_c representam os coeficientes de transferência de carga para os processos anódico e catódico, respectivamente, e $E_{1/2}'''$ representa o potencial de meia-onda para a redução ou oxidação, que varia com a velocidade de transporte das espécies para o eléctrodo.

VI.2. Espectroscopia de impedância electroquímica

A Espectroscopia de impedância electroquímica baseia-se na aplicação de uma perturbação sinusoidal de pequena amplitude a um sistema electroquímico e na consequente medição do modo como o sistema responde à perturbação. Se a perturbação for de potencial, a intensidade de corrente medida no sistema, em resposta a essa perturbação, é também uma função sinusoidal cujos ângulo de fase e amplitude dependem dos processos que ocorram no sistema. A propriedade do sistema que resulta da relação entre a intensidade de corrente e o potencial aplicado é a impedância, Z , expressa por:

$$Z = Z' - jZ'' \quad (1.9)$$

em que Z' e Z'' são, respectivamente, as componentes real e imaginária da impedância e $j = \sqrt{-1}$.

Em medições electroquímicas, há vários processos que ocorrem simultaneamente, como por exemplo a reacção de eléctrodo, carga da dupla camada e transporte de massa da espécie electroactiva. Como se tratam de processos caracterizados por diferentes constantes de tempo, podem ser individualizados utilizando um intervalo amplo de frequências da perturbação.

Um exemplo do diagrama de impedâncias de um processo de transferência de carga reversível a ocorrer na interface estabelecida entre um eléctrodo e uma solução de electrólito de suporte, contendo uma espécie electroactiva, encontra-se ilustrado na Figura 1.13.

Na zona de frequências elevadas, observa-se um semi-círculo, característico do controlo cinético do processo; na zona de frequências baixas, observa-se um comportamento linear, característico de controlo por transporte de massa. A interpretação dos resultados experimentais é feita por ajuste de circuitos eléctricos equivalentes, nos quais as características eléctricas dos sistemas e os processos que nele ocorrem se encontram representados por combinações de resistências e condensadores.

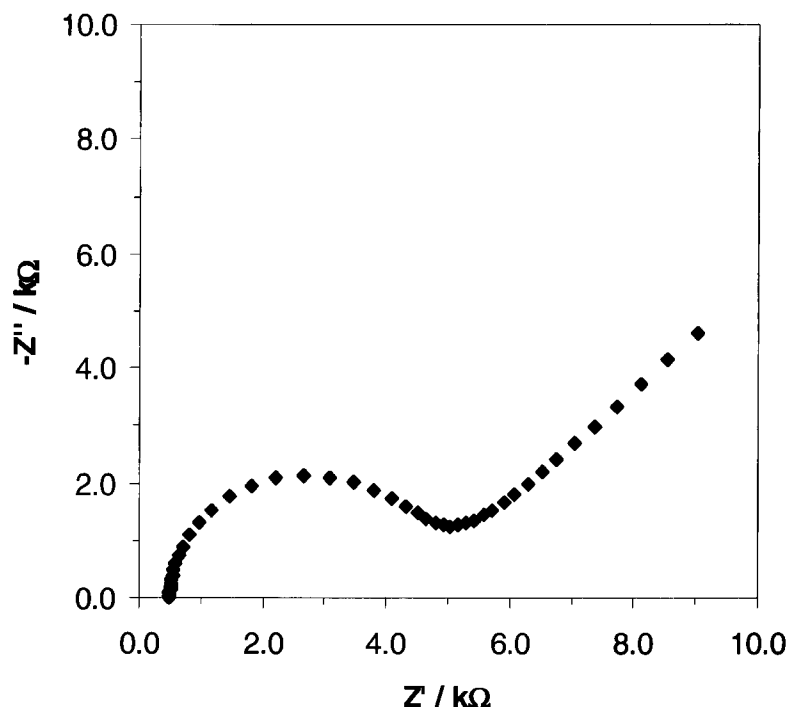


Figura 1.13: Diagrama de impedância (representação de Nyquist) para um sistema modelado pelo circuito de Randles: $R_{\Omega} = 500 \Omega$, $C_{dc} = 1 \mu\text{F}$, $R_{tc} = 4000 \Omega$, $D_R = D_O = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

O sistema em causa é frequentemente modelado pelo circuito de Randles, esquematizado na Figura 1.14. Para além da reacção de transferência de carga que ocorre à superfície do eléctrodo, caracterizada por uma dada resistência, R_{tc} , é necessário considerar a difusão (linear semi-infinita) da espécie até à superfície do eléctrodo, caracterizada pela impedância de Warburg, W . Paralelamente, ocorre o processo de carga da dupla camada, caracterizado por C_{dc} . Por fim, há ainda a considerar a resistência da solução de electrólito de suporte, caracterizada por R_{Ω} .

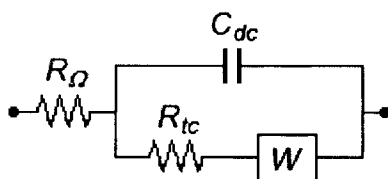


Figura 1.14: Circuito eléctrico equivalente de Randles, onde R_{Ω} – resistência da solução, C_{dc} – capacidade da dupla camada, R_{tc} – resistência de transferência de carga e W – impedância de Warburg.

A impedância total do circuito eléctrico de Randles é o resultado da adição (vectorial) da impedância de cada um dos elementos do circuito, seguindo as regras de associação de

impedâncias: se duas impedâncias Z_1 e Z_2 estão associadas em série, então a impedância total, Z_T , é dada pela soma das duas impedâncias; se a associação é em paralelo, o inverso da impedância total é calculado pela soma dos inversos das duas impedâncias.

A impedância de cada um dos elementos pode ser calculada por:

$$Z_{R_\Omega} = R_\Omega \quad (1.10)$$

$$Z_{C_{dl}} = \frac{1}{jC_{dl}\omega} \quad (1.11)$$

em que ω é a frequência angular da perturbação;

$$Z_{R_{tc}} = R_{tc} = \frac{RT}{nFI_0} \quad (1.12)$$

para medições realizadas ao potencial de equilíbrio, em que I_0 é a corrente resultante da reacção de transferência de carga;

$$Z_W = (1-j)\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (1.13)$$

sendo σ determinado a partir de:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_O^{1/2} C_O} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R} \right) \quad (1.14)$$

em que D_O , C_O , D_R e C_R representam, respectivamente, o coeficiente de difusão e a concentração das espécies oxidada e reduzida.

Assim, a impedância total do circuito é dada por:

$$Z = Z_{R_\Omega} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{C_{dl}}} + \frac{1}{Z_{R_{tc}} + Z_W}} = R_\Omega + \frac{1}{jC_{dl}\omega + \frac{1}{\frac{RT}{nFI_0} + (1-j)\frac{\sigma}{\omega^{1/2}}}} \quad (1.15)$$

As técnicas electroquímicas referidas podem também ser utilizadas na avaliação do processo de construção dos filmes, embora, tal como acontece com AFM, não seja possível retirar informação acerca da quantidade relativa de material depositado. A avaliação do processo de construção é feita após a construção dos filmes e está relacionada com o facto de um filme de polieletrólitos depositado num eléctrodo constituir uma barreira ao transporte de uma espécie electroactiva do seio da solução até à superfície do eléctrodo, que varia com o número de camadas no filme [43, 44].

VII. Microgravimetria com balança de cristal de quartzo

As técnicas referidas anteriormente requerem que se interrompa o processo de deposição das camadas para que se proceda ao estudo do filme. Para além disso, em alguns casos, é necessário que as medições sejam feitas com o filme seco. Estes dois aspectos podem conduzir a alterações irreversíveis nas propriedades do filme, nomeadamente de espessura ou estrutura, que condicionem o processo de crescimento. As várias condições experimentais devem ser tidas em conta quando se comparam resultados obtidos por técnicas diferentes. Suplantando estas dificuldades, a microgravimetria com balança de cristal de quartzo, QCM, é, provavelmente, a técnica mais utilizada na avaliação *in-situ* do processo de construção dos filmes [1]. Permite acompanhar continuamente a quantidade de massa depositada sobre um cristal de quartzo em cada passo do processo, através da variação da frequência de vibração desse cristal ao longo da deposição de cada camada. Um cristal de quartzo vibra com uma determinada frequência, em resposta à aplicação de um campo eléctrico alterno. Com a deposição de material na superfície do cristal, a sua frequência de vibração é alterada, podendo relacionar-se a variação da frequência de vibração do cristal com a massa de material depositado através da equação de Sauerbrey:

$$\Delta F = \frac{-2F_q^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \Delta m, \quad (1.16)$$

onde F_q é a frequência de vibração fundamental do cristal de quartzo, A é a área piezoeléctrica do eléctrodo, ρ_q é a densidade do quartzo e μ_q é o coeficiente de elasticidade do quartzo. Para que esta equação seja válida, é necessário que os filmes estejam rigidamente ligados ao cristal e que as variações de frequência sejam inferiores a 2% da frequência de vibração fundamental. Além disso, alterações da viscosidade do meio ou do material depositado também podem afectar a validade da equação de Sauerbrey. Nesses casos, é necessário considerar uma metodologia mais complexa, envolvendo medições de impedância electroacústica no sentido de determinar todos os parâmetros que definem a vibração do cristal [45]. Por exemplo, para medições em solução, Kankare demonstrou que a vibração do cristal de quartzo depende não apenas das propriedades do quartzo e do material depositado, mas também das propriedades da solução, podendo ser necessário adicionar um factor de correcção à equação de Sauerbrey, relacionado com a densidade e viscosidade da solução em contacto com o cristal [46].

A utilização da balança de cristal de quartzo na avaliação do processo de construção de filmes de polieletrólitos será exemplificada no capítulo seguinte, bem como o estudo da

cinética de adsorção dos polieletrólitos, que uma técnica *in-situ* permite com maior facilidade.

1.4. Estrutura dos filmes multicamadas de polieletrólitos

Um dos aspectos que está ainda em discussão em torno dos filmes de polieletrólitos é a caracterização da sua estrutura. Esta dificuldade em obter uma estrutura rigorosa, se é que ela existe, está relacionada com a variedade de sistemas existentes envolvendo diferentes tipos de materiais e com as diferentes técnicas e metodologias utilizadas na abordagem do tema.

A análise de um filme construído a partir de várias deposições alternadas de um polianião e um policatião por difracção de raios X e difracção de neutrões permite obter informação acerca da estrutura do sistema. Os resultados obtidos por difracção de raios X, utilizando polieletrólitos flexíveis e com uma carga por monómero, apresentam as designadas franjas de Kiessig, originadas pelas interacções dos raios X com as interfaces substrato/filme e filme/ar, das quais é possível determinar a espessura dos filmes. No entanto, não são visíveis picos de Bragg, característicos de uma estrutura lamelar interna [14]. Aparentemente, este tipo de filmes não apresenta organização estrutural interna camada a camada. Uma vez que a deposição é feita camada a camada por materiais diferentes, a ausência de organização estrutural interna tem de estar relacionada com a sobreposição de camadas. No entanto, construindo filmes em que em cada duas ou em cada três camadas de polianião, uma é construída com polianião deuterado, utilizando difracção de neutrões, conseguem observar-se picos de Bragg, indicativos de alguma organização estrutural interna [47]. Isto significa que a sobreposição de camadas não vai além de três ou quatro camadas vizinhas. Assim, os filmes apresentarão alguma organização estrutural camada a camada, sem que haja, no entanto, definição clara dos limites de cada camada. Esta inexistência de limites definidos entre camadas poderá ter sido o ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo estrutural, que tem conseguido reunir consenso no que diz respeito à organização das camadas de polieletrólitos: o modelo das zonas [1].

I. Modelo das zonas

O modelo das zonas considera que um filme constituído por várias camadas alternadas de poliacatião e polianião apresenta três zonas distintas, de acordo com a Figura 1.15.

A zona I é constituída pelas primeiras camadas de polieletrólitos, que sofrem maior influência por parte do substrato. A zona III é formada pelas últimas camadas do filme, constituindo a interface com o exterior. A zona II é a zona interna do filme e será independente das interfaces substrato/filme e filme/ar.

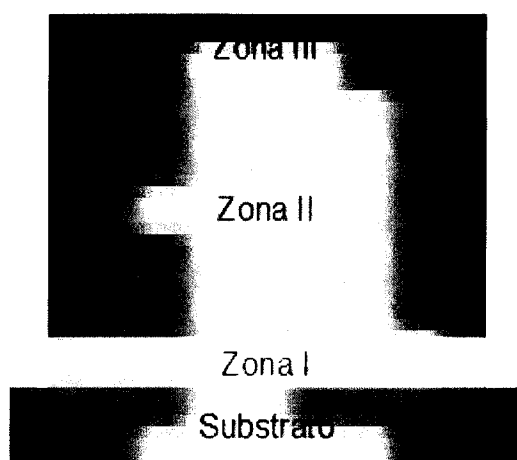


Figura 1.15: Divisão de um filme de polieletrólitos em três zonas distintas, mas cujas interfaces não são definidas. *Adaptada da referência 1.*

Do ponto de vista de cargas, as zonas I e III são carregadas e a zona II é neutra. A carga da zona I é devida à carga do substrato, necessária ao início da construção do filme. Na zona II já não se sente a influência do substrato, pelo que a carga positiva das cadeias de poliacatião é compensada pela carga negativa das cadeias de polianião – compensação intrínseca [48]. Existe a possibilidade da participação de iões pequenos na compensação de carga no interior do filme – compensação extrínseca [48], como a Figura 1.16 pretende ilustrar. No entanto, este modelo considera que há uma proporção 1:1 entre os segmentos carregados dos polieletrólitos, pelo que a zona II apresentará carácter globalmente neutro. A zona III apresenta carga devido à presença de contra-iões necessários à compensação do excesso de carga superficial, necessário ao prolongamento do processo de construção do filme.

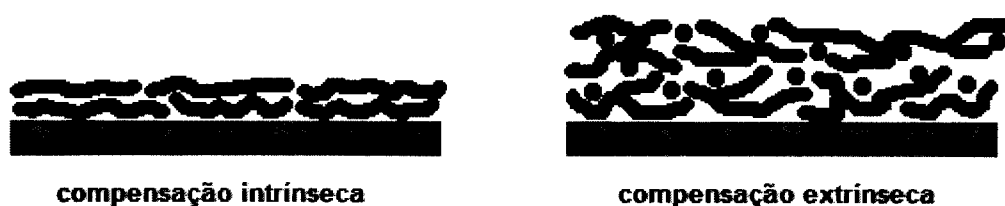


Figura 1.16: Esquema ilustrativo da compensação de carga apenas entre segmentos carregados dos polielectrólitos – compensação intrínseca – ou envolvendo a participação de íões da solução – compensação extrínseca.

É importante notar que a transição de uma zona para outra não está definida, o que se fica a dever, em parte, à interpenetração entre as camadas [47, 49]. Além disso, o número de camadas que constitui as zonas I e III depende das condições de deposição e dos polielectrólitos utilizados; a zona I depende ainda das propriedades do substrato, como a densidade de carga e rugosidade da superfície. O número de camadas que constitui a zona II será determinado pelo número total de camadas no filme. De facto, só é possível considerar o modelo das três zonas após a deposição de um determinado número de camadas, dependente dos polielectrólitos utilizados e das condições de deposição. A Figura 1.17 pretende ilustrar o processo de evolução do filme de polielectrólitos ao longo da deposição das camadas à luz do modelo das zonas.

No início da construção do filme, as camadas de polielectrólitos sentem a influência do substrato e do meio exterior, pelo que haverá uma passagem directa da zona I para a zona III – Figura 1.17 (a). Com a deposição de mais camadas, as zonas I e III atingem a sua dimensão, começando a desenvolver-se uma zona central – a zona II – independente do substrato e do meio exterior, como é ilustrado na Figura 1.17 (b). A partir daí, com o prolongamento da construção do filme, considera-se que as zonas I e III mantêm a sua dimensão. Por seu lado, a zona II vê a sua espessura aumentar progressivamente, com o aumento do número de camadas, como as Figuras 1.17 (c) e (d) pretendem mostrar. Apesar da deposição de cada nova camada ser sobre a zona III, é a zona II que aumenta de espessura. Isto acontece porque após a deposição de cada nova camada, que passa a fazer parte da zona III, a camada da zona III que então se encontra mais próxima da zona II deixa de sofrer influência do meio exterior, passando consequentemente a integrar a zona II.

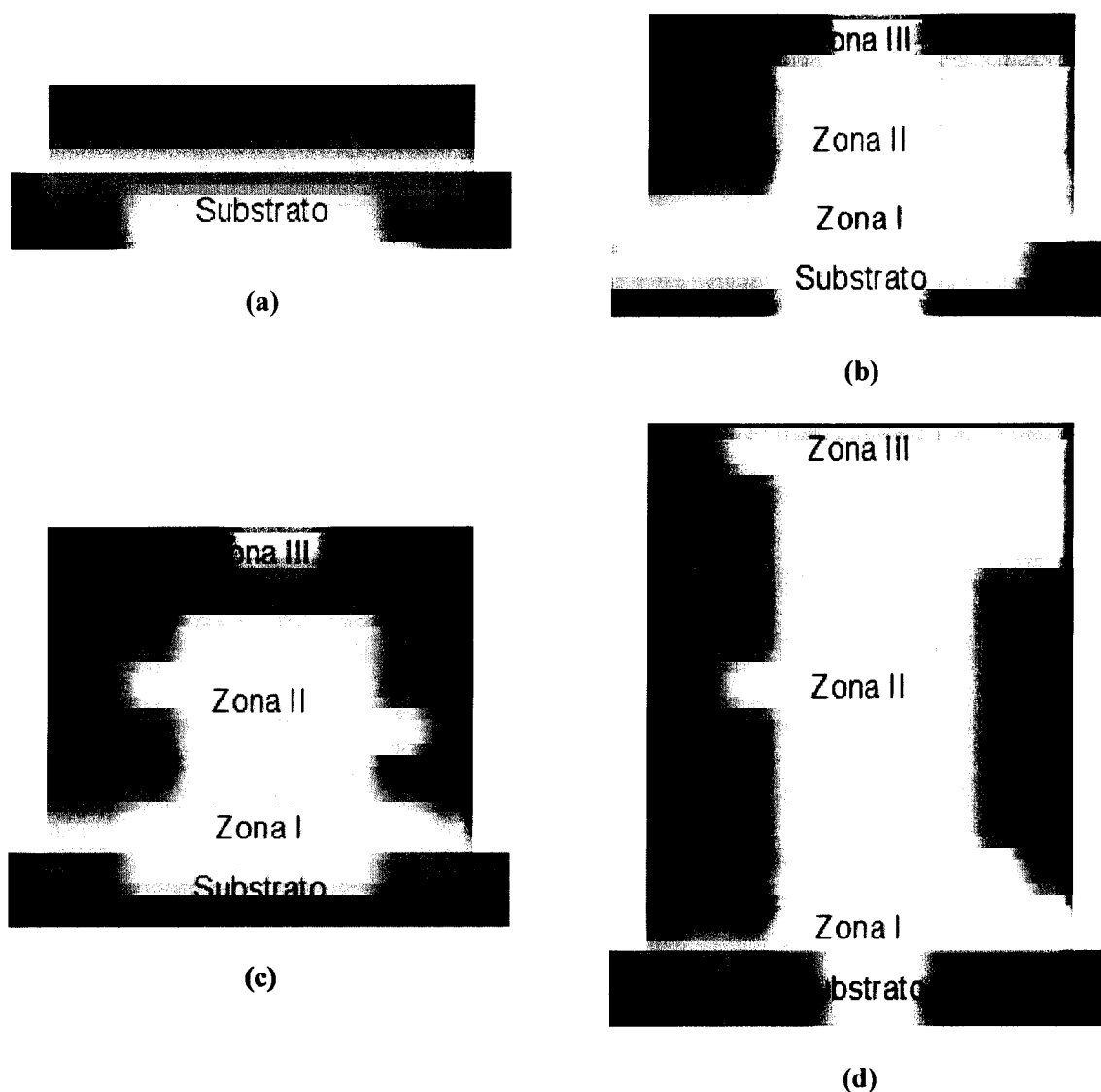


Figura 1.17: Evolução das zonas que constituem um filme de polielectrólitos com o aumento do número de camadas, que ocorre de (a) para (d). *Adaptada da referência 1.*

II. Permeabilidade e a controvérsia na estrutura

A permeabilidade é uma das propriedades dos filmes de polielectrólitos mais estudada. Esta propriedade traduz a influência do filme sobre o fluxo das espécies que o atravessam. Os estudos de permeabilidade dos filmes de polielectrólitos são um dos grandes motivos para a controvérsia que envolve actualmente a estrutura, apesar da aceitação generalizada do modelo das zonas, referido anteriormente. Têm sido utilizados três modelos na interpretação do transporte iónico através dos filmes, representados pelos esquemas da Figura 1.18.

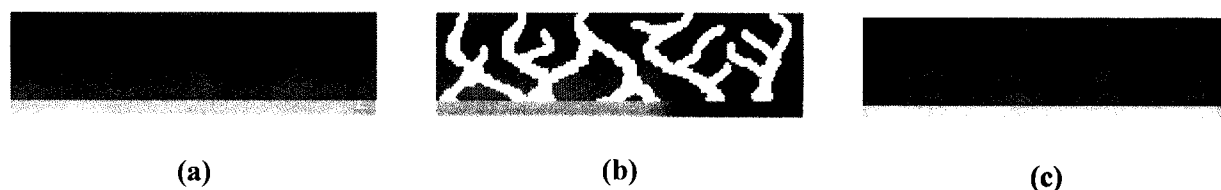


Figura 1.18: Modelos interpretativos da permeabilidade e transporte de iões através de filmes de polieletrólitos: (a) – membrana homogénea; (b) – filme poroso; (c) – sistema multicamadas.

Alguns autores defendem que o filme pode ser considerado, do ponto de vista do transporte iónico, como uma membrana homogénea [39, 50-53]. Neste modelo, o aumento do número de camadas do filme representa, apenas, um aumento de espessura da membrana.

Resultados obtidos por técnicas electroquímicas sugerem a existência de poros nos filmes de polieletrólitos, com alterações de geometria de difusão de linear para convergente [35, 44]. Além disso, Picart *et al.* [38] mostraram imagens de AFM que descrevem o crescimento dos filmes a partir da constituição de ilhas na superfície do substrato, que vão aumentando de tamanho com o aumento do número de camadas, até se começarem a fundir, originando mais tarde uma estrutura homogénea. Assim, surge um outro modelo que considera o filme como um bloco poroso. Savéant já tinha estudado a existência destes dois modelos em filmes poliméricos construídos sobre eléctrodos [54].

Se a ausência de fronteiras entre camadas permitiu simplificar o sistema, considerando-o como uma membrana homogénea, a existência de zonas claramente atribuíveis a diferentes polieletrólitos permitirá extrapolar no sentido inverso, desenvolvendo um modelo que considera um filme como um sistema multicamadas. Este modelo é suportado por estudos teóricos [55] e empíricos [43] de espectroscopia de impedância electroquímica, que atribuem parâmetros a cada camada existente no filme, bem como por observações da influência do sinal da camada exterior nas propriedades do filme [40, 43]. Além disso, Arys *et al.* mostraram ser possível obter filmes de polieletrólitos com organização lamelar definida, seleccionando determinado tipo de polieletrólitos para a construção do filme, nomeadamente aqueles que adquiram uma dada estrutura em água, por possuírem, por exemplo, longos segmentos hidrofóbicos [56, 57].

A avaliação da estrutura de filmes de polieletrólitos e a sua relação com a permeabilidade dos filmes, em função dos resultados obtidos com técnicas electroquímicas, será feita com maior detalhe ao longo dos capítulos 3 e 4, uma vez que constitui um dos objectivos do presente trabalho. Serão comparados diversos modelos e proposto um novo modelo para a estrutura dos filmes que pretende congrega os modelos aqui apresentados, defendendo que estes não são incompatíveis.

1.5. Aplicações científicas e comerciais

Desde o seu desenvolvimento, no início dos anos 90 do século passado, o interesse em filmes multicamadas envolvendo o processo de automontagem tem crescido drasticamente, como se pode ver do crescimento exponencial do número de publicações ao longo dos anos, ilustrado na Figura 1.19, e pelas cerca de 60 patentes registadas ou submetidas até ao início de 2005 [58].

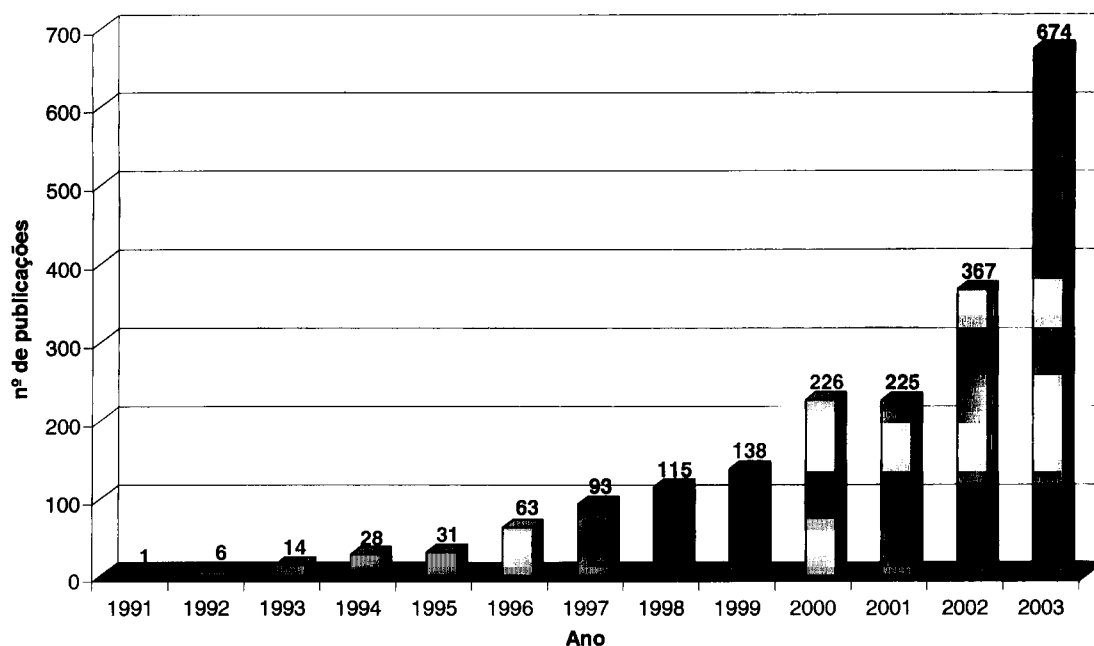


Figura 1.19: Gráfico ilustrativo da variação (exponencial), ao longo dos anos, do número de publicações envolvendo sistemas multicamadas baseados no processo de automontagem. *Dados da referência 58.*

Este elevado interesse é gerado, principalmente, pela simplicidade do processo na construção dos sistemas multicamadas, mas também pelo considerável número de aplicações que têm sido propostas e desenvolvidas. Entre elas, destacam-se aquelas que envolvem a participação de filmes de polímeros condutores em díodos emissores de luz, o desenvolvimento e optimização de membranas de separação, a utilização de cápsulas de polieletrólitos em sistemas de transporte de fármacos e a construção de sensores e biossensores, que serão aqui descritas sucintamente.

Díodos emissores de luz (LED) preparados pela técnica de automontagem electrostática foram descritos por Onoda e Yoshino [59]. Estes sistemas consistiam na deposição de filmes de poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e polianilina sulfonada (SPAN) entre

dois eléctrodos: um substrato de vidro com superfície de óxido de estanho dopado com índio (ITO) como ânodo e uma camada de alumínio como cátodo, de acordo com o esquema da Figura 1.20. O número de camadas do filme afecta o comprimento de onda da luz emitida, permitindo controlar a cor emitida pelo sistema: entre amarelo esverdeado para um par de camadas, (PPV+SPAN), e verde azulado para 10 pares de camadas, (PPV+SPAN)₁₀. Rubner e colaboradores [60, 61] também estudaram este tipo de sistemas, mostrando que não é necessária a utilização de dois polímeros condutores. De facto, a substituição de SPAn por outro polianilina não condutor permite igualmente o desenvolvimento de LEDs e a selecção desse polianilina permite controlar as propriedades do sistema. Por exemplo, filmes construídos usando PPV como policatión e poli(ácido metacrílico) ou poli(estirenosulfonato) como polianilina apresentam diferentes potenciais de activação e diferentes potências de luz emitida.

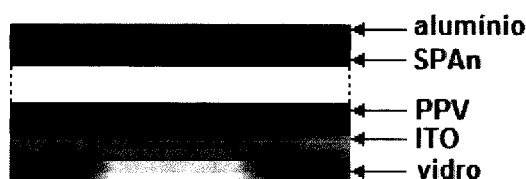


Figura 1.20: Esquema de um diodo emissor de luz formado pela deposição de filmes de poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e polianilina sulfonada (SPAN), entre dois eléctrodos: um substrato de vidro com superfície de óxido de estanho dopado com índio (ITO) como ânodo e uma camada de alumínio como cátodo.

O desenvolvimento de membranas de separação constituídas por filmes preparados pela técnica de automontagem electrostática surgiu pouco tempo depois do aparecimento desta técnica de construção e consiste na deposição de filmes de polieletrólitos sobre substratos porosos. O sucesso desta aplicação deve-se, inicialmente, ao facto das cadeias poliméricas não entrarem nos poros do substrato, o que levaria ao bloqueamento destes e, consecutivamente, da membrana. Os polieletrólitos formam, então, um filme na superfície do substrato, cuja espessura tem controlo nanométrico de acordo com o número de camadas depositadas. Esse filme confere selectividade ao sistema, que pode ser optimizada através da selecção dos polieletrólitos e condições de preparação mais adequados [53]. Os resultados obtidos em diversos estudos versando a separação de espécies gasosas [62-64], de misturas de substâncias líquidas [65-68] e de iões [50, 69, 70] mostram que as membranas assim constituídas são nanoporosas e hidrofílicas. Assim, apresentam-se permeáveis a pequenas moléculas hidrofílicas e a iões de baixa densidade de carga, mostrando-se progressivamente menos permeáveis à medida que aumenta o tamanho e a hidrofobicidade das moléculas ou a

densidade de carga dos iões, como se pretende ilustrar na Figura 1.21. Recentemente, Rmaile e Schlenoff mostraram que utilizando membranas de polieletrólitos opticamente activos, como poli(ácido L-glutâmico), poli(ácido D-glutâmico), poli(L-lisina) e poli(D-lisina), é possível a separação de enantiómeros, baseada fundamentalmente na diferença de fluxos através da membrana.

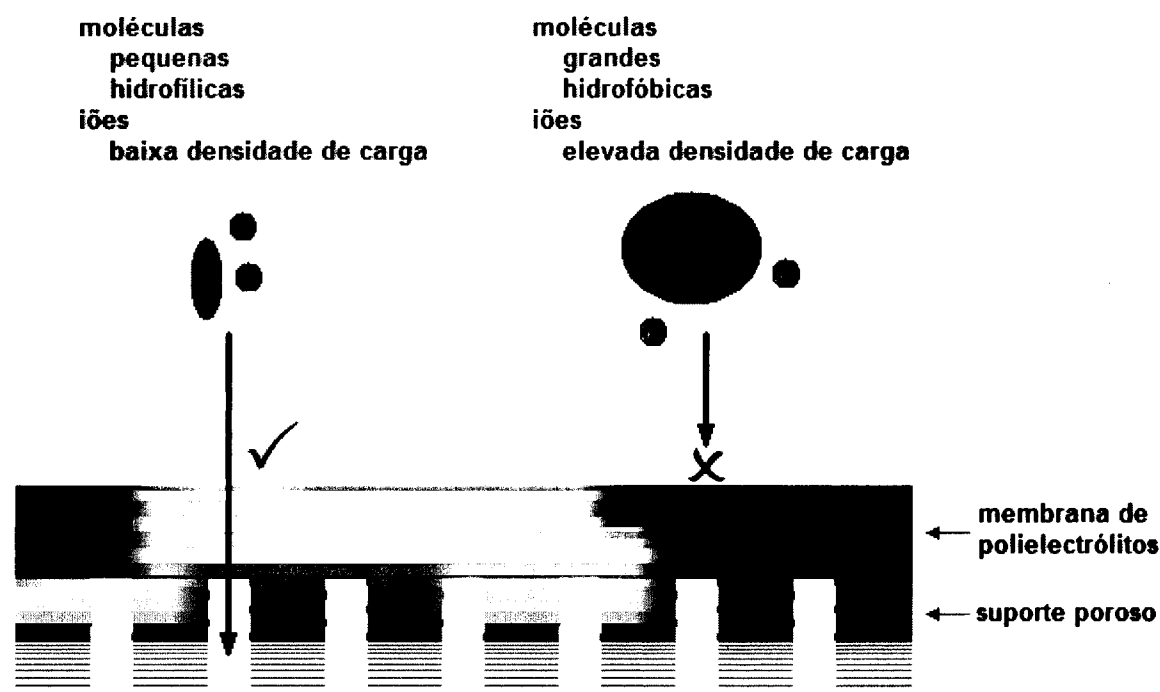


Figura 1.21: Esquema ilustrativo das diferenças na permeabilidade de uma membrana de polieletrólitos a moléculas ou iões: quanto maior for o tamanho e a hidrofobicidade da molécula ou a densidade de carga do ião, menos permeável é a membrana.

A investigação em torno das membranas de polieletrólitos com permeabilidade ajustável e da deposição de filmes de polieletrólitos em diferentes substratos, nomeadamente em partículas coloidais, originou o desenvolvimento de cápsulas de polieletrólitos.

A preparação destas cápsulas segue o procedimento ilustrado na Figura 1.22 e consiste no revestimento de partículas coloidais com filmes de polieletrólitos, usando a técnica de automontagem electrostática, seguido da decomposição do núcleo, cujos resíduos abandonam a cápsula formada, atravessando as paredes desta para o exterior [71].

Como partícula coloidal podem ser usadas espécies inorgânicas ou orgânicas e o material a depositar por automontagem electrostática também é muito variado, originando um elevado número de possibilidades para a construção deste tipo de sistemas.

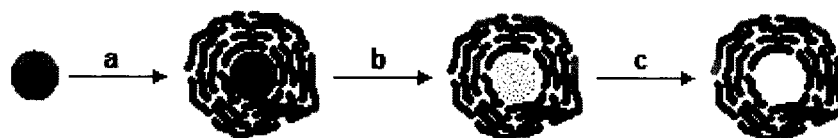


Figura 1.22: Esquema ilustrativo do processo de preparação de cápsulas de polielectrólitos: **(a)** – revestimento da partícula coloidal com filme de polielectrólitos preparado por automontagem electrostática; **(b)** – decomposição do núcleo; **(c)** – os resíduos do núcleo atravessam a parede da cápsula, deixando vazio o seu interior.

As cápsulas de polielectrólitos apresentam diversas vantagens [71]:

- (i) permeabilidade selectiva, equivalente à observada nas membranas de polielectrólitos;
- (ii) a formação de revestimentos com diferentes substâncias activas permite desenvolver sistemas catalíticos capazes de promover várias reacções simultaneamente;
- (iii) protecção de moléculas a ambientes mais reactivos;
- (iv) a solubilidade em diferentes solventes pode ser ajustada, depositando material hidrofóbico ou hidrofílico nas últimas camadas.

A permeabilidade selectiva que apresentam possibilita a utilização de cápsulas de polielectrólitos em sistemas de transporte e libertação controlada de várias espécies. A permeabilidade está relacionada com as propriedades das paredes da cápsula, que dependem das condições de preparação e do meio envolvente, como temperatura [72-75], força iónica [72, 76-78], solvente [79] ou pH [76-78, 80-82]. Assim, as cápsulas podem ser utilizadas, por exemplo, em sistemas de transporte de fármacos, libertando-os apenas nos locais pretendidos, de acordo com o pH, bastando para tal seleccionar os polielectrólitos mais adequados para a construção das cápsulas [83]. Além de sistemas de transporte e libertação controlada de fármacos, aponta-se ainda a sua aplicação no desenvolvimento de microrreactores [84] e em catálise, como já tinha sido referido [71].

A construção de sensores é também uma das aplicações de filmes de polielectrólitos com maior destaque, podendo ser desenvolvidos tirando partido da permeabilidade selectiva dos filmes. Por exemplo, um sensor amperométrico pode ser construído depositando um filme de polielectrólitos sobre um eléctrodo, de modo a controlar as espécies que atingem a superfície do eléctrodo [85]. Como já foi referido e será discutido em capítulos posteriores, a permeabilidade dos filmes é selectiva e pode ser ajustada, pelo que seleccionando as condições mais adequadas para que apenas uma dada espécie atinja a superfície do eléctrodo, esta pode ser detectada amperometricamente, eliminando assim a interferência de outras espécies presentes. Outra possibilidade para o desenvolvimento de sensores é a incorporação

de biomoléculas ou outras espécies no filme, quer seja em substituição de um dos polieletrólitos [86-94], ou por infiltração na matriz polimérica [95], ou ainda por modificação química da superfície do filme, ligando-lhe grupos ou espécies com propriedades de reconhecimento molecular [96-99]. Um dos casos mais estudados é a deposição de enzimas em substituição de um dos polieletrólitos para a construção de biossensores [86-89, 91, 93, 94].

As várias aplicações descritas anteriormente foram seleccionadas de um vasto conjunto de desenvolvimentos científicos que tem vindo a ser progressivamente alargado, sem, contudo, ultrapassar as «muralhas» do meio académico. De facto, o desenvolvimento da primeira aplicação comercial de qualquer teoria ou tecnologia constitui um passo muito importante, e por isso ambicionado, na caminhada de aproximação da Ciência à Sociedade.

No caso dos filmes multicamadas, como acontece frequentemente nos mais diversos campos, o desenvolvimento comercial da tecnologia só é possível após terem sido ultrapassadas algumas questões relacionadas com a demonstração clara e inequívoca das suas potencialidades, catalisadas pelas críticas que sempre envolvem o desenvolvimento de qualquer nova tecnologia. No caso concreto da técnica de automontagem, Decher aponta algumas das críticas feitas à possibilidade da sua aplicação comercial, que mais não são do que descrenças na nova técnica desenvolvida: (i) não funcionará; (ii) a camada anterior será removida com a deposição da camada seguinte; (iii) os filmes não serão estáveis; (iv) se a técnica de LB não teve sucesso, porque há de ter a automontagem [1]. Todavia, apesar das barreiras que é necessário vencer, em Abril de 2002, no 223º Encontro Nacional da Sociedade Americana de Química (ACS), a CIBA-Vision, empresa do grupo Novartis, anunciou o primeiro produto comercialmente disponível utilizando um revestimento baseado na técnica da automontagem: lentes de contacto Focus® Excelens™, representadas na Figura 1.23.

Espera-se que a apresentação deste produto potencie o desenvolvimento de novas aplicações comerciais, na certeza de que constitui, desde já, um forte estímulo à continuidade da investigação científica em torno deste tema.



Figura 1.23: Fotografia do primeiro produto disponível comercialmente, constituído por um revestimento baseado na técnica da automontagem: lentes de contacto Focus® Excelens™, desenvolvido pela CIBA-Vision, do grupo Novartis, detentor da patente [1].

Capítulo

2. Construção de filmes de polielectrólitos e derivados

Na década de 90 do século XX, Decher e colaboradores propuseram uma técnica de preparação de filmes finos baseada na atracção electrostática entre cargas opostas [14, 36, 100], traduzida na adsorção consecutiva de polianiões e policatiões, com a alternância ditada pelas cargas. Actualmente, este processo de automontagem baseado em interacções electrostáticas é reconhecido como um método importante na modificação de superfícies, tendo como requisito fundamental a existência inicial de um número considerável de pontos de interacção entre a espécie química a depositar e a superfície do substrato. Uma vez que o processo envolve apenas adsorção física, não haverá, em princípio, restrições relativamente ao tamanho e topologia do substrato [14]. Isto significa que é possível construir filmes de polielectrólitos em superfícies de materiais diferentes, se bem que o processo de construção não é completamente independente do substrato. De facto, no modelo das zonas apresentado no capítulo anterior, as propriedades do substrato, nomeadamente a topologia e a densidade de carga, influenciam as propriedades das primeiras camadas do filme; só após a deposição dessas primeiras camadas o filme se torna independente do substrato [101].

O tipo de filmes assim preparado apresenta duas vantagens relativamente aos filmes preparados por automontagem baseada em interacções covalentes e que importa salientar: (i) a interacção electrostática não é específica e (ii) não possui requisitos estereoquímicos. Por consequência, a estrutura polimérica formada por interacções electrostáticas é mais flexível, minimizando as restrições estereoquímicas, tornando os grupos funcionais mais reactivos do que no caso de interacções covalentes, onde se verifica um empacotamento mais rígido. Contudo, os filmes preparados electrostaticamente tendem a ser menos estáveis do que os filmes construídos com base em interacções covalentes, fundamentalmente a variações de pH e força iónica. Como se verá mais adiante, a alteração destas propriedades apresenta uma potencial capacidade para destruir os pares iónicos formados entre os monómeros de polianião e policatão, responsáveis pela construção do filme.

2.1. Modificação inicial da superfície

Como se referiu anteriormente, o processo de automontagem electrostática requer a existência de um número considerável de pontos de contacto entre a espécie química a depositar e a superfície do substrato. Concretamente, o substrato tem de apresentar uma determinada densidade de carga, não nula, que facilite a interacção electrostática atractiva com a espécie a depositar. Caso isso não se verifique, é necessário modificar a superfície do substrato de modo a dotá-la de grupos precursores de carga eléctrica. Esta modificação é normalmente conseguida com a construção de uma camada na superfície do substrato, em consequência da adsorção espontânea de moléculas, designadas por modificantes, com elevada afinidade química para com o substrato e facilmente ionizáveis. De todas as camadas automontadas que têm sido empregues na modificação de superfícies dos substratos, há duas que merecem ser destacadas pela elevada robustez e aplicabilidade evidenciadas até ao momento: (i) a adsorção de compostos organossulfurados em ouro e (ii) a reacção de alquilsilanos com o vidro ou a sílica [102]. As monocamadas de compostos organossulfurados, em particular as de alcanotiois, irão ser tratadas com maior detalhe nesta secção.

A capacidade evidenciada por um potencial modificante para formar uma monocamada estável depende fundamentalmente da força resultante de três interacções [103]:

- (i) a força de ligação do modificante ao substrato;
- (ii) a interacção entre as várias moléculas na superfície;
- (iii) a interacção do grupo terminal do modificante (exterior) com o meio ambiente.

No caso de alcanotiois (modificados ou não), a forte interacção do enxofre com o ouro permite a formação de monocamadas na superfície desse metal, mesmo na presença de outros grupos funcionais [102, 104].

O processo de formação da monocamada numa superfície em contacto com uma solução contendo alcanotiois é influenciado por vários factores, nomeadamente o tamanho da cadeia carbonada, a concentração do alcanotiol na solução, o solvente e o estado da superfície.

Os alcanotiois de cadeia longa ($C > 11$) formam estruturas mais densas e organizadas do que os de cadeia curta, não apresentando defeitos (*pinholes*) mensuráveis [104-107]. De facto, a preparação de monocamadas a partir de soluções contendo alcanotiois com cadeias de tamanho diferente mostram que os de cadeia longa adsorvem preferencialmente na superfície do ouro. Esta adsorção preferencial, causada pelas interacções coesivas entre as cadeias carbonadas, é mais significativa a partir de soluções cujo solvente apresenta maior polaridade

[108]. O solvente escolhido tem sido o etanol devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade, baixa tendência de incorporação na monocamada e possibilidade de obtenção com elevada pureza quando comparado com outros solventes igualmente possíveis de serem usados [104]. Para concentrações da solução de alcanotiol de cerca de 1 mM, o processo de adsorção ocorre em duas fases: (i) em alguns minutos verifica-se uma adsorção rápida, atingindo-se um grau de cobertura igual a 80 – 90% do valor máximo; (ii) segue-se um período de adsorção lenta, durante o qual o grau de cobertura se aproxima, lentamente, do valor máximo (final). Este período de adsorção lenta pode envolver também reorganização de material adsorvido e expulsão de solvente e de eventuais contaminantes. Para concentrações inferiores a 1 mM podem ocorrer contaminações por dissulfureto (devido a oxidação do grupo tiol) e a formação da monocamada é bastante mais lenta [104].

A introdução de outros grupos funcionais R no alcanotiol, sobretudo na posição ω (HS-(CH₂)_n-R), permite diversificar as características da monocamada sem haver necessidade de recorrer a outro tipo de ligação ao substrato. De uma maneira geral, os alcanotiois poderão ser hospedeiros de qualquer grupo funcional R, desde que estes grupos satisfaçam três requisitos fundamentais [104, 109]:

- (i) não devem competir fortemente com o tiol para a ligação ao ouro;
- (ii) não devem reagir com o grupo tiol;
- (iii) não devem ter tamanho tal que impeça o empacotamento denso das cadeias carbonadas.

A interacção entre os grupos funcionais terminais pode beneficiar a formação da monocamada, caso seja uma interacção atractiva. Por exemplo, no caso de grupos álcool, a possibilidade de formação de ligações de hidrogénio entre grupos vizinhos estabiliza a monocamada formada [103].

A formação de monocamadas expando mais do que um grupo funcional na superfície é possível através da co-adsorção de alcanotiois modificados na posição ω com grupos funcionais diferentes. De facto, não se observa segregação de um dos alcanotiois modificados, sendo a composição e estrutura da monocamada consistentes com controlo termodinâmico do processo. No entanto, a composição da monocamada adsorvida de uma solução contendo dois tipos diferentes de alcanotiois modificados não pode ser determinada simplesmente a partir de uma relação de equilíbrio, pois nem sempre a composição da monocamada reflecte a composição da solução [102].

2.2. Processo de construção de filmes de polielectrólitos

O método de preparação de filmes de polielectrólitos consiste, como foi afirmado anteriormente, na deposição sucessiva e alternada de polianião e policatião numa superfície modificada de um substrato. O processo pode ser ilustrado partindo de um estado inicial constituído por uma superfície carregada positivamente. Colocando esta superfície em contacto com uma solução de polianião, que apresenta múltiplas cargas negativas, resultará a deposição de polianião por atracção electrostática. Se a quantidade de polianião depositada na superfície fosse apenas a suficiente para compensar a carga inicial, a nova superfície apresentaria densidade de carga nula. No entanto, ocorre uma sobrecompensação de carga, que origina a inversão de carga da superfície [14]. Este excesso de carga é fundamental para a continuação do processo de automontagem electrostática; além disso, permite controlar a deposição de polianião, impedindo a deposição de maior quantidade por repulsão electrostática. Se o conjunto resultante for posto em contacto com uma solução de policatião, verifica-se a deposição deste polielectrólito, invertendo novamente a carga da superfície. A repulsão e a atracção electrostática conduzirão à formação de sucessivas camadas, por repetição dos passos descritos [14]. É necessário introduzir o passo de lavagem após a conclusão de cada um dos passos de adsorção, no sentido de, por um lado, evitar a contaminação das soluções usadas na construção do filme e, por outro, contribuir para a estabilização da ligação do polielectrólito à superfície da camada anteriormente depositada por remoção das cadeias de polielectrólito fracamente ligadas à superfície.

De um modo geral, a espessura de um filme de polielectrólitos aumenta linearmente com o número de camadas adsorvidas (mais correctamente, com o número de pares polianião+policatião), indicando uma uniformidade do processo de adsorção [36, 110], em consequência da sucessiva inversão total da carga da superfície ao longo do processo de construção do filme. Há, contudo, alguns autores que fazem referência ao crescimento não linear ou exponencial dos filmes [38, 111]. Este comportamento foi observado, sobretudo, quando pelo menos um dos polielectrólitos é um péptido e é explicado pela possibilidade de difusão de algumas cadeias poliméricas para o interior do filme, pelo que a quantidade depositada é superior à necessária para assegurar a alternância de carga da superfície.

O uso de polielectrólitos na automontagem electrostática tem revelado grandes vantagens relativamente a qualquer outro tipo de moléculas não poliméricas, uma vez que a adesão à superfície carregada será tanto mais estável quanto maior for o número de ligações iónicas entre o substrato e o polielectrólito. No entanto, a organização das moléculas é menor

devido à utilização de cadeias poliméricas. Na verdade, os dois polieletrólitos não formam uma estrutura perfeitamente estratificada devido à existência de interpenetração, mas é possível identificar camadas como zonas de predominância de cada um dos polieletrólitos, embora sem limites definidos [14, 47, 112].

Há vários parâmetros que controlam a construção dos filmes, como a concentração das soluções de polieletrólitos, pH, força iónica, natureza do electrólito, temperatura e tempo de deposição, para além das características dos polieletrólitos, tais como a densidade de carga.

A deposição completa de cada camada ocorre habitualmente em alguns minutos, podendo, por vezes, sofrer oscilações apreciáveis em consequência da sua dependência com a concentração das soluções de polieletrólito, que é normalmente da ordem dos miligramas por mililitro. Esta concentração é bastante superior à estipulada pela isotérmica de adsorção, mas é necessária para garantir a possibilidade de adsorção de múltiplas camadas [14].

Observa-se que a adição de sais às soluções das quais serão adsorvidos os polieletrólitos conduz ao aumento da espessura de cada camada, permitindo, ao mesmo tempo, um crescimento mais estável do filme [36]. O aumento da força iónica das soluções de polieletrólitos origina maior blindagem da carga dos polieletrólitos, diminuindo a sua densidade de carga. Assim, para a efectiva construção do filme, que requer a inversão total da carga superficial, será necessária maior quantidade de polieletrólito. A diminuição da densidade de carga dos polieletrólitos afecta também a repulsão entre segmentos carregados da mesma cadeia polimérica, permitindo a adopção de diferentes conformações, mais enroladas ou em forma de novelo [113, 114]. Quer a maior quantidade de polieletrólito depositada por camada, quer a adopção de conformações mais volumosas, originam espessuras de filmes mais elevadas. O aumento da espessura do filme com o aumento da concentração de sais nas soluções de polieletrólitos não é um aspecto trivial na automontagem electrostática: em alguns casos a espessura aumenta linearmente com a concentração de electrólito nas soluções de polieletrólitos [115], enquanto noutros a espessura depende da raiz quadrada da concentração de electrólito ($\text{espessura} \propto c^{1/2}$) [116, 117].

Farhat e Schlenoff [39] consideram que o processo de construção dos filmes finos de polieletrólitos é controlado pela competição para a compensação de carga, relegando para segundo plano a interacção puramente electrostática (Coulomb). Os filmes envolvem interacções atractivas traduzidas na formação de pares iónicos entre segmentos poliméricos opostamente carregados. Quando a neutralidade global do filme é conseguida exclusivamente pelos segmentos poliméricos de carga positiva e de carga negativa, sem a participação de iões

externos, designa-se por compensação intrínseca. Se há participação de iões externos, provenientes de um electrólito existente nas soluções a partir das quais se depositam os polieletrólitos, a compensação de carga diz-se extrínseca [48]. Há alguma controvérsia relativamente à presença de contra-iões no interior dos filmes de polieletrólitos. O princípio de exclusão de Donnan defende que iões pequenos são excluídos de locais com carga fixa do mesmo sinal. Uma vez que nestes filmes existem locais de carga fixa positiva e negativa, poder-se-ia esperar a exclusão de iões pequenos, o que não se verifica na prática. Alguns estudos mostram a presença de iões de reduzida dimensão no interior dos filmes e, em alguns casos, chegam mesmo a afectar a proporção estequiométrica entre os monómeros de policatión e polianión [37, 118].

A densidade de carga dos polieletrólitos é, na maioria dos casos, dependente do pH do meio, uma vez que muitos dos grupos carregados dos polieletrólitos apresentam carácter ácido-base não muito forte. Nestas circunstâncias, a alteração do pH das soluções de polieletrólitos pode alterar a densidade de carga desses polieletrólitos, fazendo com que seja necessária uma quantidade diferente de polieletrólito por camada para inverter a carga da superfície. Essa alteração da quantidade de polieletrólitos depositada por camada terá como consequência a alteração da espessura dos filmes por eles formados [119]. O carácter ácido-base de alguns grupos dos polieletrólitos mantém-se activo mesmo após a construção dos filmes, sendo estes sensíveis a alterações de pH do meio [120, 121]. No extremo, a alteração do pH pode mesmo provocar a dessorção dos polieletrólitos, por diminuição significativa da densidade de carga do polieletrólito, conduzindo à destruição do filme [122].

Apesar da preparação dos filmes ser feita à temperatura ambiente na grande maioria dos casos, foi já demonstrado que a espessura de filmes de poliestirenosulfonato e polidialildimetilamónio, preparados na presença de NaCl 1 M, aumenta linearmente com o aumento da temperatura, para um intervalo entre 10 e 70 °C. Tan *et al.* defendem que o aumento da temperatura promove alterações conformacionais das cadeias poliméricas, provocando rearranjos na estrutura do filme que conduzem ao seu inchamento, permitindo também a deposição de maior quantidade de material [123]. A perda de água com o aumento de temperatura não deve, no entanto, ser esquecido, caso se utilizem temperaturas mais elevadas, o que pode provocar diminuições na espessura do filme [36]. Além de afectar a espessura dos filmes, a alteração da temperatura de deposição dos polieletrólitos pode também afectar a cinética do processo de deposição [124].

O método de preparação de filmes de polieletrólitos proposto por Decher e colaboradores é mais versátil do que se imaginava inicialmente, uma vez que um grande conjunto de espécies podem ser incorporadas nos filmes e as propriedades destes filmes são definidas pela sequência de deposição escolhida. Esta é, na verdade, a maior vantagem desta técnica. Por exemplo, a incorporação de proteínas pode conduzir à sua aplicação como biossensores [14, 18, 125-127]. Foi também demonstrada a possibilidade de formação de filmes de polieletrólitos e corantes [23, 110] e filmes de polieletrólitos e nanopartículas [26, 128]. Schlenoff *et al.* [16] mostraram ser possível preparar filmes de polieletrólitos por pulverização, com composição e morfologia equivalentes às dos filmes preparados por imersão nas soluções de polieletrólitos. A vantagem da pulverização é permitir a construção de filmes de polieletrólitos em substratos de maiores dimensões (são referidos substratos com 100 mm de diâmetro), que se pode revelar importante para aplicações industriais deste tipo de filmes.

É também possível incorporar funcionalidades nos filmes de polieletrólitos, modificando-os quimicamente, de tal modo que a densidade de carga não seja significativamente alterada, permitindo a sua construção pelo método da automontagem electrostática [129, 130]. A modificação química dos polieletrólitos procura dotar os polímeros de propriedades de reconhecimento molecular, visando a sua aplicação no desenvolvimento de sensores iónicos heterogéneos [131, 132]. Por exemplo, a funcionalização de poliestirenosulfonato e de polialilamina com complexos metálicos em que o ligando é do tipo salen está presentemente a ser desenvolvida. Quando o ligando do tipo salen é, por sua vez, funcionalizado com grupos hospedeiros do tipo éteres de coroa, pseudo éteres de coroa, calixarenos e poliaminas, os complexos metálicos precursores dos polieletrólitos modificados apresentam individualmente propriedades de reconhecimento molecular em solução, que se espera sejam manifestadas em fase heterogénea pelos respectivos filmes de polieletrólitos modificados [132].

2.3. Procedimento Experimental

I. Reagentes e Material

Os reagentes cisteamina (Fluka), 6-amino-1-hexanotiol (Dojindo), 11-amino-1-undecanotiol (Dojindo), ácido 3-mercaptopropanóico (Aldrich),

(N-2-aminoetil-3-aminopropil)trimetoxissilano TMS (Aldrich), poli(4-estirenosulfonato) de sódio PSS (MM = 70000, Aldrich), hidrocloreto de poli(alilamina) PAH (MM = 15000, Aldrich), cloreto de poli(dialildimetilamónio) PDDA (MM \approx 400000 – 500000, 20% em água, Aldrich), Red 8 (H. Kohnstamm) foram usados sem purificação adicional. Água desionizada (resistividade \geq 18 M Ω cm, Millipore) foi usada na preparação de soluções e em todos os procedimentos de lavagem e limpeza.

Slides de vidro cobertos com uma camada de ouro com a espessura de 100 nm (EMF Corporation, 18 mm \times 18 mm \times 0,5 mm) foram usados como substrato para a preparação dos filmes de polieletrólitos destinados a análise por FTIRRAS. Lâminas de vidro e de quartzo foram usadas como substrato para a preparação dos filmes de polieletrólitos destinados a análise por Espectroscopia UV-Visível.

II. Modificação da superfície por filmes automontados

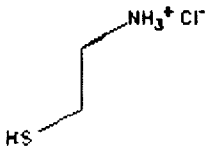
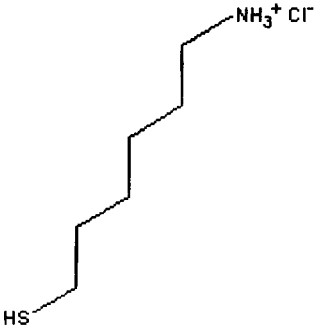
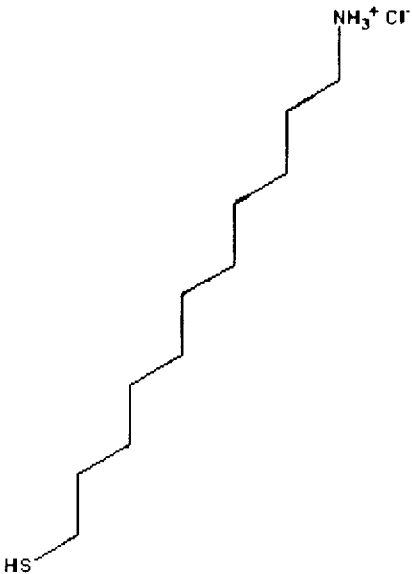
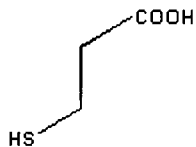
II.1. Modificante

Antes de modificar a superfície do substrato foi necessário proceder à sua limpeza. O procedimento de limpeza dos *slides* de ouro consistiu na imersão do *slide* numa mistura sulfurocrómica (H₂SO₄ conc. + K₂CrO₇ sat.) a 50 °C durante 30s, seguida de lavagem com água, etanol, água, acetona e água. Estas duas etapas foram repetidas duas vezes. Após a lavagem, procedeu-se à secagem do *slide* com uma corrente de azoto.

O passo seguinte foi a modificação da superfície. O modificador é constituído por uma cadeia linear carbonada com um grupo funcional em cada uma das suas extremidades: um grupo tiol, responsável pela ligação ao ouro (Au-S) e na extremidade oposta um grupo amina ou ácido carboxílico, que constituirá a nova superfície do substrato. Os modificadores utilizados na funcionalização da superfície do ouro foram a cisteamina (2-aminoetanotiol), 6-amino-1-hexanotiol, 11-amino-1-undecanotiol ou ácido 3-mercaptopropanóico, cujas fórmulas de estrutura se encontram representadas no Quadro 2.1.

A modificação ocorreu durante uma noite, em que o substrato permaneceu mergulhado numa solução de modificador 3 mM em etanol. No fim deste período, o substrato foi lavado com etanol e água.

Quadro 2.1: Fórmulas de estrutura dos alcanotóis ω -modificados, utilizados na modificação da superfície de ouro.

			
cisteamina	6-amino-1-hexanotiol	11-amino-1-undecanotiol	ácido 3-mercaptopropanóico

No caso da utilização de vidro ou quartzo como substrato, quer o processo de limpeza, quer o modificante, são diferentes. As lâminas de vidro ou de quartzo foram limpas por imersão em ácido sulfúrico concentrado durante alguns dias, seguida de lavagem com água abundante. A remoção da água retida pelo substrato foi conseguida à custa da imersão, sucessiva e por períodos de 10 minutos, em metanol, metanol/tolueno (1:1) e em tolueno seco (isento de água). De imediato as lâminas foram mergulhadas, durante 15 horas, numa solução de TMS 5% (vol.) em tolueno seco. Após a formação da camada de TMS na superfície do substrato, as lâminas foram mergulhadas em tolueno a cerca de 60 °C durante 1 hora e em seguida foram sucessivamente mergulhadas em tolueno, metanol/tolueno (1:1) e metanol durante um período de 10 minutos. Por fim, as lâminas foram lavadas com água. Após a modificação, a superfície do substrato apresentava carga positiva devido à presença dos grupos amina protonados. A Figura 2.1 ilustra o processo de modificação da superfície do vidro ou quartzo.

Atenção: a mistura sulfurocromica é altamente corrosiva e pode reagir violentamente com matéria orgânica, pelo que o seu manuseamento requer cuidados especiais.

O tolueno é um composto altamente inflamável e tóxico por ingestão, por contacto com a pele e por inalação, pelo que se deve trabalhar com luvas de protecção, na *hotte* e afastado de fontes de ignição.

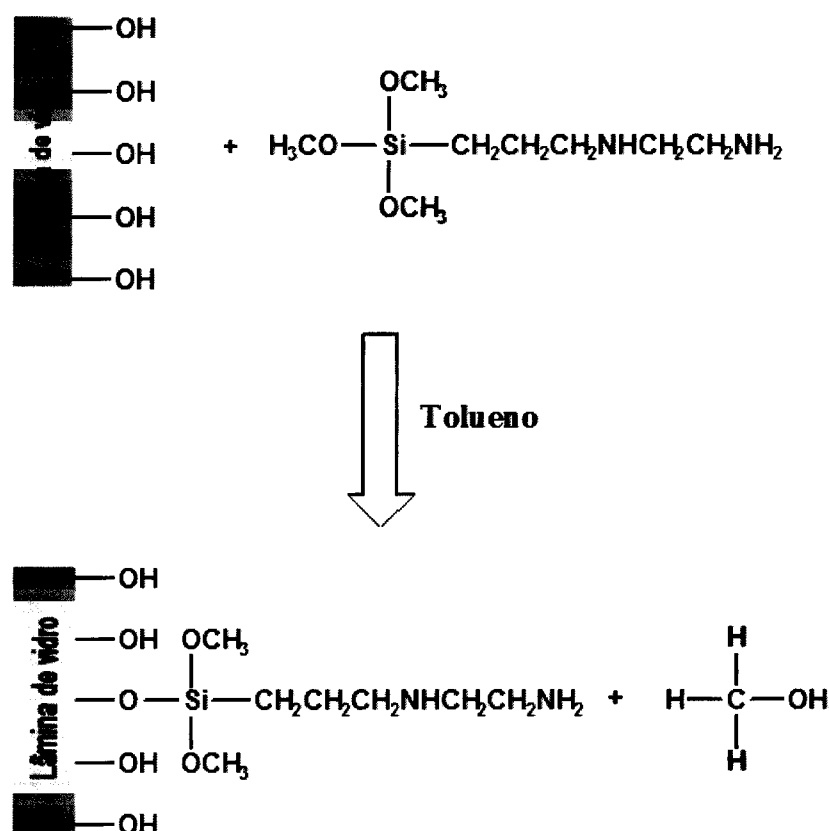


Figura 2.1: Esquema ilustrativo da modificação da superfície de vidro (ou quartzo) com TMS [25].

II.2. Filmes multicamadas

Na preparação dos filmes finos de polieletrólitos seguiu-se o procedimento proposto por Decher e colaboradores [14]. Depois de concluída a modificação da sua superfície, o substrato é mergulhado numa solução do polieletrólito de carga oposta à da superfície do substrato modificado. Após alguns minutos de permanência nesta solução, o substrato é removido e mergulhado em água, para posteriormente ser de novo mergulhado numa solução do polieletrólito com carga de sinal contrário, onde irá permanecer também por alguns minutos. O processo pode ser repetido várias vezes, até atingir o número de camadas pretendido. Este método envolve volumes de soluções de polieletrólitos suficientemente elevados para permitir a imersão do substrato. De modo a minimizar o consumo de reagentes, adoptou-se um método que consistiu em cobrir o substrato com umas gotas de solução, deixando em reacção durante alguns minutos. Findo este tempo, o excesso de solução era retirado com uma pipeta de Pasteur, sendo reaproveitado. Deste modo foi possível utilizar um menor volume de solução. O substrato foi lavado com água desionizada e seco em corrente de

azoto. O procedimento foi repetido com a solução de polieletrólito de carga oposta, podendo realizar-se tantos ciclos de deposição (policatão + polianião) quantos os pretendidos.

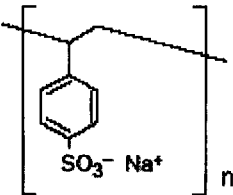
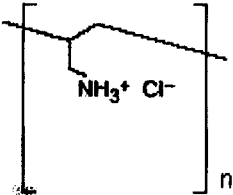
O passo de lavagem tem o objectivo de remover o excesso de polieletrólito que não esteja fortemente ligado à superfície do substrato e também de minimizar a contaminação das soluções de polieletrólitos, uma vez que estas são reaproveitadas.

II.2.1. Filmes de polieletrólitos

Na preparação dos filmes de polieletrólitos, o policatão utilizado foi polialilamina (PAH) e o polianião foi poli(4-estirenosulfonato) (PSS). As suas fórmulas de estrutura encontram-se representadas no Quadro 2.2.

As soluções de polieletrólitos tinham concentração 1 mg mL^{-1} , em solução tampão acetato $0,2 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,5$. As deposições ocorreram à temperatura ambiente, durante 20 minutos. Entre cada deposição, o substrato foi lavado com esguicho de água durante cerca de um minuto.

Quadro 2.2: Fórmulas de estrutura dos monómeros dos polieletrólitos utilizados.

	
<p>poli(4-estirenosulfonato) (PSS) $\text{pK}_a \approx -3.0$ [32]</p>	<p>polialilamina (PAH) $\text{pK}_a \approx 7.8$ [32]</p>

II.2.2. Filmes de polieletrólitos modificados

O trabalho envolvendo filmes de polieletrólitos modificados foi realizado em colaboração com a estudante Ana Cruz, da licenciatura em Química, no âmbito do seu Seminário Científico. Os polieletrólitos modificados foram, para as primeiras experiências, gentilmente cedidos pela Prof. Cristina Freire. Para as últimas experiências, os polieletrólitos modificados foram preparados pela estudante Ana Cruz, seguindo o mesmo procedimento.

A modificação de PSS e PAH consistiu na ligação do complexo $[\text{Cu}(3\text{-MeOsald})]$ à cadeia polimérica, fazendo-se reagir o complexo dissolvido em metanol com o polieletrólito

em solução aquosa, segundo o esquema reaccional apresentado nas Figuras 2.2 e 2.3. No caso da modificação do PAH, aumentou-se o pH da solução por adição de NaOH, no sentido de provocar a desprotonação dos grupos amina para promover a formação da ligação Cu-N [132]. As quantidades relativas de polieletrólito e complexo são ajustadas de acordo com a percentagem de modificação pretendida.

A construção de filmes de polieletrólitos modificados foi realizada após a deposição de um filme precursor constituído por dois pares de camadas de polieletrólitos não modificados: (PSS+PAH)₂. Prepararam-se filmes utilizando apenas um ou ambos os polieletrólitos modificados. A concentração das soluções de polieletrólitos não modificados utilizadas foi de 0,3 mg mL⁻¹, em solução tampão acetato 0,2 M, pH = 4,5. No caso das soluções de polieletrólitos modificados, a concentração foi de 5 mg mL⁻¹, com pH = 5, condicionado por adição de CH₃COOH 0,5 M.

Todas as deposições ocorreram à temperatura ambiente, durante 20 minutos, intercaladas por lavagem com esguicho de água durante cerca de um minuto.

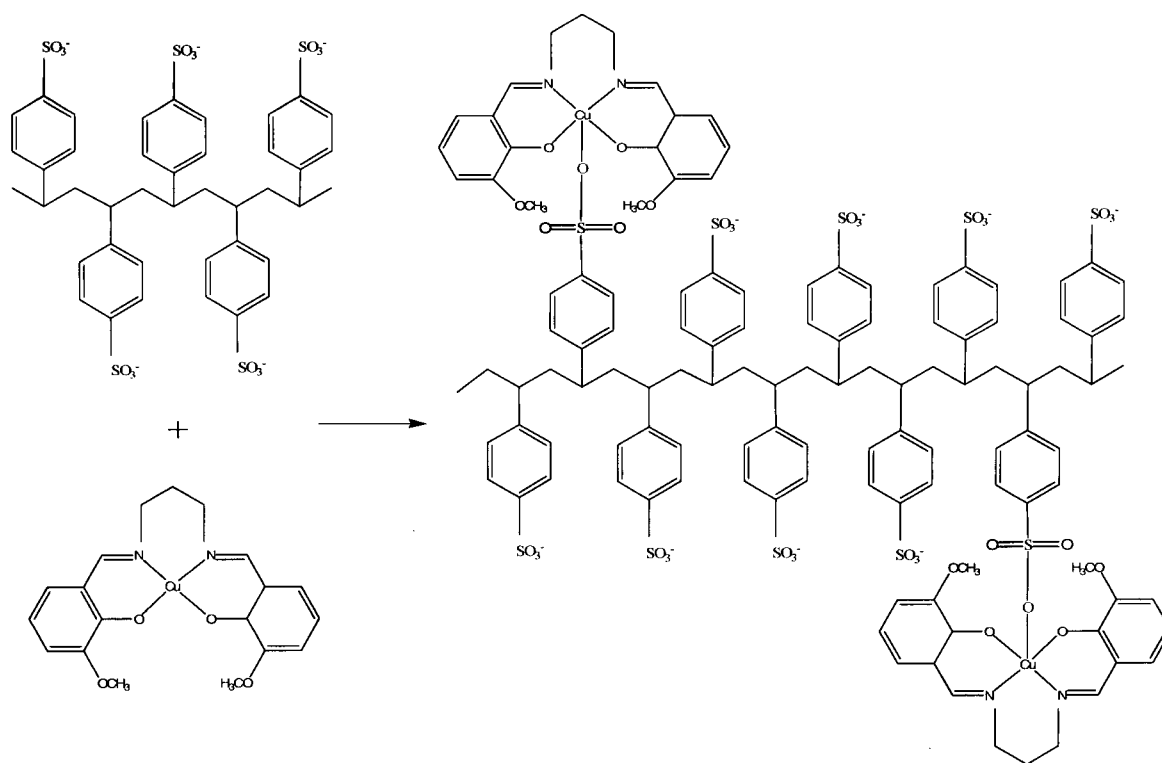


Figura 2.2: Esquema ilustrativo da reacção de modificação de poliestirenosulfonato com o complexo [Cu(3-MeOsald)] [132].

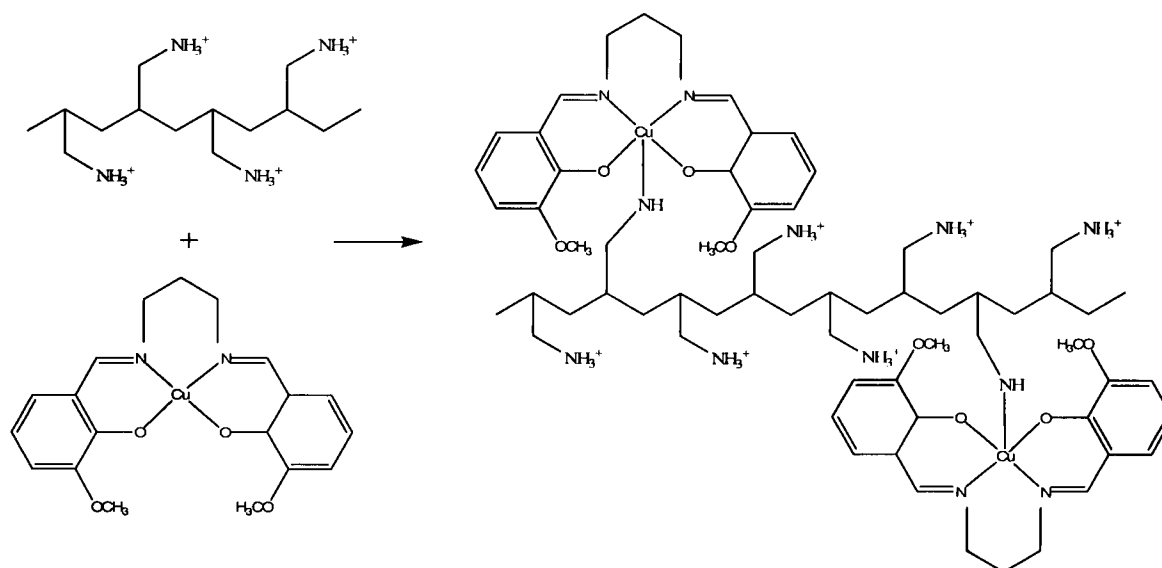


Figura 2.3: Esquema ilustrativo da reacção de modificação de polialilamina com o complexo [Cu(3-MeOsald)] [132].

II.2.3. Filmes de polieletrólito/corante

O trabalho envolvendo filmes construídos com corantes foi realizado em colaboração com o estudante Nuno Alberto, da licenciatura em Química, no âmbito do seu Seminário Científico.

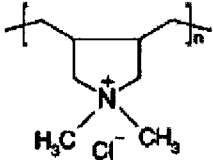
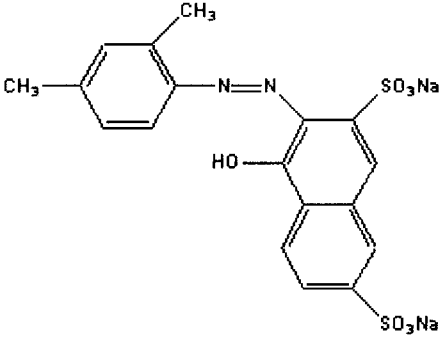
A construção dos filmes de polieletrólito/corante foi efectuada em duas etapas.

A primeira etapa consistiu na construção de um filme precursor constituído por 4 pares de camadas de polieletrólitos, (PSS/PDDA)₄, o que permitiu a obtenção de filmes mais homogéneos e criando uma base de sustentação para a construção do filme com corantes. As soluções de polieletrólitos tinham concentração 0,3 mg mL⁻¹ em solução tampão acetato 0,2 M, pH = 4,5.

Na segunda etapa, procedeu-se à construção do filme utilizando o corante, tendo sido depositados vários pares de camadas constituídos por (corante/PDDA), com o corante a substituir o polianião na construção do filme. Nesta etapa, a solução de PDDA tinha a concentração de 1 mg mL⁻¹ e as soluções do corante tinham a concentração de 0,5 mg mL⁻¹. O corante utilizado foi o Red 8. As fórmulas de estrutura do PDDA e do Red 8 encontram-se representadas no Quadro 2.3.

Todas as deposições de polieletrólitos ou corantes ocorreram à temperatura ambiente, durante 20 minutos.

Quadro 2.3: Fórmulas de estrutura do corante e do monómero do polícatião utilizados.

	
poli(dialildimetilamónio) (PDDA)	Red 8

2.4. Avaliação do processo de construção dos filmes preparados

I. Filmes de polieletrólitos

Para acompanhar a construção de filmes de polieletrólitos é necessário recorrer a técnicas de análise sensíveis a pequenas variações de quantidade dos compostos adsorvidos.

Uma das técnicas que se tem afirmado no acompanhamento da construção de filmes é a espectroscopia de infravermelho de reflexão-absorção com transformada de Fourier, FTIRRAS. Apesar de exigente do ponto de vista operacional, esta técnica tem a vantagem de ser não destrutiva e de aliar a especificidade molecular à elevada sensibilidade. A Figura 2.4 mostra uma representação esquemática do arranjo dos diversos componentes ópticos usado nas medições de FTIRRAS.

Como a Figura 2.5 deixa transparecer, o equipamento espectroscópico utilizado para proceder às medições de FTIRRAS era constituído por um espectrofotómetro Perkin-Elmer System 2000 FT-IR, ao qual foi adaptada uma área de amostragem externa para permitir a análise por reflexão-absorção. A explicação sobre o funcionamento do espectrofotómetro FTIRRAS, bem como os detalhes sobre a montagem da componente relativa à análise por reflexão-absorção podem ser encontrados no capítulo 2 da referência 32.

A construção de filmes de PSS/PAH foi acompanhada por FTIRRAS através da obtenção de um espectro de infravermelho após a deposição de cada camada de polieletrólito em *slides* de ouro previamente modificados com cisteamina, conforme está descrito na secção experimental. Por imperativos da técnica, os *slides* foram sempre secos em corrente de azoto antes de serem submetidos a ensaio de FTIRRAS. Em cada análise, usou-se um *slide* de ouro

limpo como branco. Os espectros do branco correspondem à média de 200 varrimentos, enquanto os espectros da amostra resultaram de uma média de 1000 varrimentos. As medições espectroscópicas foram realizadas com uma resolução de 4 cm^{-1} .

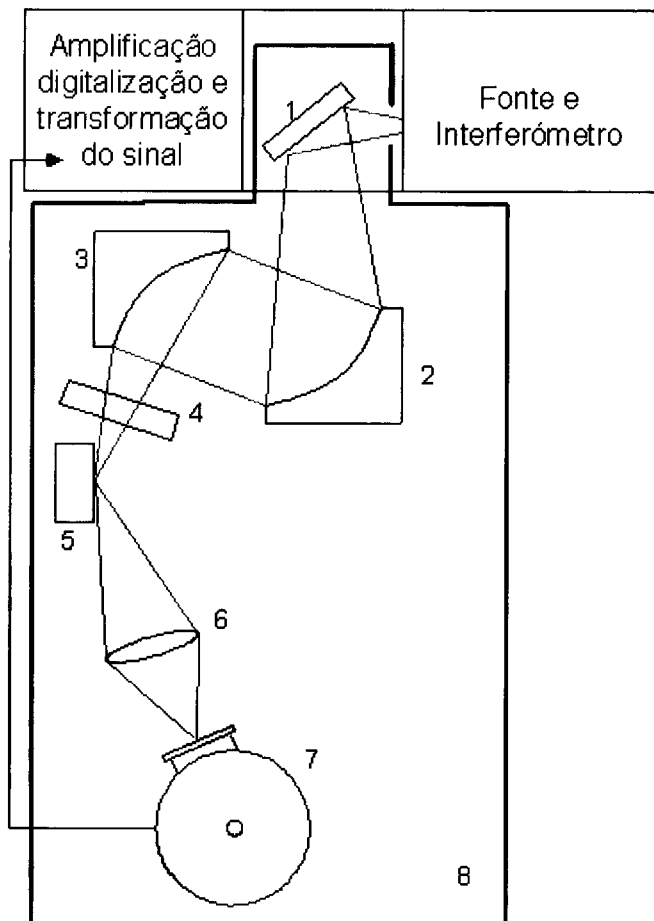


Figura 2.4: Esquema do sistema óptico utilizado para as medições de FTIRRAS [32]. 1 – Espelho plano; 2 – Espelho parabólico descentrado 45° ; 3 – Espelho parabólico descentrado 90° ; 4 – Polarizador; 5 – Amostra; 6 – Lente biconvexa; 7 – Detector MCT (HgCdTe); 8 – Área de amostragem sob atmosfera “isenta” de água e CO_2 .

A Figura 2.6 ilustra os espectros de FTIRRAS obtidos após a deposição de cada camada de polielectrólito durante a construção de um filme com cinco pares de camadas, Au+cisteamina+(PSS+PAH)₅, após a correcção da linha de base usando o programa Grams Research (Galactic Industries Corporation). No espectro podem observar-se as bandas devidas aos polielectrólitos utilizados, com a respectiva atribuição resumida na Tabela 2.1.

Como se pode observar no espectro, não foi possível manter uma atmosfera de composição constante dentro da área de amostragem, apesar desta ser resultante de um sistema de purificação de ar comprimido. O vapor de água e CO_2 do ar acabam por ser reintroduzidos na área de amostragem sempre que se procede à colocação de uma amostra

para análise, constituindo a principal fonte de ruído introduzido fundamentalmente nas bandas rotação-vibração da água, centradas próximo de 3750 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} .

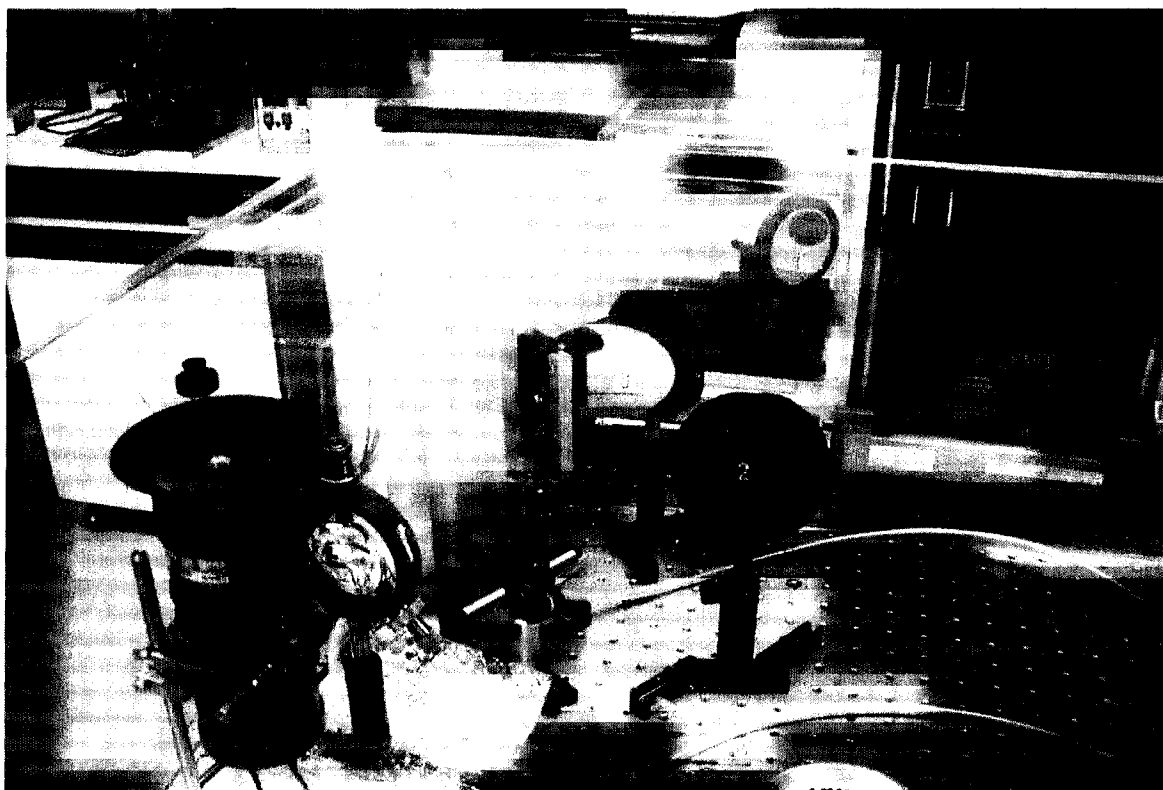


Figura 2.5: Fotografia do equipamento espectroscópico utilizado nos ensaios de FTIRRAS [32].

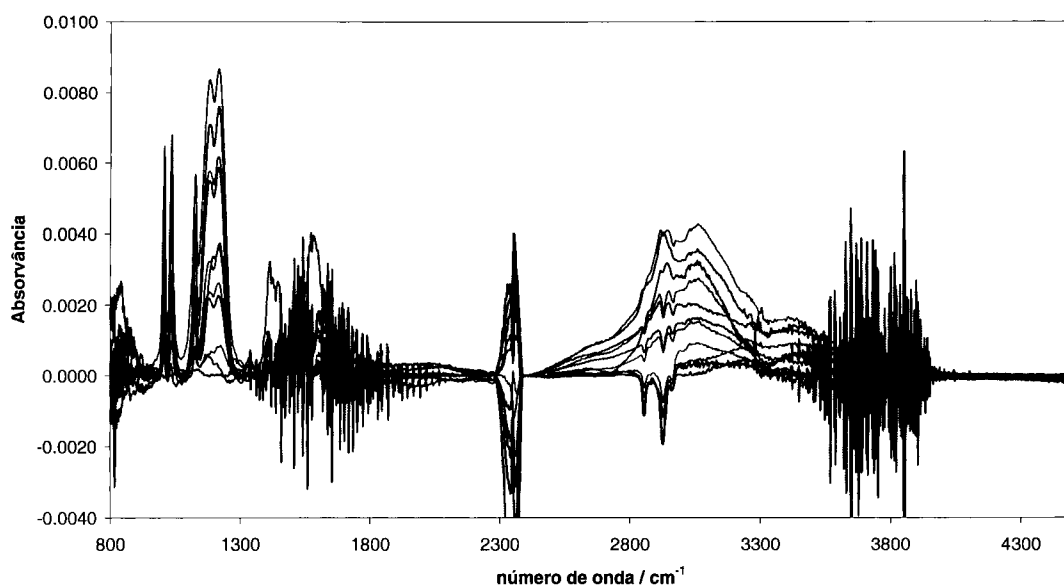


Figura 2.6: Espectros de FTIRRAS obtidos após a deposição de cada camada de polieletrólito para um filme com cinco pares de camadas, Au+cisteamina+(PSS+PAH)₅.

Tabela 2.1: Atribuição de bandas de FTIRRAS para o filme multicamadas de (PSS+PAH) [32].

Superfície	ν (cm ⁻¹)	Modo de vibração
PSS	3040	ν (=C-H), CH <i>stretching</i> do anel
	2930	ν_{as} (C-H), CH <i>stretching</i> assimétrico dos metilenos
	2860	ν_s (C-H), CH <i>stretching</i> simétrico dos metilenos
	1600, 1497	ν (C=C), <i>stretching</i> do anel
	1455, 1411	δ (CH ₂), deformação <i>scissors</i> dos metilenos
	1200 (duplete)	ν_{as} (SO ₃ ⁻), <i>stretching</i> assimétrico do sulfonato
	1128, 1009	=C-H, deformação no plano do anel para substituído
	1036	ν_s (SO ₃ ⁻), <i>stretching</i> simétrico do sulfonato
	PAH	3400
3280		ν_s (N-H), <i>stretching</i> simétrico N-H dos grupos -NH ₂ e -NH ₃ ⁺
2930		ν_{as} (C-H), CH <i>stretching</i> assimétrico dos metilenos
2860		ν_s (C-H), CH <i>stretching</i> simétrico dos metilenos
1630		δ_{as} (N-H), deformação NH dos grupos -NH ₂ e -NH ₃ ⁺
1460, 1400		δ (CH ₂), deformação <i>scissors</i> dos metilenos

A banda que ocorre a 1218 cm⁻¹, que diz respeito ao grupo sulfonato, evidencia um comportamento livre de interferências, pelo que foi seleccionada, para avaliar, não só, a presença do PSS no filme, como também, o seu consequente crescimento por acção da deposição sucessiva dos polieletrólitos. A relação entre a altura da referida banda e o número de camadas está representada no gráfico da Figura 2.7, onde se constata que a partir da quarta camada o aumento da altura da banda é linear. Com excepção das primeiras camadas, pode-se concluir que a quantidade de polieletrólito depositada em cada ciclo é constante, possibilitando o controlo do tamanho do filme com precisão nanométrica.

A Espectroscopia de UV-Visível também pode ser usada para acompanhar o crescimento de alguns filmes poliméricos, desde que esses filmes absorvam esse tipo de radiação, como é o caso do PSS. A preparação de filmes de PSS e PDDA, automontados em quartzo previamente modificado com TMS, foi acompanhada por espectroscopia de UV-Visível. Para o efeito, utilizou-se um Espectrofotómetro Hitachi U-3000, tendo-se obtido

os espectros UV do filme após a deposição, lavagem e secagem de cada camada de polieletrólito (PSS ou PDDA) e que se encontram representados na Figura 2.8.

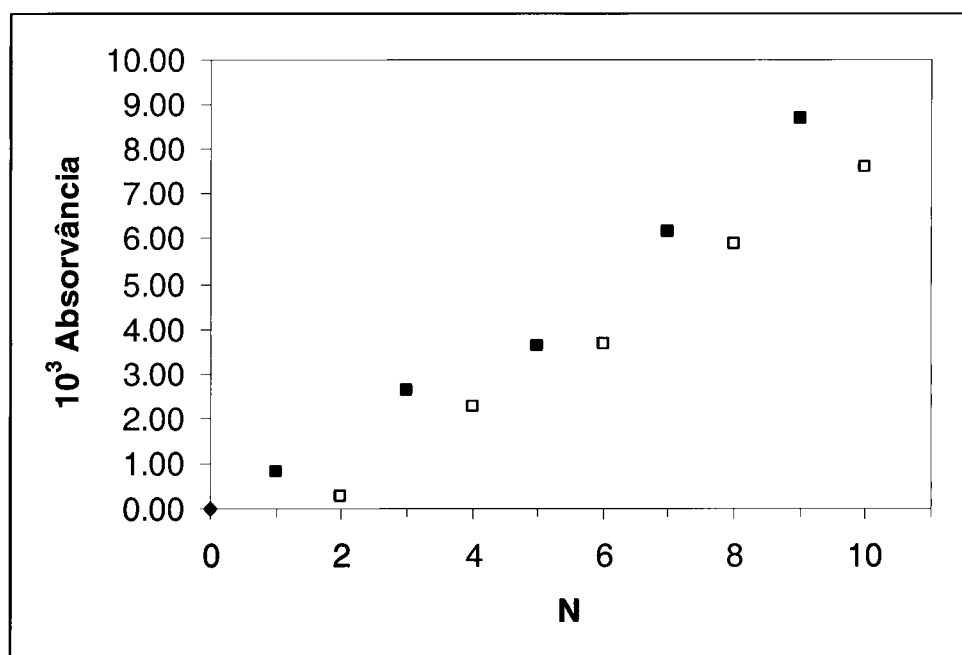


Figura 2.7: Relação entre a altura da banda a 1218 cm^{-1} e o número de camadas, N , do filme de $(\text{PSS}+\text{PAH})_{N/2}$. Os quadrados preenchidos são relativos a filmes terminados com camada de PSS (N ímpar) e os quadrados abertos dizem respeito a filmes terminados com camada de PAH (N par).

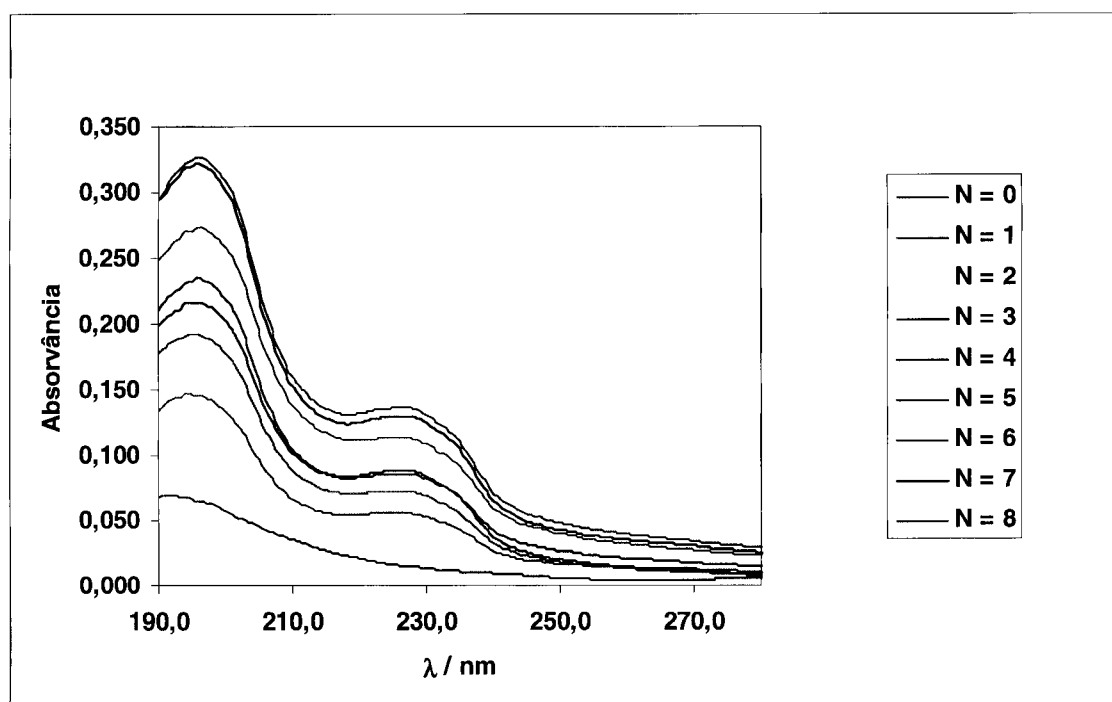


Figura 2.8: Espectros de UV do filme (PSS+PDDA) após a deposição de cada camada de polieletrólito. A camada terminal é PSS ou PDDA conforme N é ímpar ou par, respectivamente.

Tomando a banda que ocorre a 196 nm e analisando o aumento da absorvância a esse comprimento de onda com o número de camadas depositadas de polieletrólito, verifica-se um comportamento aproximadamente linear, como se pode observar através do gráfico representado na Figura 2.9. Este comportamento linear indica que a quantidade depositada de polieletrólito em cada ciclo de deposição (PSS+PDDA) é aproximadamente constante, tal como já se tinha observado no filme (PSS+PAH) analisado por FTIRRAS.

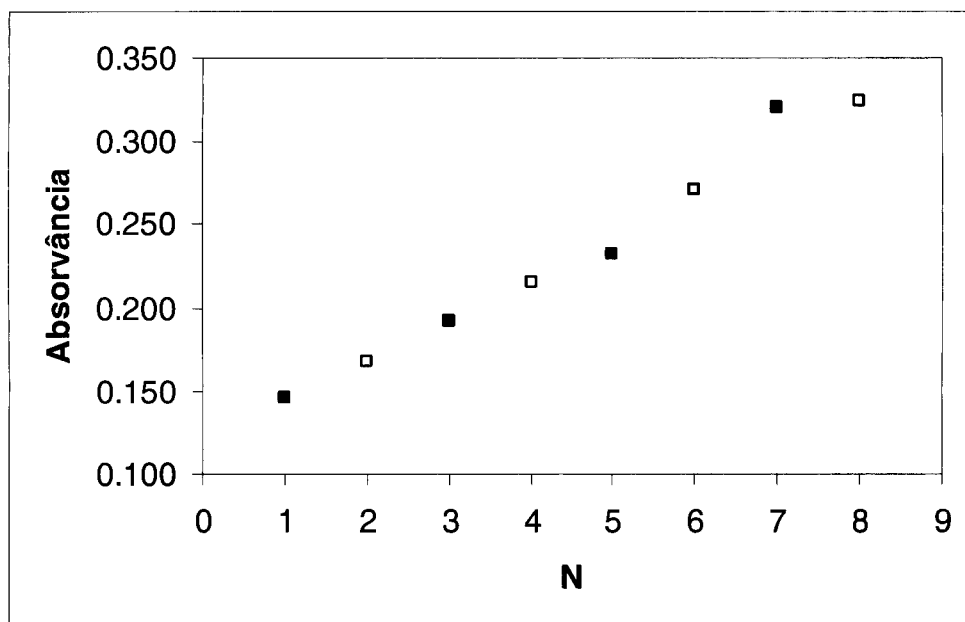


Figura 2.9: Relação de dependência entre a absorvância ($\lambda = 196$ nm) do filme $(\text{PSS}+\text{PDDA})_{N/2}$ e o número de camadas depositadas de polieletrólitos, N. Os quadrados preenchidos dizem respeito a filmes terminados com camada de PSS (N ímpar) e os quadrados abertos dizem respeito a filmes terminados com camada de PDDA (N par).

Esta última técnica espectroscópica não apresenta as potencialidades da espectroscopia de infra-vermelho na caracterização molecular dos filmes, mas possibilita igualmente uma avaliação da quantidade de material depositado em cada ciclo. Apesar de ambas as técnicas permitirem acompanhar o crescimento do filme, têm, no entanto, o inconveniente de o fazerem de um modo *ex-situ*, isto é, a medição só poderá ser feita após a interrupção do processo de formação da camada. Esta limitação desaconselha a aplicação das duas técnicas espectroscópicas para acompanhar a construção de cada uma das camadas de polieletrólito.

O acompanhamento contínuo da deposição de cada camada de polieletrólito tem de ser feito usando uma técnica que permita uma análise *in-situ*, ou seja, que permita acompanhar continuamente a variação de uma propriedade do filme durante a deposição de cada camada. Uma das técnicas que se tem revelado bastante eficaz nesse campo é a microgravimetria com balança de cristal de quartzo, QCM (*Quartz Crystal Microbalance*)

[23, 133]. Esta técnica é extremamente sensível, capaz de detectar variações de massa inferiores a um nanograma e baseia-se na alteração da frequência de oscilação de um cristal de quartzo quando uma determinada massa é depositada ou removida da sua superfície.

Para filmes finos, pode obter-se uma relação simplificada entre a massa e a frequência de oscilação. De acordo com a equação de Sauerbrey, a variação de frequência é uma função da variação de massa, segundo:

$$\Delta F = \frac{-2F_q^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \Delta m, \quad (2.1)$$

onde F_q é a frequência de ressonância fundamental do cristal de quartzo (≈ 10 MHz), A é a área do eléctrodo ($2,1 \times 10^{-5}$ m²), ρ_q é a densidade do quartzo ($2,65 \times 10^6$ g m⁻³) e μ_q é o coeficiente de elasticidade do quartzo ($2,95 \times 10^{13}$ g m⁻¹ s⁻²) [87, 101]. Esta equação é válida, em geral, para medições em ar ou vácuo. Para medições em solução, demonstrou-se que a vibração do cristal de quartzo depende não apenas das propriedades do quartzo e do material depositado, mas também das propriedades da solução. Em alguns casos, a variação de frequência do cristal de quartzo poderá não ser descrita pela equação de Sauerbrey, sendo necessário adicionar um factor de correcção relacionado com a densidade e viscosidade da solução em contacto com o cristal. No entanto, considera-se válida a equação de Sauerbrey nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, nomeadamente pelo facto das variações de frequência de vibração do cristal normalmente obtidas devido à deposição do filme serem bastante inferiores à frequência de vibração fundamental do cristal e pela espessura dos filmes, que se consideram rígidos, ser também bastante menor que a espessura do cristal [46, 133-135].

A Figura 2.10 apresenta a variação total de frequência em função do número de camadas de polielectrólitos depositadas, durante a preparação de um filme (PSS+PAH)₅, obtida com uma balança de cristal de quartzo (*Tecnobiochip V3*). A representação gráfica da variação de frequência de vibração do cristal com o número de camadas depositadas evidencia o crescimento aproximadamente linear do filme, como já tinha sido observado atrás a partir de resultados obtidos com outras técnicas.

Utilizando-se a equação de Sauerbrey (Equação 2.1), determinaram-se as variações de massa após a deposição de cada camada de polielectrólito, cujos valores estão coligidos na Tabela 2.2.

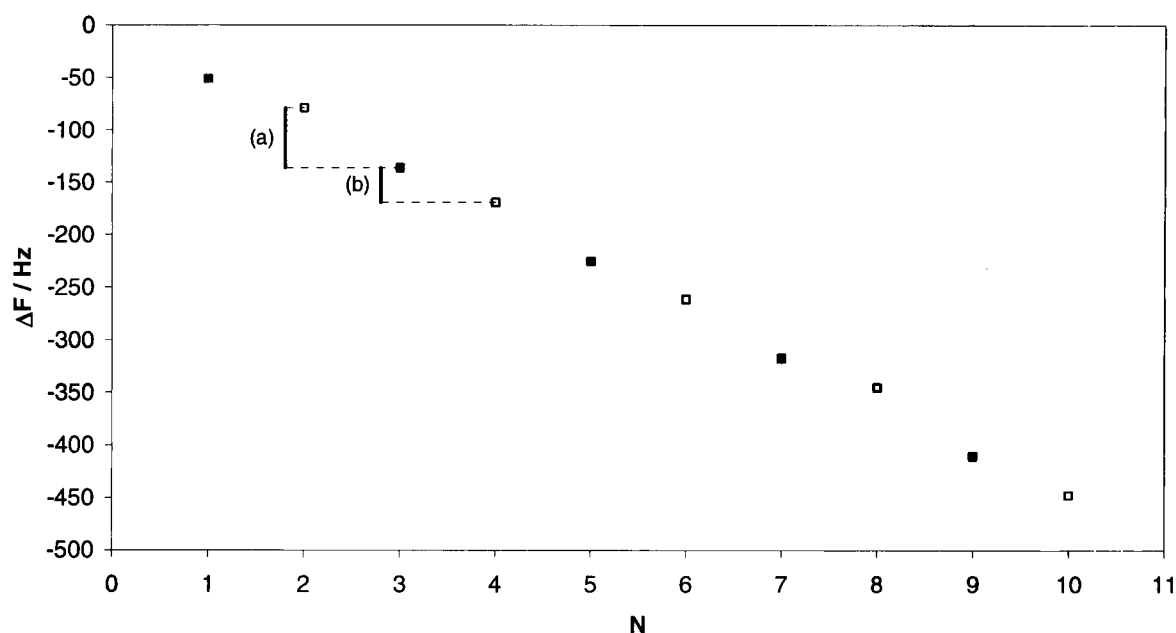


Figura 2.10: Variação total da frequência de vibração do cristal de quartzo em função do número de camadas de polieletrólitos depositadas, N , na preparação do filme $(PSS+PAH)_{N/2}$. Note-se que a variação (a), devida à adição de uma camada de PSS (quadrados preenchidos), é superior à variação (b), devida à adição de uma camada de PAH (quadrados abertos).

Tabela 2.2: Valores da variação total de frequência de vibração (ΔF) e de massa (Δm) provocados pela deposição de N camadas de polieletrólitos e correspondentes valores da espessura do filme (d), estimados a partir dos primeiros, considerando que a densidade dos polímeros é 1,2 [101, 133].

N	$\Delta F / \text{Hz}$	$\Delta m / \text{ng}$	$\Delta m_{total} / \text{ng}$	d / nm	d_{total} / nm
1 (PSS)	- 51	48	48	1,9	1,9
2 (PAH)	- 79	26	74	1,0	2,9
3 (PSS)	-136	53	127	2,1	5,0
4 (PAH)	-169	31	158	1,2	6,2
5 (PSS)	-225	52	210	2,1	8,3
6 (PAH)	-261	33	243	1,3	9,6
7 (PSS)	-317	52	295	2,1	11,7
8 (PAH)	-345	26	321	1,0	12,7
9 (PSS)	-410	61	382	2,4	15,1
10 (PAH)	-447	34	416	1,4	16,5

Verifica-se que a massa depositada em cada camada de PSS, (53 ± 7) ng, é cerca do dobro da massa depositada em cada camada de PAH, (30 ± 4) ng. Atendendo à massa molar dos monómeros dos polieletrólitos utilizados – $MM(\text{monómero PSS}) \approx 206,2 \text{ g mol}^{-1}$;

MM(monómero PAH) $\approx 93,6 \text{ g mol}^{-1}$ – o número de moles de monómero de PSS é equivalente ao número de moles de monómero de PAH, pelo que a deposição dos polieletrólitos ocorre na proporção de 1:1. Medições de Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X, XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), num filme com cinco pares de camadas, (PSS+PAH)₅, ilustradas na Figura 2.11, apresentam uma proporção de N:S de $\approx 7:6$. Este resultado pode suportar a proporção obtida por QCM, uma vez que XPS é uma técnica capaz de analisar a composição atómica perto da superfície do substrato, dando informação até uma profundidade de 2,5 nm, pelo que a informação da última camada (PAH, portanto, com N) será privilegiada.

A Tabela 2.2 apresenta também resultados de espessura estimados a partir dos valores das variações de massa, considerando uma massa volúmica de $1,2 \pm 0,1 \text{ g cm}^{-3}$ para os polímeros [101, 133], obtendo-se valores de $(2,1 \pm 0,3) \text{ nm}$ para as camadas de PSS e $(1,2 \pm 0,2) \text{ nm}$ para as camadas de PAH, semelhantes a outros constantes na literatura. Uma vez que estes valores são calculados a partir de um valor de massa volúmica, dependerão da conformação dos polieletrólitos e da homogeneidade do filme, pelo que os valores de espessura assim obtidos devem ser verificados usando uma técnica independente, como por exemplo a elipsometria.

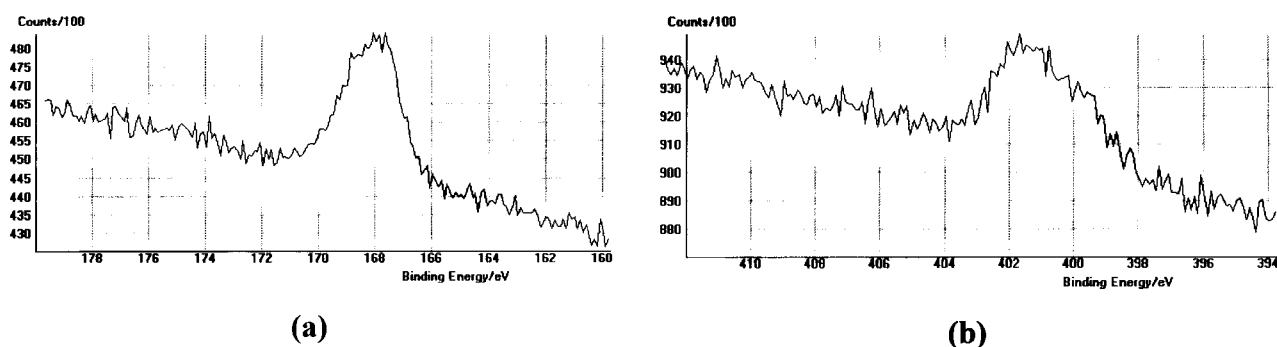
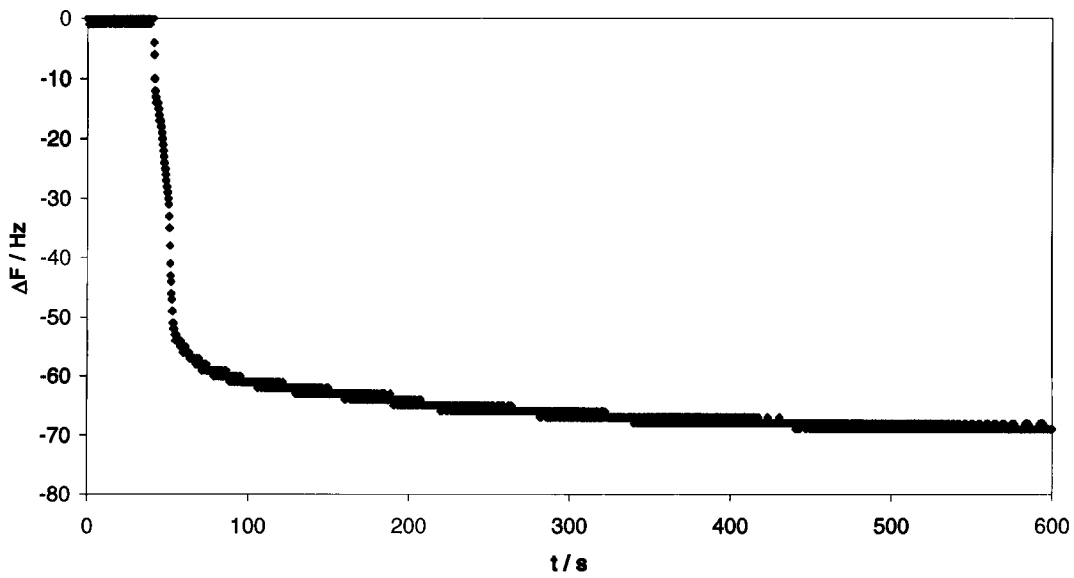


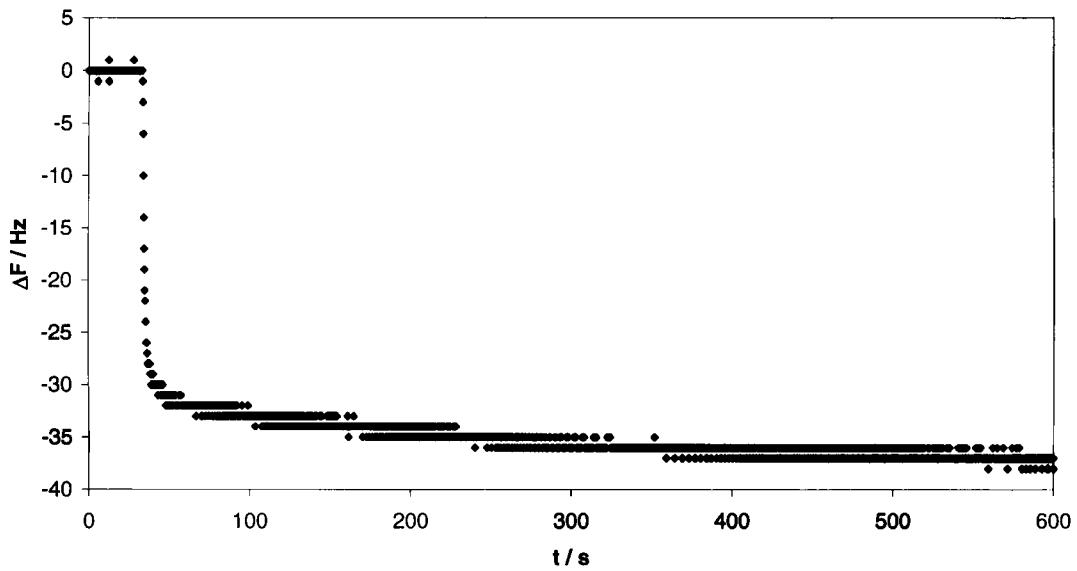
Figura 2.11: Espectros de XPS de (a) S 2p e (b) N 1s, obtidos com um filme com 5 pares de camadas, (PSS+PAH)₅, automontados num *slide* de ouro previamente modificado com cisteamina.

Análise realizada no Centro de Materiais da Universidade do Porto, CEMUP.

Uma das vantagens das técnicas de análise *in-situ* é possibilitarem a realização do estudo de cinética de adsorção dos polieletrólitos na superfície do filme. As Figuras 2.12 (a) e (b) ilustram a variação de frequência do cristal durante a deposição de uma camada de PSS e PAH, respectivamente. Constata-se que, nas condições experimentais usadas, o equilíbrio de adsorção é atingido rapidamente e dentro dos 20 minutos normalmente usados como período de deposição ao longo deste trabalho.



(a)



(b)

Figura 2.12: Variação da frequência de vibração do cristal de quartzo durante a deposição de (a) PSS e (b) PAH.

Como primeira aproximação, considera-se que a velocidade de adsorção é proporcional à concentração da solução de polieletrólito (constante) e ao número de locais de adsorção, o que leva a que a variação de frequência possa ser estimada através da seguinte equação [23, 133]:

$$\ln\left(1 - \frac{\Delta F}{\Delta F_{final}}\right) = -kt \quad (2.2)$$

onde t é o tempo, ΔF é a variação da frequência de vibração no instante t , ΔF_{final} é a variação da frequência de vibração no equilíbrio (saturação) e k é a velocidade específica do processo ($k = 1/\tau$). Após a manipulação matemática da Equação 2.2, obtém-se a Equação 2.3:

$$\Delta F = \Delta F_{final} (1 - e^{-kt}) \quad (2.3)$$

que corresponde à função de Johnson-Mehl-Avrami, com $n = 1$, traduzindo uma cinética de primeira ordem [136]. Todavia, esta lei cinética não origina bons ajustes aos resultados experimentais, como se pode observar nas Figuras 2.13 (a) e (b). Utilizou-se, então, uma equação de origem empírica [86, 136]:

$$\Delta F = \Delta F_1 (1 - e^{-k_1 t}) + \Delta F_2 (1 - e^{-k_2 t}) \quad (2.4)$$

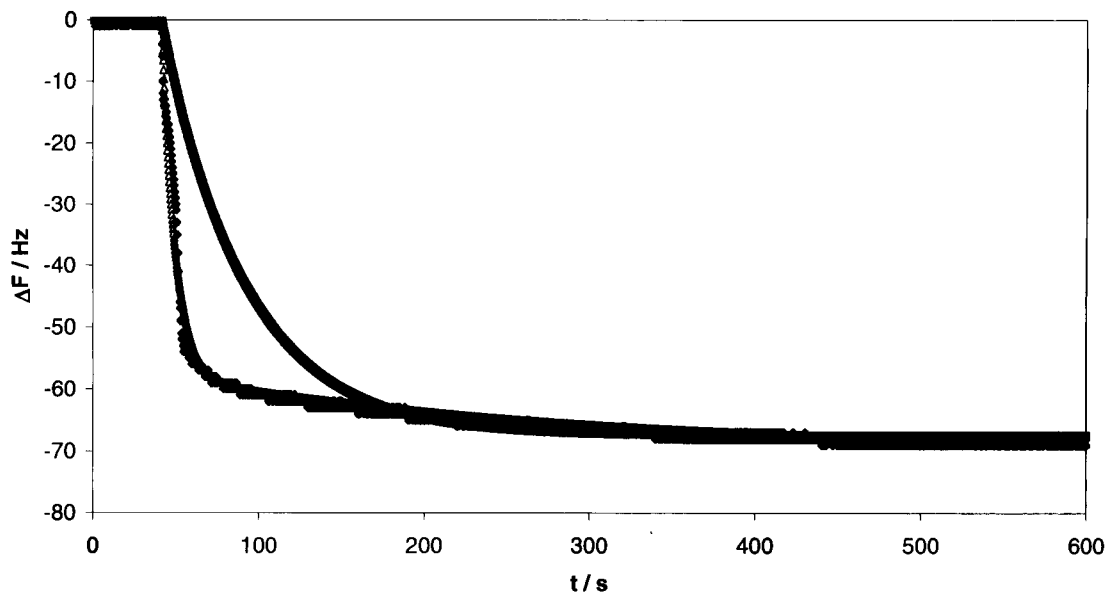
que representa um processo de adsorção constituído por dois passos cinéticos, sendo ΔF_i e k_i , respectivamente, o valor da variação de frequência na situação de equilíbrio e a velocidade específica do passo i , com $i = 1$ ou 2 .

O modelo empírico permite um bom ajuste aos resultados experimentais, como se pode observar através da Figura 2.13. Os resultados do ajuste mostram valores de ΔF_1 e k_1 significativamente maiores que os valores de ΔF_2 e k_2 , como se exemplifica nos valores apresentados na Tabela 2.3.

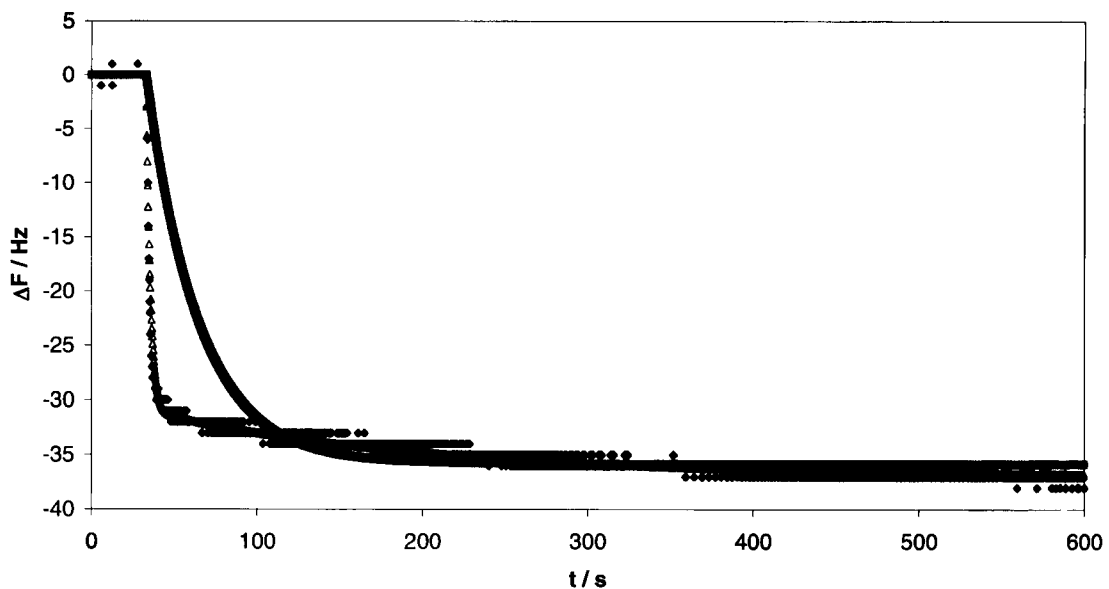
Tabela 2.3: Exemplos de valores dos parâmetros obtidos do ajuste da Equação 2.4 aos resultados experimentais da variação de frequência durante a deposição do polieletrólito.

polieletrólito	$\Delta F_1 / \text{Hz}$	k_1 / s^{-1}	$\Delta F_2 / \text{Hz}$	k_2 / s^{-1}
PSS	-58	0,12	-12	0,004
PAH	-31	0,4	-6	0,006

Este resultado sugere que o processo de adsorção deve envolver dois passos: (i) um inicial, caracterizado por uma cinética rápida (alguns segundos) e que corresponde à adsorção da maior parte da quantidade de polieletrólito; (ii) seguido de um mais lento (superior à centena de segundos), que requer alterações conformacionais das cadeias poliméricas e transposição de barreiras estereoquímicas, pelo que constitui o passo limitante na adsorção da restante quantidade de polieletrólito.



(a)



(b)

Figura 2.13: Exemplo do ajuste dos modelos traduzidos pelas Equações 2.3 (vermelho) e 2.4 (azul) aos resultados experimentais da variação da frequência de vibração do cristal de quartzo durante a deposição de (a) PSS e (b) PAH.

II. Filmes de polieletrólitos modificados

A construção dos filmes de polieletrólitos modificados foi acompanhada *ex-situ* por Espectroscopia de UV-Visível. Para tal, os filmes foram depositados em lâminas de quartzo previamente modificadas com TMS. O processo foi interrompido após a deposição de cada

par (polianião + policatião) para se obter o espectro do filme. Considerando as bandas características do grupo aromático do PSS, verifica-se um crescimento linear da absorvância com o número de camadas, como é ilustrado na Figura 2.14, o que sugere um crescimento regular do filme. Para comparação, analisaram-se filmes preparados nas mesmas condições experimentais, mas utilizando polieletrólitos não modificados. Como se observa nos espectros representados na Figura 2.15, a variação de absorvância das bandas características do grupo aromático do PSS é semelhante à observada na Figura 2.14, relativa a filmes de polieletrólitos modificados, indiciando que a modificação não deverá ter afectado significativamente a carga superficial do polieletrólito.

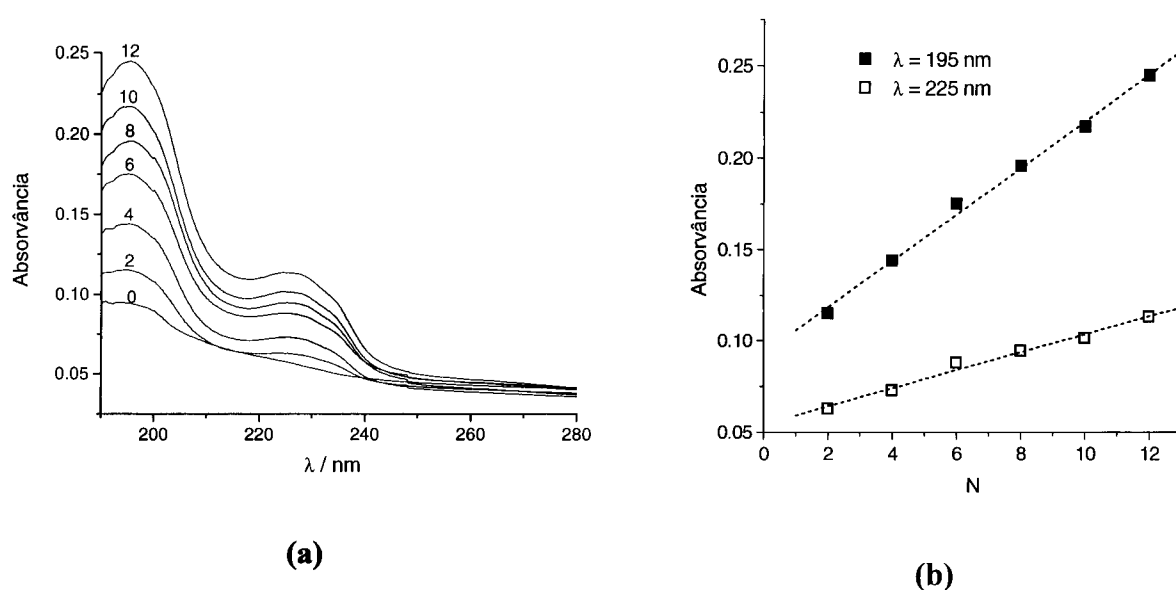


Figura 2.14: (a) Espectros de absorção de um filme (PSS_{modificado}+PAH)_{N/2}, obtidos após a deposição de N camadas (os valores de N estão indicados junto dos espectros). A variação da absorvância máxima das bandas características do PSS com o número de camadas (b) indica crescimento linear dos filmes.

Uma visão mais pessimista, embora possível à luz dos dados apresentados até agora, punha como hipótese que a semelhança observada entre a variação de absorvância das bandas características do grupo aromático do PSS nos filmes de polieletrólitos modificados e não modificados se devia, simplesmente, à ineficácia da modificação dos polieletrólitos, o que fazia com que os filmes fossem idênticos.

Na procura de determinar a presença de cobre nos filmes de polieletrólitos modificados e desse modo demonstrar a efectividade da modificação, analisaram-se os filmes de polieletrólitos modificados por XPS.

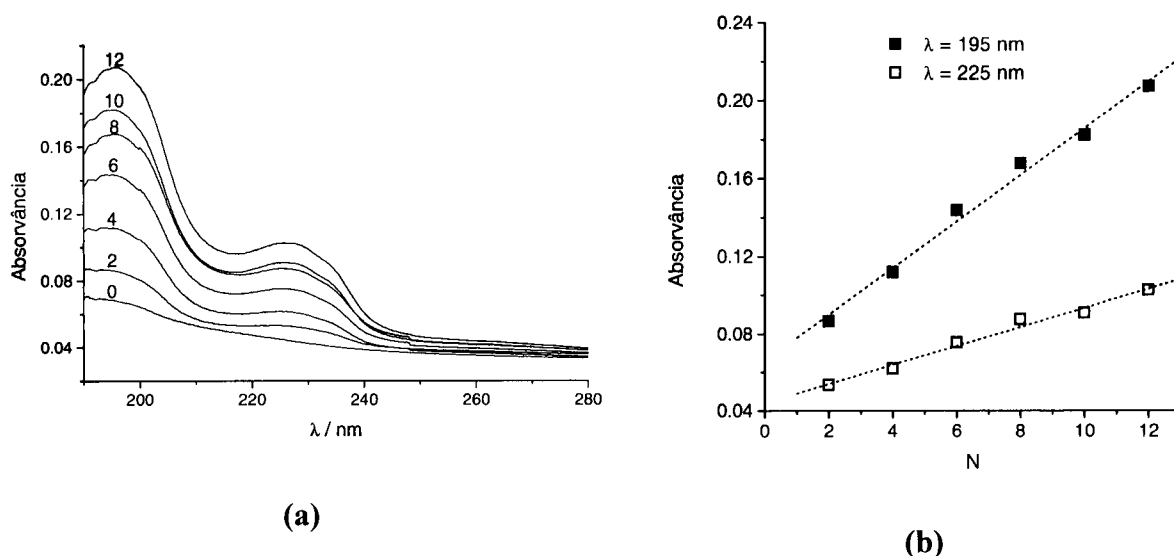


Figura 2.15: (a) Espectros de absorção de um filme $(\text{PSS}+\text{PAH})_{N/2}$, obtidos após a deposição de N camadas (os valores de N estão indicados junto dos espectros). A variação de absorvância máxima das bandas características do PSS com o número de camadas (b) indica crescimento linear dos filmes.

Tal como já tinha sido observado para filmes de polielectrólitos não modificados, os espectros de XPS nas regiões S 2p e N 1s obtidos com um filme $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH})_4$ depositado em vidro, apresentados nas Figuras 2.16 (a) e (b), e respectivas percentagens atómicas, apresentadas na Tabela 2.4, permitem confirmar uma proporção 1:1 entre os monómeros de polianião e policatión.

Para a previsão da percentagem atómica [132], considerou-se que a reacção de modificação dos polielectrólitos com o complexo é completa. Assim, é possível determinar uma proporção R entre monómero e complexo:

$$R = \frac{n_{\text{monómero}}}{n_{\text{complexo}}} = \frac{m_{\text{polielectrólito}} \times M_{\text{complexo}}}{m_{\text{complexo}} \times M_{\text{monómero}}} \quad (2.5)$$

Para o último par (polianião + policatión) de cada filme, a percentagem atómica do elemento X, %X, pode ser calculada pela equação:

$$\%X = \frac{n^{\circ} \text{ átomos X}}{n^{\circ} \text{ átomos total}} \quad (2.6)$$

em que os números de átomos X e total dizem respeito ao somatório dos átomos respectivos presentes nos monómeros de polianião e policatión, e podem ser calculados por:

$$n^{\circ} \text{ átomos X}_{\text{polielectrólito}} = n^{\circ} \text{ átomos X}_{\text{monómero}} + \frac{n^{\circ} \text{ átomos X}_{\text{complexo}}}{R} \quad (2.7)$$

$$n^{\circ} \text{ átomos total}_{\text{polielectrólito}} = n^{\circ} \text{ átomos}_{\text{monómero}} + \frac{n^{\circ} \text{ átomos}_{\text{complexo}}}{R} \quad (2.8)$$

Os átomos de hidrogénio não são contabilizados, uma vez que não são detectados por XPS.

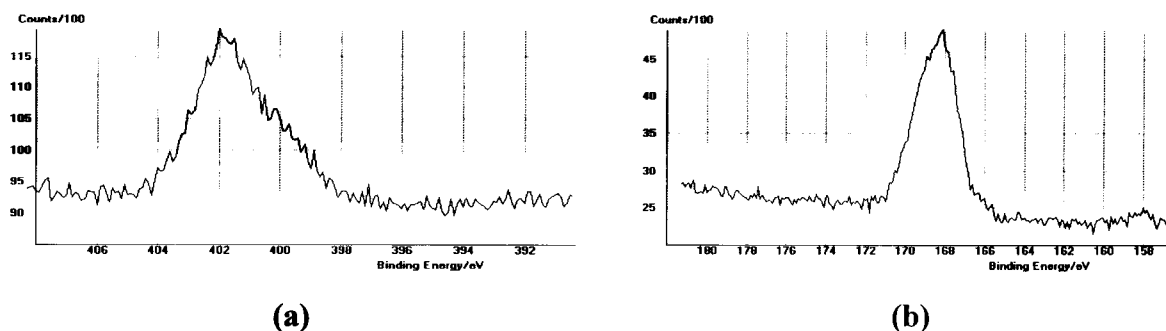


Figura 2.16: Espectro de XPS nas regiões de (a) S 2p e (b) N 1s, obtidos com um filme $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH})_4$. Análise realizada no Centro de Materiais da Universidade do Porto, CEMUP.

Tabela 2.4: Percentagens atómicas previstas e obtidas através dos resultados de XPS, para o último par de camadas do filme $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH})_4$.

Elemento	Percentagem atómica	
	prevista	obtida por XPS
C	69	72
O	19	17
N	6	6
S	6	5
Cu	0,03	0,2

A presença de cobre foi também detectada, embora com uma percentagem atómica superior à prevista, facto igualmente observado para os outros filmes analisados, $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}+\text{PAH}_{\text{modificado}})_4$ e $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH}_{\text{modificado}})_4$, como se pode observar na Figura 2.17 e Tabela 2.5.

A presença de cobre não foi, naturalmente, detectada na análise do filme $(\text{PSS}+\text{PAH})_6$, atestando as potencialidades da técnica na detecção de cobre nos filmes de polieletrólitos modificados. A discrepância entre as percentagens atómicas prevista e obtida poderá ser explicada pela possibilidade da região analisada não ser representativa do filme ou por uma distribuição não homogénea do complexo no polímero que, aliadas ao reduzido valor da percentagem atómica de cobre, tornam o resultado mais susceptível de conter erros apreciáveis.

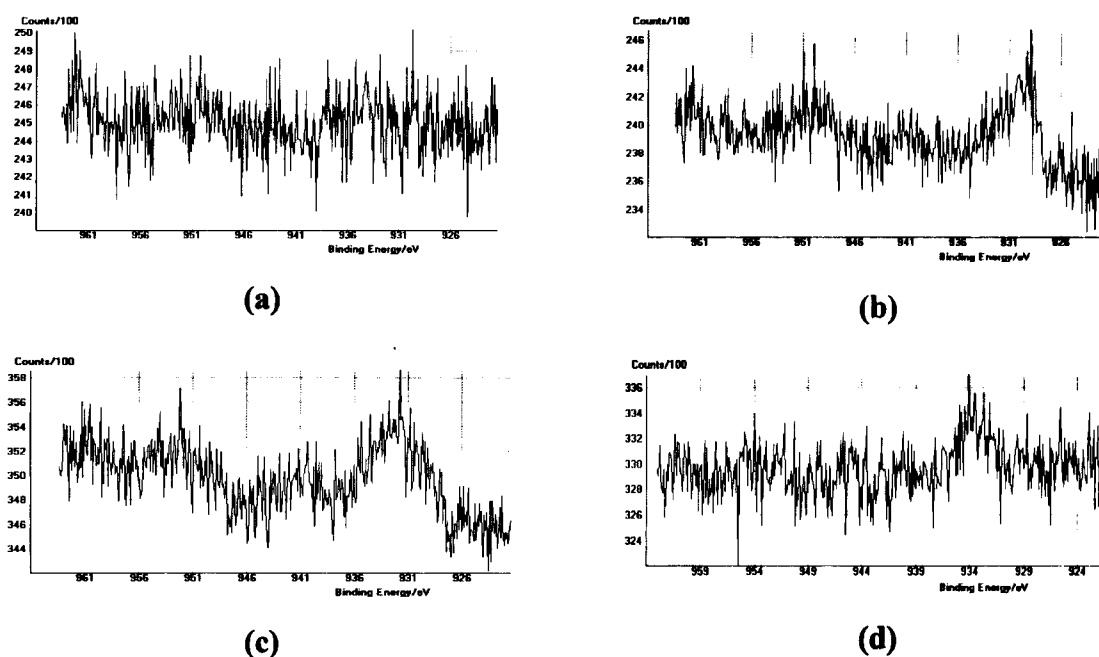


Figura 2.17: Espectro de XPS na região de Cu 2p (2p1; 2p3) para os filmes **(a)** (PSS+PAH)₆, **(b)** (PSS+PAH)₂+(PSS_{modificado}+PAH)₄, **(c)** (PSS+PAH)₂+(PSS+PAH_{modificado})₄, **(d)** (PSS+PAH)₂+(PSS_{modificado}+PAH_{modificado})₄. *Análise realizada no Centro de Materiais da Universidade do Porto, CEMUP.*

Tabela 2.5: Percentagens atômicas previstas e obtidas através dos resultados de XPS, para o último par de camadas do filme (PSS+PAH)₂+(PSS_{modificado}+PAH)₄.

Filme	% Cu	
	prevista	obtida por XPS
(PSS+PAH) ₆	0	0
(PSS+PAH) ₂ +(PSS _{modificado} +PAH) ₄	0,03	0,2
(PSS+PAH) ₂ +(PSS+PAH _{modificado}) ₄	0,02	0,2
(PSS+PAH) ₂ +(PSS _{modificado} +PAH _{modificado}) ₄	0,05	0,05

Os resultados de XPS revelaram ainda a presença de átomos de azoto em dois ambientes químicos diferentes, como é observado pela assimetria dos espectros das regiões N 1s obtidos com os filmes de polieletrólitos modificados, ilustrados na Figura 2.18. Os dois tipos de átomos de azoto, com ambientes químicos diferentes, podem representar as diferenças entre os grupos amina internos e externos do filme, já que PAH é sempre o último polieletrólito depositado. Como as diferenças são mais significativas para os filmes com PAH_{modificado}, podem também traduzir a presença de átomos de azoto do complexo ou a existência da ligação Cu-N, responsável pela ligação do complexo ao polieletrólito [132].

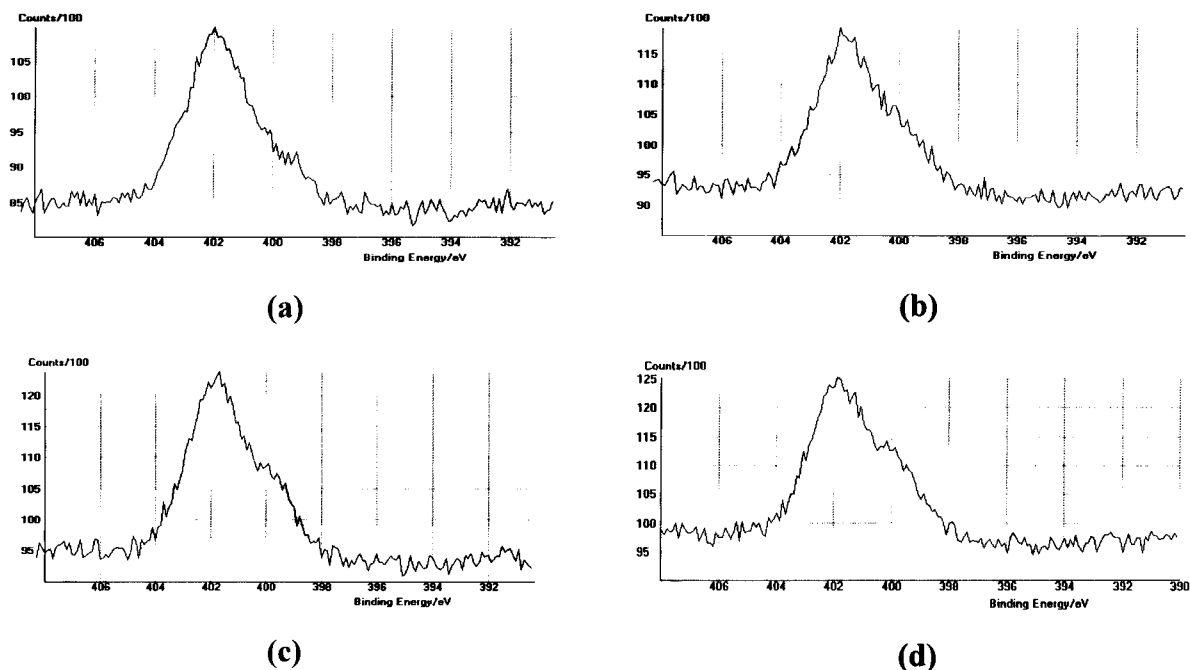


Figura 2.18: Espectro de XPS na região de N 1s para os filmes (a) $(\text{PSS}+\text{PAH})_6$, (b) $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH})_4$, (c) $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}+\text{PAH}_{\text{modificado}})_4$, (d) $(\text{PSS}+\text{PAH})_2+(\text{PSS}_{\text{modificado}}+\text{PAH}_{\text{modificado}})_4$. Análise realizada no Centro de Materiais da Universidade do Porto, CEMUP.

Da detecção de cobre nos filmes de polieletrólitos e do desdobramento do sinal de N nos filmes com $\text{PAH}_{\text{modificado}}$, extrapola-se que o complexo de cobre está ligado aos polieletrólitos, tendo a modificação destes sido efectiva.

III. Filmes de polieletrólito/corante

A preparação de filmes polieletrólito/corante ocorre segundo os mesmos princípios que a construção de filmes de polieletrólitos, substituindo um dos polieletrólitos por um corante com a mesma carga. No entanto, a construção é mais eficaz se for precedida pela deposição de um filme precursor, que serve de suporte à formação de filmes mistos de polieletrólitos e corantes. Apesar da utilização de filme precursor, a construção de filmes com corantes é mais difícil, uma vez que os corantes são espécies químicas não poliméricas e com massa molecular substancialmente inferior à do polieletrólito que substituem. De uma maneira geral, os corantes não substituem eficazmente os polieletrólitos na construção dos filmes automontados. De facto, no âmbito deste trabalho, tentou-se a deposição alternada de polieletrólito com 43 corantes diferentes, pelo método da tentativa/erro, mas apenas se teve sucesso com três [25]. Apesar de não haver uma explicação sustentada para este facto,

admite-se que o processo de deposição do corante é baseado num processo de adsorção/dessorção e que estará relacionado com a capacidade desse corante para se auto-agregar, levando à formação de um agregado de moléculas de corante com características pseudo-poliméricas, o que facilitaria a formação da camada de corante ao polieletrólito de carga oposta. Por sua vez, a capacidade de auto-agregação do corante deverá estar associada à sua solubilidade em água. Assim, quando a solubilidade do corante diminui, a sua afinidade para com a solução também diminui, o que favoreceria a formação dos auto-agregados, não só em solução, como também junto do substrato, onde eventualmente a auto-agregação até poderia ser catalizada pelo próprio polieletrólito.

É importante ressaltar que as condições de deposição não foram optimizadas para cada corante, pelo que talvez fosse possível melhorar a taxa de sucesso. No entanto, esse não era o objectivo do trabalho.

Para ilustrar a construção de filmes de polieletrólito/corante, apresenta-se um dos casos de sucesso: a formação de filmes de PDDA e Red 8 em lâminas de vidro previamente modificadas com TMS e filme precursor, conforme descrito na secção do procedimento experimental.

O modo mais simples de avaliar o crescimento destes filmes é através de análise por Espectroscopia UV-Visível, acompanhando a evolução das bandas de absorção do corante na zona da radiação visível. A Figura 2.19 apresenta os espectros dessa análise.

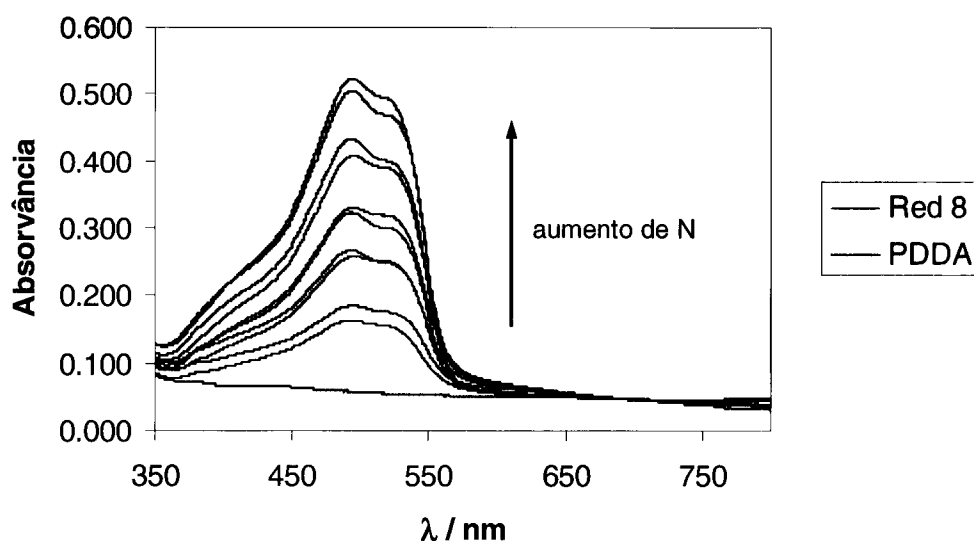


Figura 2.19: Espectros de absorção de radiação visível do filme $(PSS+PDDA)_4+(Red8+PDDA)_{N/2}$, obtidos após a deposição de cada camada de corante Red 8 ou PDDA. O valor de N varia entre 0 e 10. Valores de N ímpares caracterizam filmes cuja camada terminal é de PDDA; valores de N pares correspondem a filmes cuja camada terminal é de corante Red8.

O aumento de absorvância por cada camada depositada de corante Red 8 evidencia a construção efectiva do filme. O crescimento do filme, expresso em unidades de absorvância, é aproximadamente linear com o número de camadas depositadas de corante Red 8, como está evidenciado na Figura 2.20.

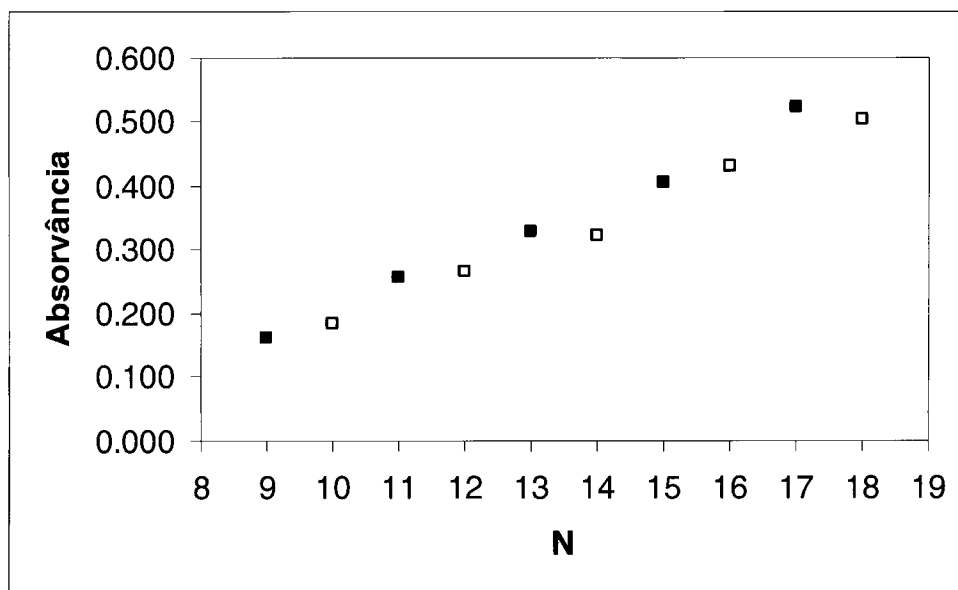


Figura 2.20: Absorvância do filme a 494 nm em função do número total de camadas no filme, N, incluindo as 8 camadas de filme precursor. Para N par (quadrados preenchidos), a camada terminal é de corante Red8; para N ímpar (quadrados abertos), a camada terminal é de PDDA.

Capítulo

3. Avaliação da permeabilidade de filmes de polielectrólitos

3.1. Permeabilidade de filmes de polielectrólitos

O trabalho que se tem vindo a realizar no domínio da construção e caracterização estrutural dos filmes de polielectrólitos tem suscitado o aparecimento de várias propostas de aplicação destes filmes para os mais diversos fins. As mais importantes circunscrevem-se às áreas tecnológicas ligadas à construção de sensores, membranas de separação e filmes protectores contra a corrosão. Algumas destas aplicações (por exemplo, os sensores [85, 89]) necessitam de filmes altamente permeáveis, enquanto outras (por exemplo, filmes anti-corrosão [137]) requerem filmes impermeáveis [35]. A compreensão do mecanismo pelo qual uma espécie atravessa um filme de polielectrólitos é, assim, fundamental e determinante para o desenvolvimento das referidas aplicações.

Um dos sistemas de polielectrólitos mais explorados em estudos de permeabilidade é composto por um filme de polielectrólitos depositado em membranas de separação. O objectivo desta deposição é a obtenção de um sistema com maior capacidade de separação [62].

As membranas de separação devem possuir permeabilidade e capacidade de separação elevadas. São preparadas usando uma membrana de suporte permeável, sobre a qual se deposita um filme muito selectivo, que deve ser fino e homogéneo, para garantir um fluxo elevado e constante. Os filmes de polielectrólitos preparados pelo método da adsorção electrostática têm essas características [63].

Deve distinguir-se a separação de espécies neutras e de espécies iónicas, uma vez que o filme de polielectrólitos possui cargas no seu interior, o que levará a interacções de natureza diferente entre o filme e as espécies referidas. A separação de espécies neutras será devida, fundamentalmente, a diferenças de tamanho das espécies, enquanto nas espécies iónicas a selectividade no transporte estará também relacionada com interacções electrostáticas [138].

Tieke e colaboradores [62, 63, 65] mostraram que a deposição de filmes de polielectrólitos permite cobrir a membrana porosa utilizada como suporte, controlando selectivamente o transporte através do sistema assim constituído. Observou-se, por exemplo,

selectividade no transporte de O_2/N_2 e CO_2/CH_4 , obtendo-se valores de selectividade, determinados pela razão das permeabilidades das duas espécies em comparação, de 6,9 e 68, respectivamente [64]. A utilização deste tipo de sistema mostrou-se também eficaz no transporte selectivo de líquidos e espécies em solução: permitiu o enriquecimento em tolueno de uma mistura de tolueno/heptano, de uma fracção de 20,4 % para 24,1 % e, mais significativamente, de uma mistura de água/etanol, onde a fracção de água passa de 3,4 % para 58,3 % [62]. Utilizando filmes constituídos com diferentes polielectrólitos, podem obter-se diferentes eficácias de separação, devido às interacções entre as espécies a separar e os polielectrólitos que constituem o filme [66]. Liu e Bruening [139] testaram também a eficácia de separação de espécies neutras, usando filmes de poliestirenosulfonato e polialilamina depositados sobre alumina porosa. Com estes sistemas, conseguiram obter uma selectividade entre glicose e sacarose da ordem de 150. Relativamente a solutos comparativamente menores, as selectividades são mais baixas: cerca de 2 para metanol/glicerol e 8 para glicerol/glicose. No entanto, apesar dos elevados índices de selectividade que podem ser alcançados, estes sistemas apresentam uma rejeição bastante elevada, obtendo-se, por exemplo, com um filme com sete pares de camadas de polielectrólitos, factores de rejeição de 70 % para metanol e superiores a 99,9 % para sacarose. Estas elevadas rejeições, aliadas a um fluxo de água elevado, podem permitir a utilização destes sistemas na remoção de poluentes orgânicos de águas. Além desta separação com base em tamanho, a separação baseada na quiralidade das espécies também poderá ser possível, utilizando filmes constituídos por polielectrólitos opticamente activos na separação de enantiómeros [140].

As membranas modificadas com filmes de polielectrólitos também podem ser usadas na separação de iões [50]. Harris *et al.* [141] avaliaram as alterações de fluxo de vários aniões através de filmes de polielectrólitos, concluindo que os iões monovalentes atravessavam a membrana com um fluxo semelhante ao observado na ausência de filme. No entanto, os iões multivalentes sofriam diminuições de fluxo, obtendo-se selectividades de 300, 50 e 20 para os pares de aniões: $Cl^-/[Fe(CN)_6]^{3-}$, $SO_4^{2-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ e $[Ni(CN)_4]^{2-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, respectivamente. O hexacianoferrato apresentava o menor fluxo devido à sua carga, que provoca maior repulsão electrostática entre o anião e o filme. Foi sugerido que a reduzida influência do filme no fluxo dos iões monovalentes seja devida às menores forças repulsivas verificadas com estes iões. O estudo do fluxo do ião salicilato vem reforçar a ideia do controlo do processo por interacções electrostáticas. Este anião tem menor fluxo através da

membrana de suporte na ausência de filme do que as outras espécies referidas anteriormente. Na presença de filme, o fluxo deste anião passa para metade. Esta redução é superior à verificada para Cl^- , o que indica um efeito de tamanho do anião sobre o fluxo. No entanto, a redução de fluxo do anião salicilato devido à presença do filme é menor do que a verificada para os aniões SO_4^{2-} (5 vezes) e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (220 vezes) [141]. Existe, portanto, a possibilidade de separação de iões monovalentes de divalentes e trivalentes, sem alteração significativa do fluxo dos primeiros, controlada pelo princípio de exclusão de Donnan responsável pela selectividade iónica dos filmes de polieletrólitos [141, 142]. Esta selectividade está esquematizada na Figura 3.1 para o caso de dois aniões com carga distinta.

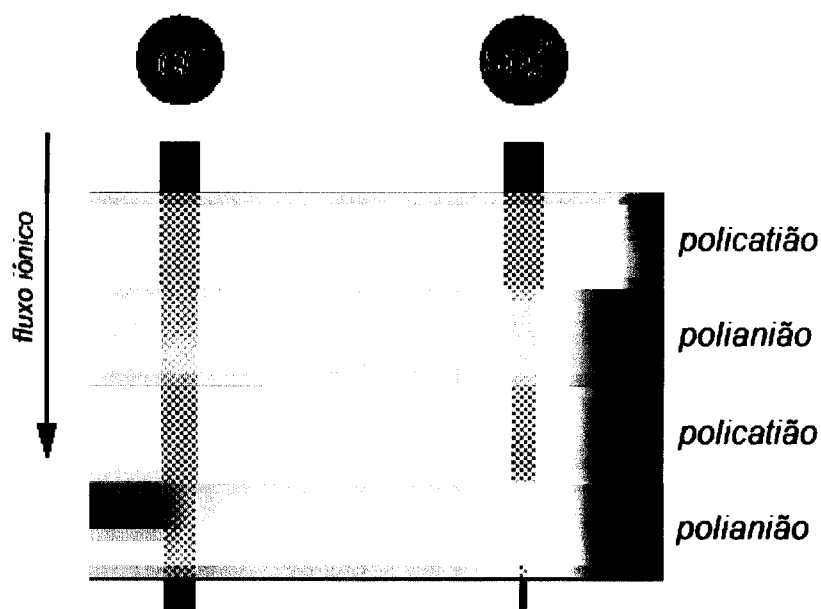


Figura 3.1: Esquema representativo da selectividade aniónica de um filme de polieletrólitos, controlada pelo princípio de exclusão de Donnan (adaptado da referência 142). As barras verdes mostram a diminuição do fluxo iónico causada pela rejeição exercida pelas camadas de polianião, que apresentam carga fixa com o mesmo sinal dos iões. A rejeição será tanto maior quanto maior for a carga do ião.

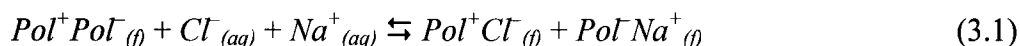
Considerando o filme de polieletrólitos com uma arquitectura multi-bipolar [142, 143], os aniões sofrerão rejeição das camadas de polianião, em consequência da carga fixa do mesmo sinal. Esta rejeição por repulsão electrostática será tanto mais forte quanto maior for a densidade de carga do anião. Assim, o fluxo de SO_4^{2-} sofrerá uma diminuição muito maior ao longo do filme do que o fluxo de Cl^- , devido às sucessivas rejeições mais fortes nas camadas de polianião, o que explica o valor de selectividade entre Cl^- e SO_4^{2-} de cerca de 45 [142]. Usando filmes construídos noutras condições, obtiveram-se selectividades entre 30 a 80 para diferentes espessuras [144].

A separação de catiões será análoga, sendo a rejeição causada então pelas camadas de poliacetato [63, 142, 144].

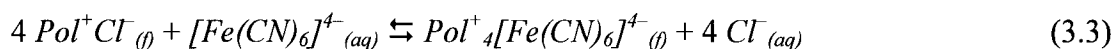
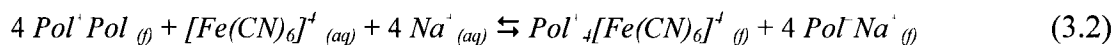
É importante notar que em alguns casos a separação iónica não é totalmente controlada pela exclusão de Donnan. Outros factores, como o tamanho dos iões, desempenham também um papel relevante [145].

De acordo com alguns autores [70, 144, 146], a combinação de selectividades elevadas e fluxos de água elevados, bem como a rejeição de iões com maior densidade de carga, tornam os filmes de polielectrólitos atractivos para o desenvolvimento de sistemas de purificação de água e de sais.

Outros autores consideram que o transporte de iões através de filmes de polielectrólitos ocorre através da incorporação desses iões nos filmes por um mecanismo de permuta iónica ou complexação com os segmentos carregados dos polielectrólitos [39, 69, 147]. Para tal, é necessária a existência de locais de permuta, que podem ser desenvolvidos, segundo Farhat e Schlenoff [39, 147], forçando a compensação extrínseca por imersão em soluções de electrolitos. Considerando um filme de polielectrólitos mergulhado numa solução de NaCl, o equilíbrio entre compensação intrínseca e compensação extrínseca pode ser descrito pela seguinte equação química:



em que Pol^+ e Pol^- representam os segmentos carregados do poliacetato e do polianilino, respectivamente, e o índice f indica os pares iónicos estabelecidos no filme. O transporte de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ neste filme, considerando o mecanismo de permuta iónica referido, será traduzido pelos equilíbrios químicos descritos pelas seguintes equações:



Assim, haverá uma competição de afinidades entre os iões e os segmentos poliméricos carregados, que pode conduzir a uma alteração da estrutura do filme [69].

A permeabilidade dos filmes de polieletrólitos pode ser avaliada usando técnicas electroquímicas, considerando filmes depositados na superfície de eléctrodos [35, 39, 41, 43, 52, 55, 112, 147, 148, 149]. Como se referiu anteriormente, todos os iões podem difundir-se através de um filme de polieletrólitos, quando este é usado como membrana, ainda que com fluxos muito diferentes. No entanto, apenas a permeabilidade a espécies electroactivas é estudada utilizando técnicas electroquímicas, através da medição de intensidades de corrente e impedâncias dos processos. Essa foi a estratégia utilizada neste trabalho [40, 42, 44] e será descrita e analisada nas secções seguintes.

3.2. Procedimento Experimental

I. Reagentes e Material

Os reagentes cisteamina (Fluka), poli(4-estirenosulfonato) de sódio PSS (MM=70000, Aldrich), hidrocloreto de poli(alilamina) PAH (MM=15000, Aldrich), $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (Aldrich), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Merck) foram usados sem purificação adicional. Água desionizada (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Millipore) foi usada na preparação de soluções, em todas as experiências e em todos os procedimentos de limpeza.

Eléctrodos de disco de ouro, com diâmetro de 2 mm (Radiometer EM-EDI-AuD2) foram usados como substrato para a preparação dos filmes de polieletrólitos destinados aos estudos electroquímicos.

II. Modificação da superfície de ouro por filmes automontados

As propriedades de cada filme com diferente número de camadas foram estudadas utilizando um novo filme, preparado desde a camada inicial de modificante. Os eléctrodos de disco de ouro foram reutilizados na preparação dos diversos filmes, pelo que foi necessário remover os filmes de polieletrólitos, bem como a camada de modificante, no fim dos ensaios realizados com cada um dos filmes depositados. Uma vez que o procedimento de limpeza descrito no capítulo 2 não removia eficientemente o modificante da superfície do ouro, recorreu-se a um procedimento de limpeza alternativo. Os eléctrodos foram inicialmente mergulhados numa solução de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogénio 3 %,

numa proporção de 3:1 em volume, durante 1 minuto, sendo em seguida lavados com água desionizada; após 3 repetições desta lavagem, os eléctrodos foram polidos com suspensão de diamante (3 μm , Buehler) num pano de polimento (Buehler), até se obter uma superfície espelhada, seguindo-se uma lavagem com água desionizada, em banho de ultra-sons; finalmente, procedeu-se à limpeza electroquímica do ouro, através da realização de vários ciclos de varrimento de potencial, entre -0,3 e 1,5 V *vs.* Ag/AgCl, em HClO_4 0,1 M, a uma velocidade de varrimento de 50 mV s^{-1} até se obter voltamogramas reproduzíveis (cerca de 1 hora).

Os eléctrodos limpos foram lavados com água desionizada e etanol e mergulhados numa solução de modificante (cisteamina) 3 mM em etanol, durante uma noite (pelo menos 14 horas). Foram depois lavados com etanol e água desionizada, seguindo-se a adsorção de polieletrólitos.

O filme de polieletrólitos foi obtido cobrindo o eléctrodo, alternadamente, com solução aquosa de PSS ou PAH (1 mg mL^{-1} em solução tampão acetato 0,1 M, pH = 4,5), durante 20 minutos, intercalando com lavagem com água desionizada.

Atenção: a mistura de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogénio, vulgarmente conhecida por solução piranha, é corrosiva e pode reagir violentamente com matéria orgânica, pelo que o seu manuseamento requer cuidados especiais.

III. Estudos electroquímicos

As experiências electroquímicas foram realizadas numa célula de três eléctrodos, à temperatura ambiente (≈ 20 °C): eléctrodo de disco de ouro modificado como eléctrodo de trabalho, rede de platina como eléctrodo auxiliar e um eléctrodo de Ag/AgCl/NaCl 3M como eléctrodo de referência, ligado à solução por um capilar de Luggin. A célula foi colocada dentro de uma caixa de Faraday.

As medições de Voltametria Cíclica (VC) e Voltametria Linear (VL) com eléctrodo rotativo de disco foram realizadas entre -0,2 e 0,6 V, usando um potenciostato Autolab PSTAT 10, com a célula electroquímica contendo solução de NaClO_4 0,5 M (ou $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 0,1 M) e $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mM. Nas experiências com eléctrodo rotativo usaram-se várias velocidades de rotação, entre 100 e 4900 rpm, reguladas por um controlador Radiometer CTV 101.

As medições de Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIE) foram realizadas após as medições de VC e VL, tendo-se adicionado solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ à solução da

célula electroquímica, de modo que a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ fosse igual à de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\approx 1 \text{ mM}$). Utilizou-se um analisador de resposta de frequências Solartron 1250 acoplado a um potenciostato Solartron 1287, com uma perturbação sinusoidal de frequência compreendida entre 10000 e 0,1 Hz e amplitude de 20 mV, centrada no potencial de equilíbrio do par óxido/redutor utilizado ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$).

Os ensaios electroquímicos foram precedidos pela remoção do oxigénio dissolvido nas soluções a ensaiar por borbulhamento de uma corrente de azoto durante 10 minutos e executados sob atmosfera de azoto.

3.3. Caracterização electroquímica de filmes de polielectrólitos

Procedeu-se à caracterização electroquímica de filmes de PSS e PAH com diferentes números de camadas (diferentes espessuras), automontados em eléctrodos de ouro previamente modificados com cisteamina, por avaliação da influência do filme na reacção heterogénea do anião $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em experiências de Voltametria Cíclica (VC). Os voltamogramas obtidos estão representados na Figura 3.2, com os correspondentes valores das intensidades de corrente e potenciais de pico reunidos na Tabela 3.1.

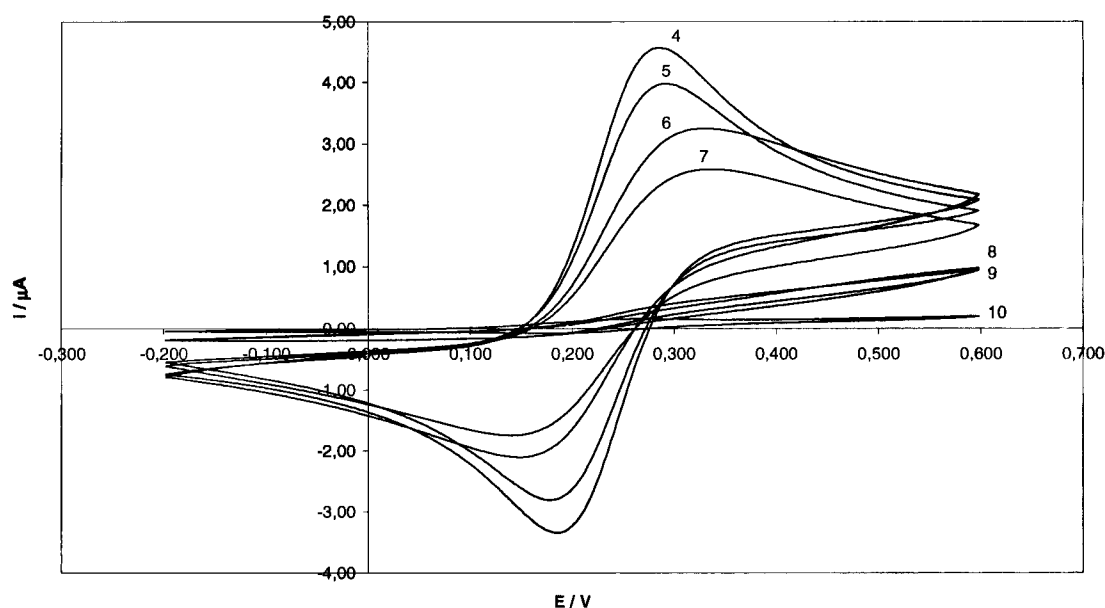


Figura 3.2: Voltamogramas cíclicos obtidos com eléctrodos $\text{Au}+\text{cisteamina}+(\text{PSS}+\text{PAH})_{N/2}$, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM em NaClO_4 0,5 M. Os números indicam o número de camadas, N, depositadas no eléctrodo. N par corresponde a filmes cuja camada terminal é PAH, N ímpar caracteriza filmes cuja camada terminal é PSS. A velocidade de varrimento é $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 3.1: Valores de intensidades de corrente e potenciais de pico, relativos aos voltamogramas da Figura 3.2, obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, com diferentes números de camadas, N.

N	E_{pa} / V	$E_{p/2}$ / V	i_{pa} / μA	E_{pc} / V	i_{pc} / μA	ΔE_p / V	$ i_{pa} / i_{pc} $
4	0,286	0,220	4,62	0,188	-4,36	0,098	1,06
5	0,291	0,220	4,08	0,183	-3,74	0,108	1,09
6	0,327	0,232	3,23	0,151	-2,58	0,176	1,25
7	0,334	0,234	2,60	0,142	-2,08	0,192	1,25
8 a 10	<i>não se observam picos, mas sim patamares</i>						

Podem distinguir-se dois efeitos na evolução dos voltamogramas com o número de camadas do filme: a intensidade de corrente de pico diminui com o aumento do número de camadas e a forma do voltamograma também se altera, com o aumento progressivo do afastamento dos picos, ΔE_p , até que estes dão lugar a patamares. Estas alterações sugerem um aumento da irreversibilidade do processo ou uma alteração do mecanismo de transporte de massa [35].

Realizando as experiências de VC na presença de $Ba(ClO_4)_2$ 0,1 M, observa-se o mesmo comportamento no que diz respeito à alteração da forma dos voltamogramas, representados na Figura 3.3. Todavia, parece observar-se uma alteração na tendência de variação da intensidade de corrente, de acordo com os valores coligidos na Tabela 3.2. A variação da intensidade de corrente com o número de camadas deixa de ser monótona, verificando-se um aumento dessa intensidade de corrente nas passagens de $N = 9$ para $N = 12$, apesar do número de camadas depositadas ser maior.

Quando o número de camadas é ímpar, a última camada depositada é de PSS, pelo que a superfície do filme apresenta carga negativa. Nesta situação, o filme e a espécie electroactiva têm carga com o mesmo sinal, existindo uma interacção electrostática repulsiva entre eles. O oposto, isto é, atracção electrostática entre a carga da última camada e a espécie electroactiva, ocorre quando N é par, já que a última camada é de PAH. Deste modo, o aumento de espessura provocado pela deposição de uma camada de PAH poderá não provocar uma diminuição da intensidade de corrente, pois a atracção electrostática entre o filme e a espécie electroactiva pode facilitar o transporte desta através do filme.

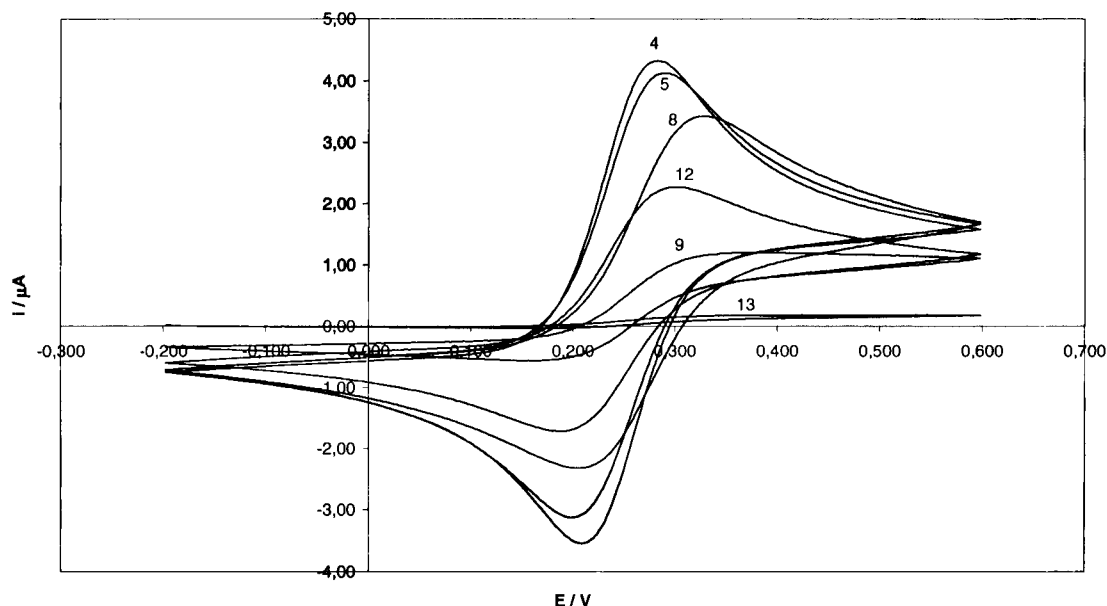
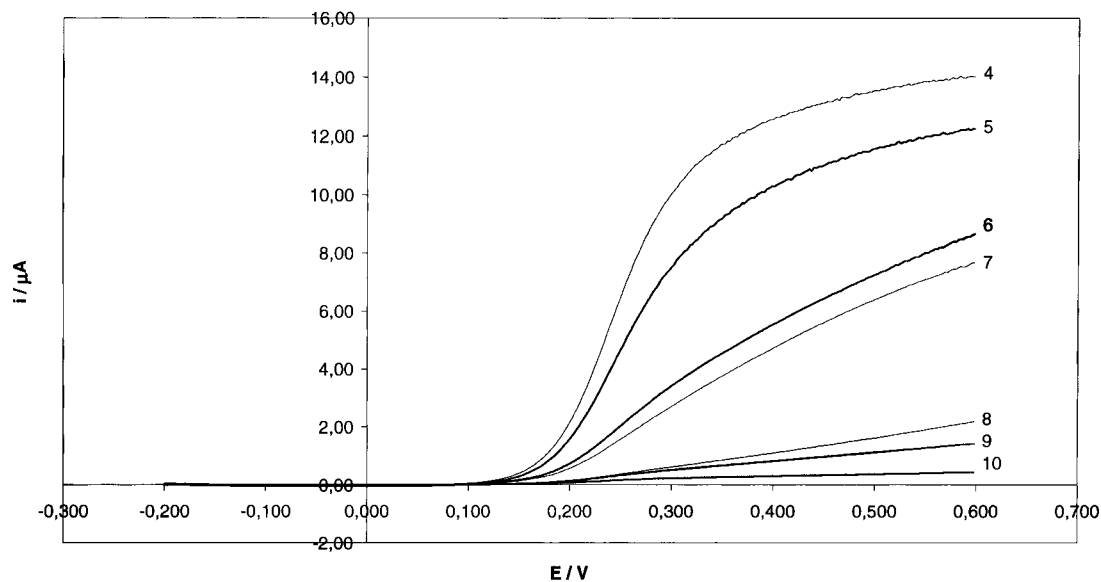


Figura 3.3: Voltamogramas cíclicos obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM em $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 0,1 M. Os números indicam o número de camadas, N, depositadas no eléctrodo. N par corresponde a filmes cuja camada terminal é PAH, N ímpar caracteriza filmes cuja camada terminal é PSS. A velocidade de varrimento é $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

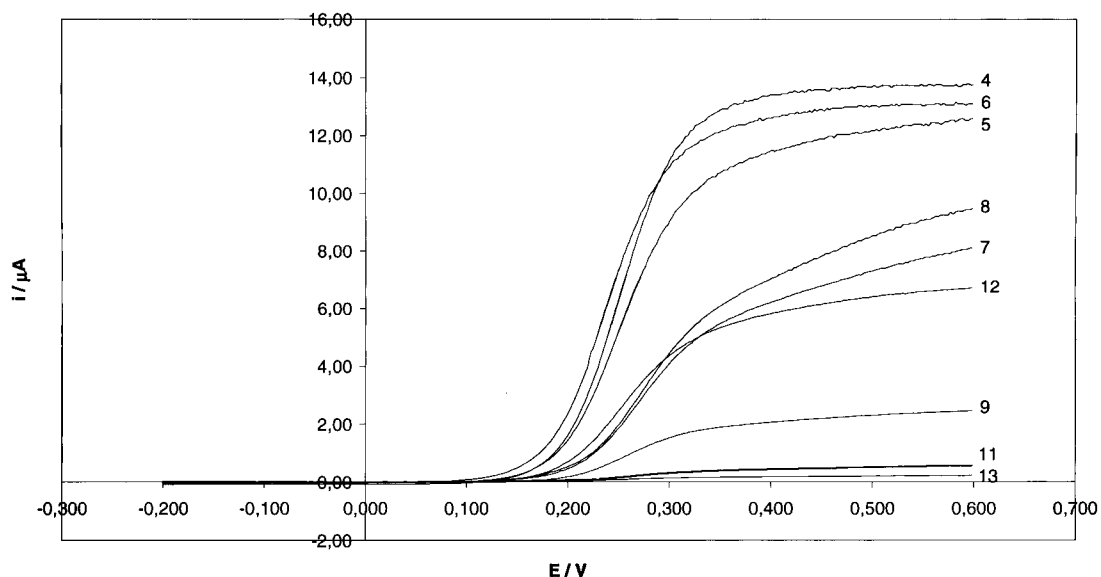
Tabela 3.2: Valores de intensidades de corrente e potenciais de pico, relativos aos voltamogramas da Figura 3.3, obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, com diferentes números de camadas, N: valores pares de N correspondem aos filmes cuja camada terminal é PAH e os valores ímpares de N caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS.

N	E_{pa} / V	$E_{p/2}$ / V	i_{pa} / μA	E_{pc} / V	i_{pc} / μA	ΔE_p / V	$ i_{pa} / i_{pc} $
4	0,283	0,224	4,64	0,210	-4,51	0,073	1,03
5	0,288	0,227	4,36	0,198	-4,03	0,90	1,08
8	0,330	0,253	3,64	0,208	-2,84	0,122	1,28
9	0,369	0,255	1,35	0,154	-1,04	0,215	1,30
12	0,298	0,231	2,46	0,188	-2,21	0,110	1,11
13	<i>não se observam picos, mas sim patamares</i>						

Para explorar as observações efectuadas, utilizou-se Voltametria Linear (VL) com Eléctrodo Rotativo de Disco (ERD), que permite separar mais claramente o transporte da espécie electroactiva em solução e no filme [150, 151]. Os voltamogramas obtidos com velocidade de rotação $\omega = 900 \text{ rpm}$, apresentados na Figura 3.4, são coerentes com os obtidos por VC.



(a)



(b)

Figura 3.4: Voltamogramas lineares obtidos com eléctrodo rotativo de disco, usando eléctrodos modificados Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM em (a) NaClO_4 0,5 M ou (b) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 0,1 M. Os números indicam o número de camadas, N, depositadas no eléctrodo. N par corresponde a filmes cuja camada terminal é PAH, N ímpar caracteriza filmes cuja camada terminal é PSS. A velocidade de rotação do eléctrodo é $\omega = 900$ rpm; a velocidade de varrimento é $\nu = 10$ mV s⁻¹.

Observa-se globalmente uma diminuição da intensidade de corrente limite com o aumento do número de camadas. A diminuição da intensidade de corrente é monótona em NaClO_4 , mas não em $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, como se torna evidente da representação da intensidade de corrente obtida a 600 mV em função do número de camadas de polielectrólitos que constituem o filme depositado no eléctrodo (Figura 3.5).

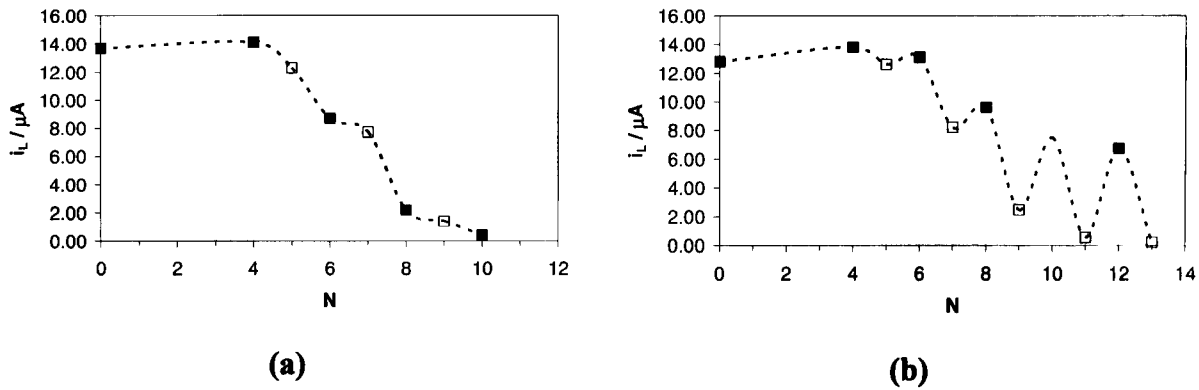


Figura 3.5: Variação da intensidade de corrente, medida a 600 mV, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM em (a) NaClO_4 0,5 M ou (b) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 0,1 M, em função do número de camadas de polieletrólitos depositadas no eléctrodo; $w = 900$ rpm; $v = 10$ mV s⁻¹.

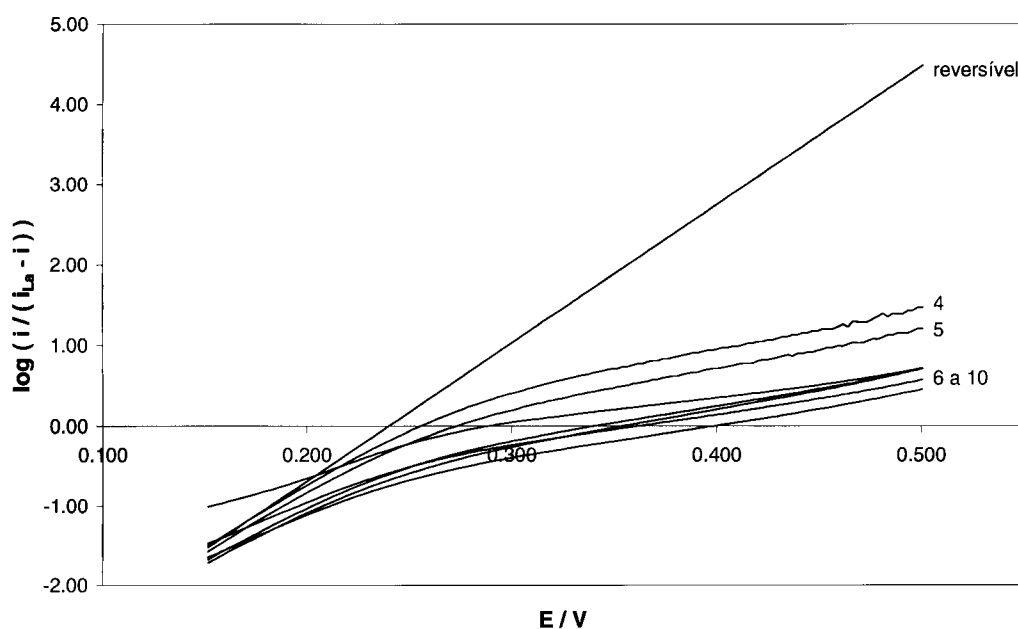
Estes resultados evidenciam a acção simultânea de dois efeitos: o do aumento da espessura (número de camadas) e o sinal da carga da última camada. De facto, mantendo a carga terminal constante, a intensidade de corrente limite diminui com o número de camadas. Todavia, este efeito pode ser pelo menos parcialmente compensado quando a carga terminal é oposta à da espécie electroactiva. Na presença de Na^+ , o efeito electrostático atractivo não compensa completamente o aumento da espessura do filme. Na presença de Ba^{2+} , o efeito electrostático atractivo compensa, e até ultrapassa, o efeito do aumento da espessura.

Quanto à forma, os voltamogramas exibem desvios à forma sigmoideal característica das condições hidrodinâmicas definidas pelo eléctrodo de disco rotativo, exemplificada anteriormente (capítulo 1). Para uma reacção reversível, como é a reacção de oxidação/redução do hexacianoferrato, o sistema está em equilíbrio na superfície do eléctrodo, para qualquer valor de potencial. Nestas condições, a equação do voltamograma é:

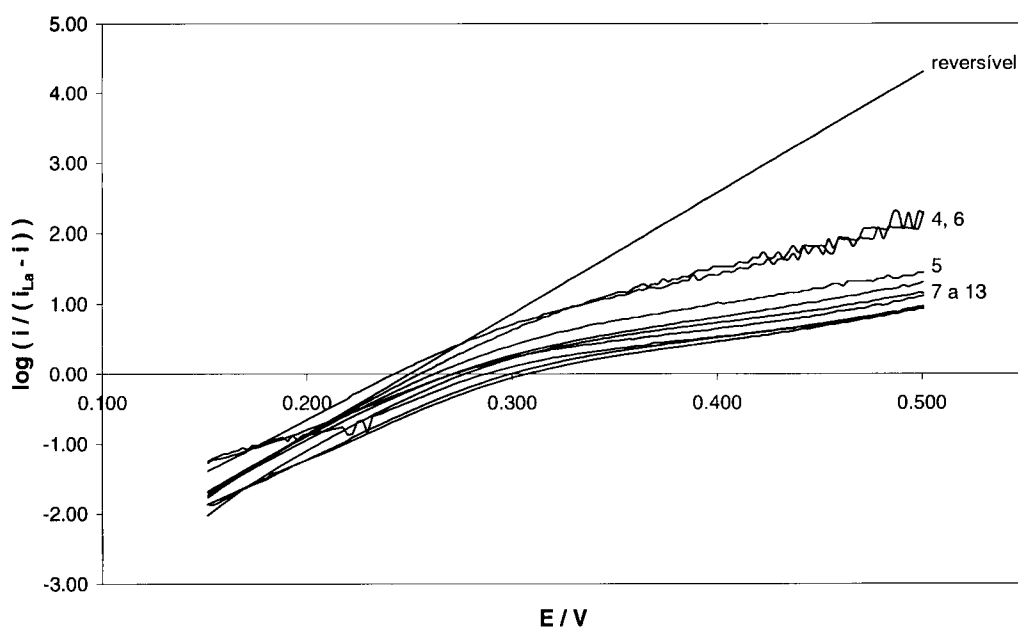
$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{Lc} - i}{i - i_{La}}\right) \quad (3.4)$$

em que $E_{1/2}$ é o potencial de meia-onda, R é a constante dos gases, T é a temperatura, n é o número de electrões trocados no processo, F é a constante de Faraday, i_{Lc} é a intensidade de corrente limite do processo catódico e i_{La} é a intensidade de corrente limite do processo anódico. Quando apenas a espécie reduzida está presente em solução, como é o caso das experiências realizadas, $i_{Lc} = 0$ e uma representação gráfica de $\log\left(\frac{i}{i_{La} - i}\right)$ em função do potencial aplicado deverá originar uma recta cujo declive é igual a $n/0,05916$ V⁻¹ a 298 K e a abcissa na origem indica o potencial de meia-onda.

A Figura 3.6 ilustra estas representações gráficas para os resultados obtidos nas experiências com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2} com diferentes números de camadas, considerando como intensidade de corrente limite o valor da intensidade de corrente medido a 600 mV.



(a)



(b)

Figura 3.6: Representação gráfica de $\log [i / (i_{La} - i)]$ em função do potencial aplicado, para resultados obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, na presença de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 1 mM em (a) NaClO₄ 0,5 M ou (b) Ba(ClO₄)₂ 0,1 M. O número de camadas, N, está indicado no gráfico: N par caracteriza os filmes cuja camada terminal é PAH e N ímpar representa os filmes cuja camada terminal é PSS. Apresenta-se também a representação linear esperada para um sistema reversível envolvendo a troca de um electrão.

Observam-se desvios ao comportamento linear esperado para reacções reversíveis, indicando um aumento da irreversibilidade do processo com o aumento do número de camadas, já sugerido nos voltamogramas cíclicos.

A utilização do eléctrodo rotativo de disco permite controlar o transporte em solução, através da variação da velocidade de rotação do eléctrodo, uma vez que afecta a contribuição da convecção no transporte total de massa. Assim, poder-se-á avaliar separadamente a contribuição do filme para o transporte de uma espécie electroactiva da solução até à superfície do eléctrodo.

Os voltamogramas obtidos com diferentes velocidades de rotação, para os vários eléctrodos modificados, estão exemplificados pelas Figuras 3.7 e 3.8 para medições realizadas na presença de NaClO_4 e $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, respectivamente.

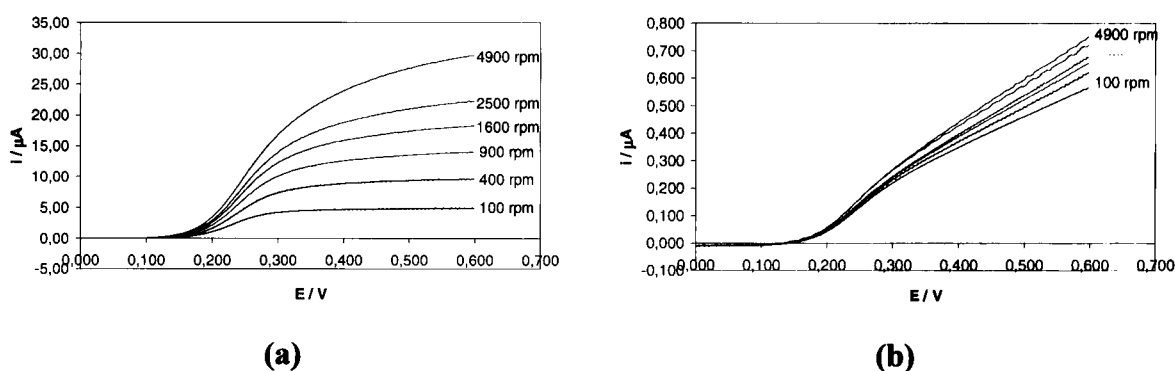


Figura 3.7: Voltamogramas lineares obtidos com eléctrodo rotativo de disco, usando (a) Au+cisteamina+(PSS+PAH)₂ (portanto, com N = 4), ou (b) Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS (portanto, com N = 11), na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM em NaClO_4 0,5 M. As várias velocidades de rotação, ω , estão indicadas nos gráficos; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

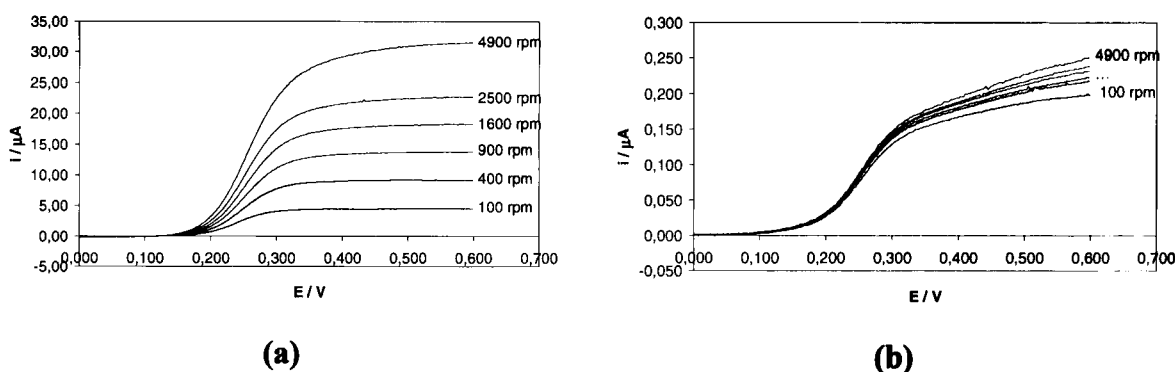


Figura 3.8: Voltamogramas lineares obtidos com eléctrodo rotativo de disco, usando (a) Au+cisteamina+(PSS+PAH)₂ (portanto, com N = 4), ou (b) Au+cisteamina+(PSS+PAH)₆+PSS (portanto, com N = 13), na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM em $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 0,5 M. As várias velocidades de rotação, ω , estão indicadas nos gráficos; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Estes resultados evidenciam um comportamento muito próximo do característico de processos reversíveis, controlado pelo transporte de massa em solução, quando N é baixo. Todavia, para valores de N elevados nota-se um reduzido efeito da velocidade de rotação e uma deformação acentuada da forma dos voltamogramas para valores de potencial onde se esperaria um controlo cinético por transporte de massa.

3.4. Relação entre estrutura e transporte nos filmes

I. Modelo de Levich

Na tentativa de relacionar os resultados obtidos com a estrutura e mecanismo de transporte dos filmes, utilizou-se o formalismo de eléctrodo rotativo de disco combinado com o modelo físico de transporte de espécies electroactivas da solução até à superfície do eléctrodo, constituído por uma sucessão de três passos: difusão em solução, penetração no filme e difusão no filme.

Para um eléctrodo limpo de área A (cm²), rodando com uma velocidade angular w (rad s⁻¹), a intensidade de corrente limite i_L é dada pela equação de Levich [33, 34]:

$$i_L = 0,620nFAD^{2/3}w^{1/2}\nu^{-1/6}C_S \text{ (a 298 K)} \quad (3.5)$$

onde n é o número de electrões envolvidos na reacção, F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), D é o coeficiente de difusão da espécie electroactiva (cm² s⁻¹) na solução, ν é a viscosidade cinemática (razão entre a viscosidade e a densidade da solução; $\approx 0,01$ cm² s⁻¹ para soluções aquosas diluídas) e C_S é a concentração da espécie electroactiva na solução. Como se pode constatar através da Equação 3.5, i_L é proporcional à raiz quadrada da velocidade de rotação, pelo que a representação gráfica de i_L vs. $w^{1/2}$ (gráfico de Levich) deverá evidenciar um comportamento linear.

Para um eléctrodo modificado, há um filme entre a solução e a superfície do eléctrodo, sendo crucial compreender o mecanismo de transporte que ocorre nesse filme. Savéant [54] considerou duas possibilidades: permeabilidade por membrana e permeabilidade por poros e canais, que ligam a superfície do eléctrodo à solução, como está esquematizado na Figura 3.9.

Ikeda *et al.* [150] consideraram o filme polimérico como uma solução muito viscosa e concentrada, ligada ao eléctrodo, na qual a sonda electroquímica penetra e se difunde,

seguinto um modelo de membrana (Figura 3.9 (a)). Neste modelo, a intensidade de corrente limite i_L é descrita pela Equação 3.6:

$$\frac{1}{i_L} = \frac{1}{nFAD_F K_P C_S/d} + \frac{1}{0,620nFAD_S^{2/3} w^{1/2} v^{-1/6} C_S} \quad (3.6)$$

onde D_F e D_S são os coeficientes de difusão da espécie electroactiva ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) no filme e na solução, respectivamente, K_P é o coeficiente de partição da espécie electroactiva entre o filme e a solução, d é a espessura do filme e os restantes símbolos têm o significado descrito anteriormente.

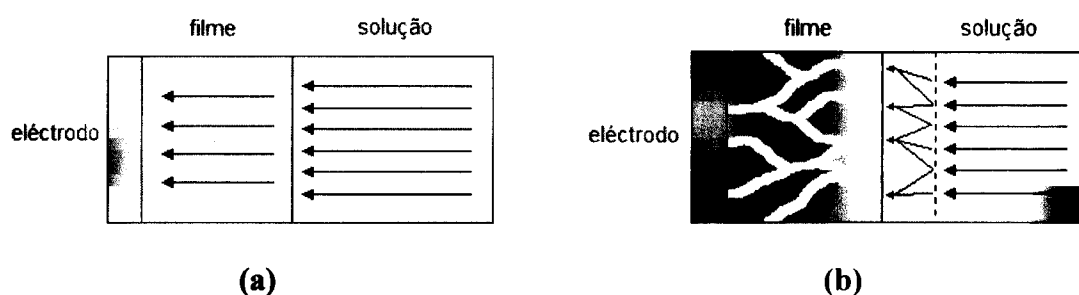


Figura 3.9: Esquemas de permeabilidade por membrana (a) e por poros e canais (b) através do filme, desde a solução até à superfície do eléctrodo.

As Equações 3.5 e 3.6 são equivalentes quando a primeira parcela do segundo membro da equação 3.6 é muito menor que a correspondente segunda parcela, o que acontece na ocorrência de pelo menos uma das seguintes condições: valores elevados de K_P ou de D_F ou filmes finos. Para filmes mais espessos ou valores baixos de coeficientes de difusão no filme, o gráfico de Levich não é linear, mas um gráfico de i_L^{-1} vs. $w^{-1/2}$ (gráfico de Koutecký-Levich) deverá ser linear [54]. É importante referir que, em alguns casos, a velocidade com que a espécie electroactiva atravessa a interface solução/filme não é suficiente para manter constante o equilíbrio de partição. Nessas condições, a corrente limite será afectada por um outro termo, que corresponde à contribuição da cinética de penetração da espécie electroactiva no filme [54].

Se o transporte de massa ocorrer através de poros (Figura 3.9 (b)), têm de ser considerados dois tipos de difusão: difusão linear e difusão convergente. Nestas condições, a intensidade de corrente limite i_L será descrita pela Equação 3.7:

$$\frac{1}{i_L} = \frac{1}{nFAD_F K_P C_S/d} + \frac{1}{nFA \frac{r_a}{0,6r_b^2} D_S C_S} + \frac{1}{0,620nFAD_S^{2/3} w^{1/2} v^{-1/6} C_S} \quad (3.7)$$

onde r_a é o raio médio dos poros, r_b é metade da distância média entre os centros de dois poros vizinhos e os restantes símbolos têm o significado já descrito [54].

Tomando o valor de intensidade de corrente medida a 600 mV como a intensidade de corrente limite, avaliaram-se as relações obtidas entre o inverso da intensidade de corrente limite e o inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação do eléctrodo, ilustradas nas Figuras 3.10 e 3.11, para as medições realizadas na presença de NaClO_4 e $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, respectivamente.

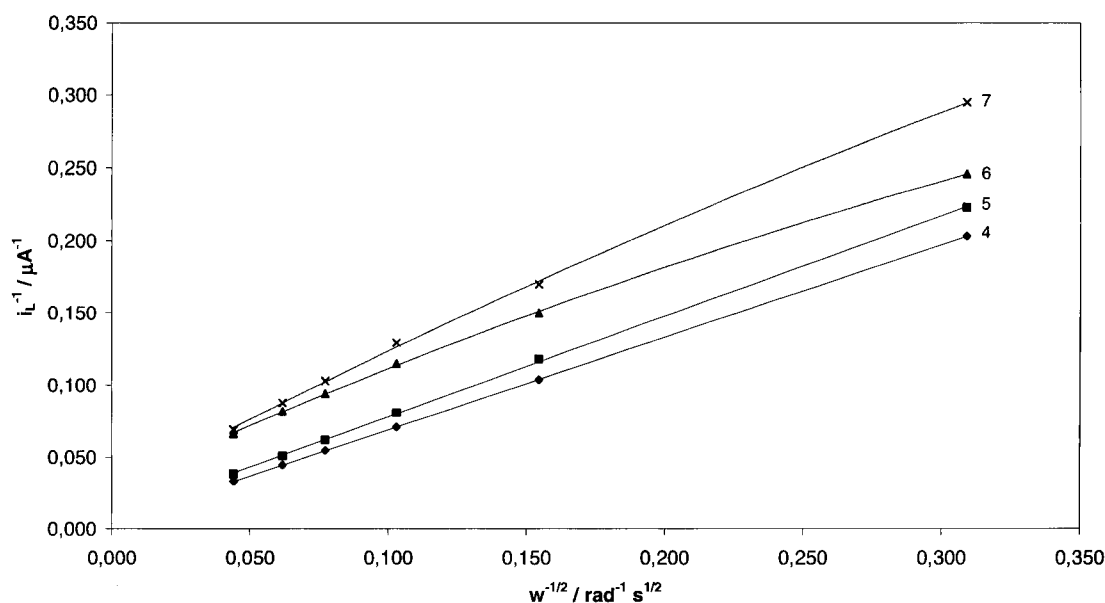


Figura 3.10: Gráficos de Koutecký-Levich para os eléctrodos $\text{Au}+\text{cisteamina}+(\text{PSS}+\text{PAH})_{N/2}$, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM em NaClO_4 0,5 M; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Os números junto das curvas indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, N: N par caracteriza os filmes cuja camada terminal é PAH e N ímpar representa os filmes cuja camada terminal é PSS.

Na presença de NaClO_4 , os gráficos de Koutecký-Levich são lineares apenas para os filmes com 4 ou 5 camadas. Para filmes com mais camadas, observa-se um encurvamento negativo ao comportamento linear atribuído aos filmes com menor número de camadas. Na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, esse encurvamento só se observa para filmes mais espessos, mas com número ímpar de camadas, uma vez que para um filme com 12 camadas a relação entre i_L^{-1} e $\omega^{-1/2}$ permanece linear. Quando N é par, a carga da última camada é positiva (devido aos grupos amina protonados de PAH), existindo uma interacção electrostática atractiva com o anião hexacianoferrato. Por outro lado, quando N é ímpar, a carga da última camada é negativa, existindo uma interacção electrostática repulsiva com o anião hexacianoferrato, que poderá dificultar a sua entrada no filme e que parece influenciar significativamente a intensidade de corrente obtida.

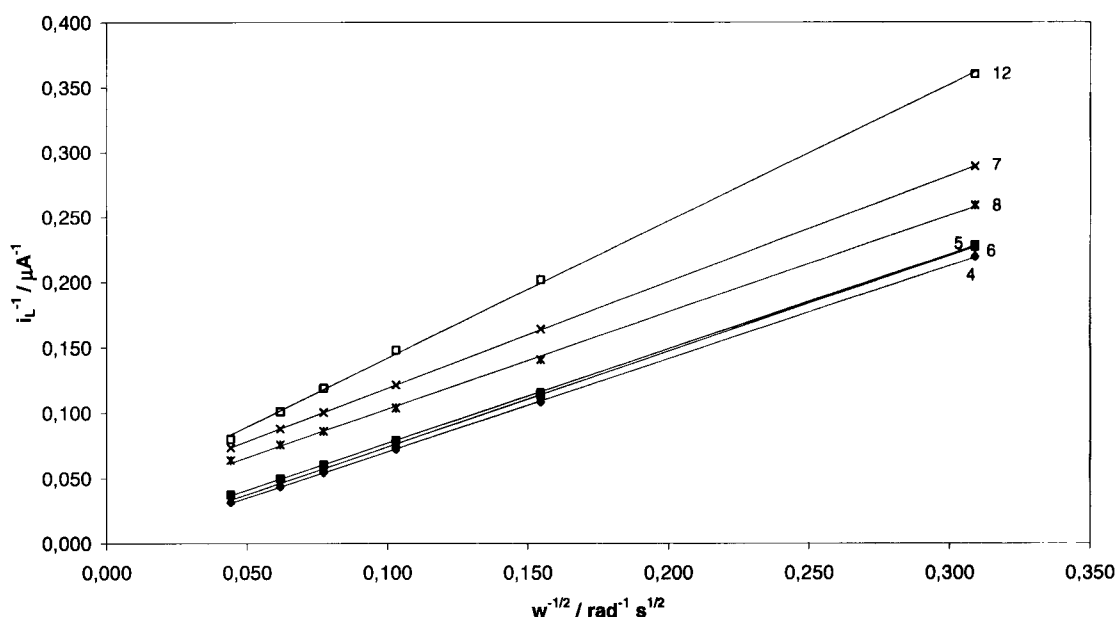


Figura 3.11: Gráficos de Koutecký-Levich para os eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM em $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 0,1 M; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Os números junto das curvas indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, N: N par caracteriza os filmes cuja camada terminal é PAH e N ímpar representa os filmes cuja camada terminal é PSS.

Nestes casos em que a velocidade de entrada de espécie electroactiva no filme não é suficiente para manter constante o equilíbrio de partição, tem de se considerar um outro termo, correspondente à contribuição da cinética de penetração da espécie electroactiva no filme, como atrás se referiu. A intensidade de corrente limite será dada então por:

$$\frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_S} + \frac{1}{i_F} + \frac{1}{i_P} \quad (3.8)$$

em que i_S e i_F são as intensidades de corrente que caracterizam, respectivamente, a difusão na solução e no filme e i_P a intensidade de corrente que caracteriza a contribuição da cinética de penetração da espécie no filme. Note-se que esta equação é equivalente às Equações 3.6 ou 3.7, para o caso de difusão por membrana ou por poros, respectivamente, quando a contribuição da cinética de penetração da espécie no filme é desprezável:

$$i_S = 0,620nFAD_S^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_S \quad (3.9)$$

$$\text{membrana: } i_F = nFAD_F K_p C_S / d \quad (3.10)$$

$$\text{poros: } \frac{1}{i_F} = \frac{1}{nFAD_F K_p C_S / d} + \frac{1}{nFA \frac{r_a}{0,6r_b^2} D_S C_S} \quad (3.11)$$

Caso essa cinética de penetração seja muito lenta, a intensidade de corrente que lhe está associada será reduzida, pelo que o seu inverso, sendo elevado, controlará o segundo membro da Equação 3.8. Assim, a intensidade de corrente limite será controlada pela entrada de espécie no filme, sendo independente da velocidade de rotação do eléctrodo.

O mesmo raciocínio será válido no caso de i_F ser reduzido, o que pode acontecer quando os valores das constantes de equilíbrio de partição (K_p) são baixos ou os filmes são espessos (d elevada). Com o aumento da espessura dos filmes, o termo relativo à difusão de espécie no filme torna-se progressivamente dominante sobre o termo relativo à difusão de espécie na solução. Consequentemente, a intensidade de corrente limite vai-se tornando progressivamente menos dependente da velocidade de rotação do eléctrodo, originando voltamogramas idênticos e independentes daquela velocidade. Do ponto de vista físico, o mecanismo poderá ser considerado como uma sucessão de três passos: difusão em solução, penetração no filme e difusão no interior do filme. Para filmes pouco espessos, o que parece acontecer é que não há predominância de nenhum dos passos, obtendo-se um comportamento previsto por Koutecký-Levich. No entanto, à medida que a espessura vai aumentando, a difusão no filme tornar-se-á cada vez mais lenta. No caso de filmes em que a carga terminal tem o mesmo sinal que a da espécie electroactiva, a penetração desta espécie no filme é mais lenta, devido à repulsão electrostática que se verifica entre o filme e a espécie. Assim, por mais rápida que seja a difusão em solução por acção da velocidade de rotação, a velocidade global do processo será sempre controlada pelo passo mais lento – passo limitante – que neste caso será a penetração da espécie electroactiva no filme ou a sua difusão nesse meio.

A análise matemática das equações que descrevem a intensidade de corrente limite mostra, então, que nem sempre um gráfico de Koutecký-Levich deve evidenciar um comportamento linear. Isso acontecerá para os casos em que a intensidade de corrente que caracteriza a difusão na solução é dominante ou da mesma ordem de grandeza das intensidades de corrente provenientes da difusão da espécie electroactiva no interior do filme e da cinética da sua penetração no filme. Para além disso, essa análise matemática permite mostrar, como fez Savéant [54], que um estudo com ERD não é capaz de distinguir, por si só, a permeabilidade através de membrana e através de poros, uma vez que esta última pode ser tratada, formalmente, como sendo através de membrana, mas com coeficiente de difusão diferente. A diferença entre os dois modelos reside no facto do filme de polielectrólitos bloquear a reacção de transferência electrónica no modelo de poros e não no modelo de membrana. De facto, no modelo de poros, a reacção de transferência electrónica apenas pode ocorrer nos locais não modificados do eléctrodo, contrastando com o modelo de membrana,

onde a reacção pode ocorrer em toda a superfície do eléctrodo, mas com difusão mais lenta relativamente ao eléctrodo limpo.

II. Modelo de multicamadas

Em colaboração com o grupo do Prof. J.A. Manzanares, desenvolveu-se um modelo matemático admitindo um filme estruturado em multicamadas, constituído por camadas alternadas de PSS e PAH, de sinais opostos. O número total de camadas, N , é dado por $N = n_{PSS} + n_{PAH}$ onde n_{PSS} e n_{PAH} representam, respectivamente, o número de camadas de PSS e de PAH. Assim, N será par quando $n_{PSS} = n_{PAH}$ e ímpar quando $n_{PSS} = n_{PAH} + 1$. As camadas são numeradas por um expoente variando de $i = 0$, para o eléctrodo modificado com cisteamina, até $i = N$ para a camada em contacto com a solução. Camadas com valor de i par são carregadas positivamente e com valor de i ímpar são carregadas negativamente. O eléctrodo limpo é designado pelo expoente e . A concentração de grupos carregados toma o mesmo valor $X^i = X$ para as camadas $i = 0, \dots, N-1$. Para estas camadas, a concentração de carga pode ser escrita como $\omega^i X$, onde $\omega^i = (-1)^i$ é a carga de cada grupo carregado. A concentração de grupos carregados na última camada é $X^N = X(1 + \alpha)$, onde α é um factor que descreve o excesso de carga, necessário à construção efectiva do filme. A consideração deste excesso de carga fixa é suportada por estudos anteriores com filmes de PSS+PAH [152, 153], nos quais o valor do potencial de ζ medido oscila entre ± 20 mV. Em cada camada, considera-se uma coordenada de posição x^i , que varia entre $x^i = 0$ na interface com a camada $(i-1)$ e $x^i = d$ na interface com a camada $(i+1)$. Considera-se que a espessura, d , é igual para todas as camadas. De acordo com os resultados experimentais de outros autores [152, 154-158], a carga dos grupos fixos em cada camada (grupos carregados dos polielectrólitos) é compensada por contra-íões. Além disso, como o filme de polielectrólitos está mergulhado numa solução de electrólito de suporte, alguns co-íões (íões móveis com a carga do mesmo sinal da carga dos grupos fixos) podem também estar presentes. Assim, considera-se que a condição de electroneutralidade

$$\omega^i X^i + \sum_k z_k c_k^i = 0 \quad (3.12)$$

é válida em todo o sistema. Na Equação 3.12, c_k^i representa a concentração do ião k em qualquer posição x^i da camada i .

É sabido que os filmes de polieletrólitos não são perfeitamente estratificados, mas sim enovelados [14], podendo apresentar defeitos ou poros, que terão influência no processo de difusão. De facto, a estabilidade dos filmes está relacionada com o grau de interpenetração das camadas e de compensação intrínseca. Como simplificação, considerou-se não só a existência de estratificação em resultado do processo de deposição das camadas, como também que as zonas interfaciais entre camadas não têm um papel significativo na permeabilidade dos filmes aos iões.

As condições-fronteira nas interfaces entre camadas são dadas pela condição de equilíbrio electroquímico (de Donnan). Os iões de carga elevada, como são as espécies electroactivas utilizadas neste trabalho, deverão ser fortemente excluídos de regiões com carga fixa do mesmo sinal, introduzindo o conceito de partição electrostática no interior do filme [142].

O filme de polieletrólitos está mergulhado numa solução que contém cinco espécies iónicas. A espécie electroactiva é $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, adicionada à solução na forma de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. O eletrólito de suporte é $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou NaClO_4 . As espécies iónicas são identificadas com os seguintes índices: $k = 1$ para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $k = 2$ para K^+ , $k = 3$ para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $k = 4$ para Ba^{2+} ou Na^+ e $k = 5$ para ClO_4^- . A concentração em solução para as várias espécies é $c_1^s = c_{21}^s$, $c_2^s = 4c_{21}^s + 3c_{23}^s$, $c_3^s = c_{23}^s$, $c_4^s = c_{45}^s$ e $c_5^s = 2c_{45}^s$ ($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) ou $c_5^s = c_{45}^s$ (NaClO_4), onde c_{21}^s , c_{23}^s e c_{45}^s representam, respectivamente, as concentrações de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e de eletrólito de suporte.

A convenção de sinais é tal que as densidades de fluxo e a densidade de corrente são positivas no sentido positivo de x_i , isto é, do eléctrodo para a solução. Devido à presença de eletrólito de suporte, o potencial eléctrico em cada camada é aproximadamente uniforme e a densidade de corrente não altera significativamente as quedas de potencial entre camadas vizinhas. As quedas interfaciais de potencial são definidas como $\Delta_i^{i+1}\phi = \phi^{i+1} - \phi^i$, onde $\phi^{N+1} = \phi^b$ é considerada igual a zero.

Em estado-estacionário, a equação de continuidade para as espécies k requer que a sua densidade de fluxo J_k seja idêntica em todas as camadas i . As densidades de fluxo das espécies electroactivas são $J_1 = -J_3 = -I/FA$ e estão aproximadamente relacionadas com a variação de concentração na camada através da equação de difusão:

$$J_k \approx -D_k \frac{dc_k^i}{dx^i} = -\frac{D_k}{d} [c_k^i(d) - c_k^i(0)] \quad (3.13)$$

As densidades de fluxo dos iões inertes são iguais a zero e as suas concentrações são aproximadamente constantes nas camadas.

A Equação 3.13 mostra que a variação da concentração das espécies $k = 1, 3$ é a mesma em cada camada. Estes iões são contra-iões nas camadas de PAH (carregadas positivamente) e co-iões nas camadas de PSS (carregadas negativamente). A concentração iónica dos dois lados de uma interface PSS/PAH não é a mesma, pelo que as camadas de PAH têm maior permeabilidade para os iões, relativamente à camada de PSS. Nas interfaces PSS/PAH, considera-se que todas as espécies satisfazem a condição de equilíbrio:

$$c_k^i(d)e^{z_k f \phi^i} = c_k^{i+1}(0)e^{z_k f \phi^{i+1}} \quad (3.14)$$

onde $f = F / RT$. O factor $e^{z_k f \phi^i}$ diz respeito à partição electrostática das espécies iónicas k na camada i , cujo potencial em relação à solução é aproximadamente uniforme e dado por ϕ^i .

A permeabilidade da camada i à espécie k pode ser definida como:

$$P_k^i = P_k e^{-z_k f \phi^i} \quad (3.15)$$

onde $P_k = D_k / d$ é a permeabilidade correspondente a uma camada neutra. Assim, numa camada com carga positiva, o potencial eléctrico relativo à solução é positivo e $e^{-z_k f \phi^i} > 1$ para $k = 1, 3$, enquanto para camadas com carga negativa ocorre o oposto. Além disso, uma vez que $z_1 = -4$ e $z_3 = -3$, P_k^i e P_k^{i+1} podem ser bastante diferentes para $k = 1$ e $k = 3$.

Considerando o transporte através de todo o filme, resulta que

$$\begin{aligned} J_k &= -P_k^T (c_k^s - c_k^e) \\ &= -P_k^T \sum_{i=0}^N [c_k^i(d)e^{z_k f \phi^i} - c_k^i(0)e^{z_k f \phi^i}] \\ &= P_k^T J_k \sum_{i=0}^N \frac{1}{P_k^i} \end{aligned} \quad (3.16)$$

e, portanto,

$$\frac{1}{P_k^T} = \sum_{i=0}^N \frac{1}{P_k^i} = \frac{1}{P_k} \sum_{i=0}^N e^{z_k f \phi^i} \quad (3.17)$$

onde $c_k^s = c_k^N(d)e^{z_k f \phi^N}$ e $c_k^e = c_k^0(0)e^{z_k f \phi^0}$ são as concentrações das espécies k em solução e “na superfície”; na verdade, $c_k^0(0)$ é a concentração na superfície e c_k^e é a concentração exterior em equilíbrio com a primeira, quando o potencial da camada de cisteamina é ϕ^0 relativamente à solução.

Na ausência de partição electrostática, a Equação 3.17 simplifica-se, obtendo $(P_1^T)_n = P_1 / (N + 1)$, que é a permeabilidade de um filme neutro. No entanto, esta expressão

mais simples não pode ser usada no sistema em estudo, uma vez que prevê intensidades de corrente limite muito maiores do que as observadas experimentalmente, sendo uma evidência da importância da partição electrostática nestes sistemas.

Os voltamogramas podem ser calculados a partir de

$$E = E_{V/2} + \frac{1}{f} \ln \frac{I}{I_L - I} \quad (\text{sistema reversível}) \quad (3.18)$$

onde

$$I_L = -FAJ_{1,L} = FAP_1^T c_1^s \quad (3.19)$$

é a intensidade de corrente limite, correspondente a $c_1^e = 0$, e

$$E_{V/2} = E^0 + \frac{1}{f} \ln \frac{P_1^T}{P_3^T} \quad (3.20)$$

é o potencial de meia-onda.

A Equação 3.18 pode ser obtida da seguinte forma. O potencial do eléctrodo relativamente à solução é:

$$E = \phi^e - \phi^s = \phi^e - \phi^0 + \phi^0 - \phi^s \quad (3.21)$$

Considerando a reacção que ocorre na superfície do eléctrodo de trabalho:



a queda de potencial através da interface eléctrodo/cisteamina será dada pela equação de Nernst:

$$\phi^e - \phi^0 = E^0 + \frac{1}{f} \ln \frac{c_3^0(0)}{c_1^0(0)} \quad (3.23)$$

de onde resulta

$$E = E^0 + \frac{1}{f} \ln \left[\frac{c_3^0(0)}{c_1^0(0)} e^{f\phi^0} \right] = E^0 + \frac{1}{f} \ln \frac{c_3^e}{c_1^e} \quad (3.24)$$

Das Equações 3.16 e 3.19, as concentrações serão dadas por $c_3^e = I / FAP_3^T$ e $c_1^e = c_1^s (1 - I / I_L) = (I_L - I) / FAP_1^T$, considerando $c_3^s \approx 0$. Por substituição na Equação 3.24, obtém-se, então, a Equação 3.18.

É importante referir, no entanto, que a utilização da Equação 3.18 requer a avaliação das permeabilidades do filme P_1^T e P_3^T a partir da Equação 3.17. Estas permeabilidades não são constantes. Dependem da composição da solução, da composição do filme e da intensidade de corrente. Os voltamogramas calculados são obtidos impondo um valor para a

intensidade de corrente, I , muito pequeno quando comparado com I_l . O potencial ϕ^i pode ser calculado como a soma das quedas interfaciais de potencial

$$\phi^i = -\sum_{j=i}^N \Delta_j^{j+1} \phi = -\sum_{j=i}^N (\phi^{j+1} - \phi^j) \quad (3.25)$$

em que cada queda de potencial na interface é determinada através da Equação 3.14 e da condição de electroneutralidade local, Equação 3.12, aplicada às posições $x^j = 0$ e d . A solução deste sistema de equações começa na solução, onde as concentrações iónicas são conhecidas. A queda interfacial externa de potencial $\Delta_N^{N+1} \phi = -\phi^N$ é obtida através da resolução da equação

$$(-1)^{N+1} (1 + \alpha) X = \sum_{k=1}^5 z_k c_k^N(d) = \sum_{k=1}^5 z_k c_k^b e^{-z_k f \phi^N} \quad (3.26)$$

que é obtida das Equações 3.12 e 3.14 para $i = N$ e $x^N = d$. As concentrações a $x^N = 0$ são então obtidas a partir da Equação 3.13 e o procedimento continua de $i = N - 1$ a $i = 0$, até se atingir a posição $x^0(0)$. Este procedimento permite avaliar os potenciais ϕ^i ($i = 0, 1, \dots, N$), as permeabilidades P_1^T e P_3^T e, conseqüentemente, calcular os voltamogramas. A intensidade de corrente é então aumentada lentamente até se atingir o valor da intensidade de corrente limite.

II.1. Aplicação do modelo ao sistema em estudo

Os parâmetros considerados são a permeabilidade $P_k = D_k / d$, que se considera igual para as duas formas da espécie electroactiva, a concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$ em solução, c_{23}^s , e o excesso de carga relativo da última camada, α . A permeabilidade foi escolhida de acordo com os valores da intensidade de corrente limite e do potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, obtidos experimentalmente, correspondendo a valores realistas do coeficiente de difusão e da espessura de cada camada [142].

Quando não há transporte de espécies electroactivas, a concentração de todas as espécies iónicas é constante em cada camada do filme, esperando-se que os iões multivalentes sejam fortemente excluídos de regiões com carga fixa do mesmo sinal. Isto é confirmado na Figura 3.12, que mostra os perfis de concentração, calculados a partir das Equações 3.12 e 3.14, para todas as espécies iónicas, para $N = 5$, $c_{45}^s = 0,17X$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$ e $\alpha = 0$. A partição electrostática provoca um aumento significativo da concentração dos iões

multivalentes nas camadas onde são contra-íões (PAH). Observa-se que as concentrações de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ são sempre inferiores às dos íões do electrólito de suporte, pelo que se pode considerar que o transporte dos primeiros ocorrerá, fundamentalmente, por difusão.

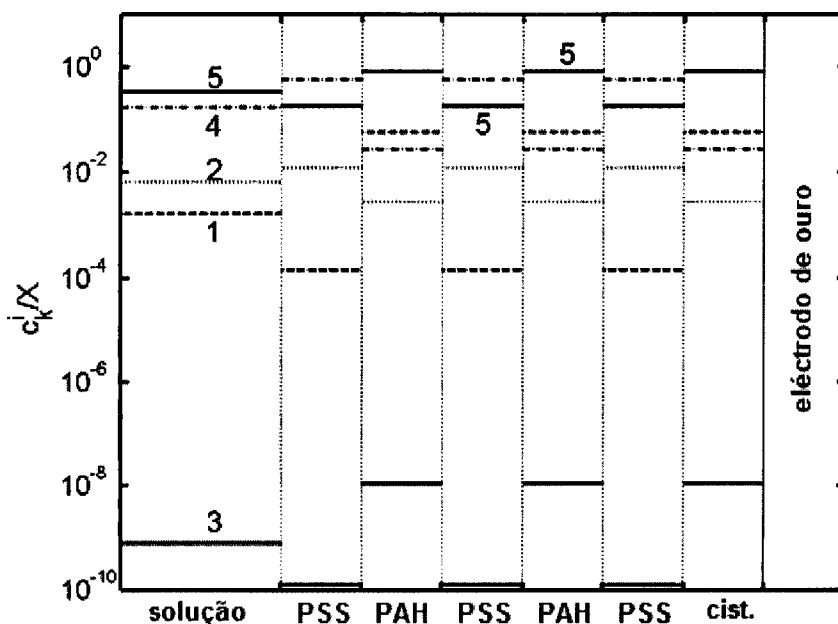


Figura 3.12: Perfis de concentração das espécies iónicas em equilíbrio num filme com 5 camadas ($N = 5$) para $c_{45}^s / X = 0,17$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$ e $\alpha = 0$: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (linha tracejada, $k = 1$), K^+ (linha pontilhada, $k = 2$), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (linha contínua, $k = 3$), Ba^{2+} (linha com traço e ponto, $k = 4$) e ClO_4^- (linha contínua, $k = 5$).

Quando se aplica um potencial entre os eléctrodos de ouro e de referência, algumas das interfaces PSS/PAH são polarizadas no sentido de favorecer a mobilidade dos íões, mas outras são polarizadas no sentido inverso, limitando a intensidade de corrente. Uma vez que os fluxos iónicos são contínuos ao longo do filme, as camadas de PSS terão uma forte influência na intensidade de corrente. No cálculo dos voltamogramas para filmes com $5 < N < 10$, apresentados na Figura 3.13, usaram-se os parâmetros $c_{45}^s / X = 0,17$, $c_{45}^s = 100c_{21}^s$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$, $\alpha = 0$ e $P_1 = P_3 = 0,1 \text{ cm s}^{-1}$, obtendo-se a forma sigmoidal clássica.

A adição de uma camada de PAH ao filme não tem efeito significativo na intensidade de corrente. O potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, é cerca de 0,27 V e não é alterado pelo aumento do número de camadas. Esta constância no valor de $E_{1/2}$ está relacionada com a constância da razão das permeabilidades P_1^T / P_3^T (Equação 3.20).

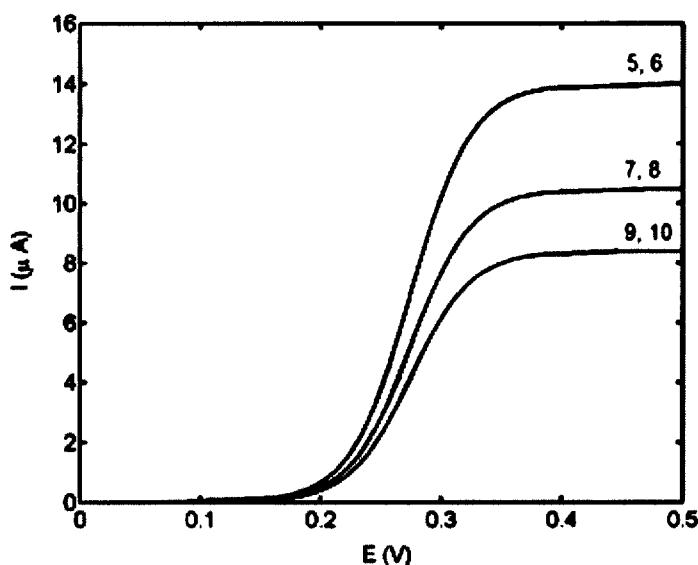


Figura 3.13: Voltamogramas calculados para o número de camadas N indicado junto dos gráficos. Os parâmetros utilizados no cálculo foram os seguintes: $c_{45}^s / X = 0,17$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$, $\alpha = 0$ e $P_1 = P_3 = 0,1 \text{ cm s}^{-1}$.

Os perfis de concentração no interior do filme com $N = 5$, para uma intensidade de corrente $I = 14,45 \mu\text{A}$ (próxima do valor limite $I_l = 14,48 \mu\text{A}$), são apresentados na Figura 3.14, com as correspondentes quedas de potencial coligidas na Tabela 3.3.

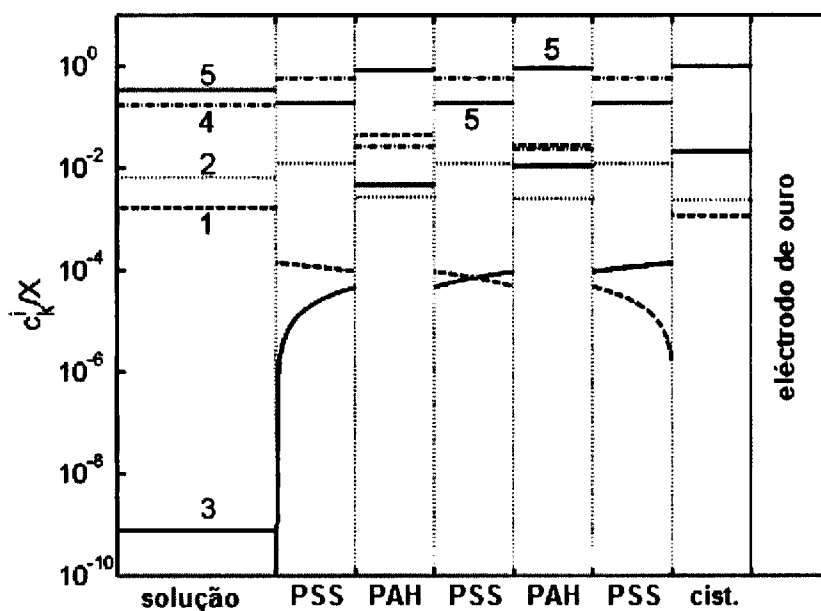


Figura 3.14: Perfis de concentração das espécies iónicas em equilíbrio num filme com 5 camadas ($N = 5$) para $c_{45}^s / X = 0,17$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$, $\alpha = 0$ e $P_1 = P_3 = 0,1 \text{ cm s}^{-1}$, correspondentes a uma intensidade de corrente $I = 14,45 \mu\text{A}$ (próxima do valor limite $I_l = 14,48 \mu\text{A}$): $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (linha tracejada, $k = 1$), K^+ (linha pontilhada, $k = 2$), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (linha contínua, $k = 3$), Ba^{2+} (linha com traço e ponto, $k = 4$) e ClO_4^- (linha contínua, $k = 5$).

Tabela 3.3: Quedas interfaciais de potencial $f\Delta_i^{i+1}\phi$ num filme com 5 camadas para $c_{45}^s / X = 0,17$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$, $\alpha = 0$, $P_1 = P_3 = 0,1 \text{ cm s}^{-1}$ e intensidades de corrente próximas de $I_L / 2$ e de $I_L = 14,48 \text{ } \mu\text{A}$.

Queda de potencial	$I / I_L = 0,4989$	$I / I_L = 0,9978$
$f\Delta_e^{cist} \phi = f\Delta_e^0 \phi$	-10,40	-14,92
$f\Delta_{cist}^{PSS1} \phi = f\Delta_0^1 \phi$	-1,57	-1,67
$f\Delta_{PSS1}^{PAH1} \phi = f\Delta_1^2 \phi$	1,54	1,59
$f\Delta_{PAH1}^{PSS2} \phi = f\Delta_2^3 \phi$	-1,54	-1,59
$f\Delta_{PSS2}^{PAH2} \phi = f\Delta_3^4 \phi$	1,52	1,54
$f\Delta_{PAH2}^{PSS3} \phi = f\Delta_4^5 \phi$	-1,52	-1,54
$f\Delta_{PSS3}^{solução} \phi = f\Delta_5^s \phi$	0,62	0,62
total, $fE = -f\Delta_c^s \phi$	11,35	15,97

Da comparação das Figuras 3.12 e 3.14, observa-se que as concentrações das espécies inertes mantêm-se constantes, mas as das espécies electroactivas variam agora linearmente com a posição em cada camada (atenda-se à escala logarítmica).

Quando se comparam os voltamogramas calculados com os correspondentes obtidos experimentalmente (Figura 3.13 e Figura 3.4 (b), respectivamente), verifica-se que, embora os primeiros apresentem tendências qualitativas semelhantes, pois globalmente a intensidade de corrente limite diminui com o aumento do número de camadas, não reflectem a característica particular obtida experimentalmente, em que a intensidade de corrente limite para um filme com número par de camadas é superior à obtida com um filme com menos uma camada (portanto, com N ímpar).

Como já foi referido, o excesso de carga superficial para as camadas de PSS/PAH mantêm-se constante ao longo da deposição das camadas, sendo mesmo necessária à efectiva construção do filme [152, 153]. Considerando esse excesso de carga distribuído homogeneamente na última camada, é possível explicar a referida variação não monótona da intensidade de corrente limite.

Um filme com um número ímpar de camadas tem uma carga negativa $\omega^N X^N = -X(1 + \alpha)$ na última camada. Quando uma camada com carga positiva é depositada sobre uma outra negativa, a carga na camada negativa passa a ser $-X$. É por causa desta

compensação do excesso de carga negativa pela última camada positiva que se observa uma intensidade de corrente limite maior para um filme com um número de camadas N par do que com um filme com $N - 1$ camadas. Isto é demonstrado na Figura 3.15, onde os voltamogramas foram calculados usando um excesso de carga na última camada $\alpha = 0,33$. A variação não monótona da intensidade de corrente limite com o número de camadas, observada experimentalmente, é reproduzida pelos cálculos.

Para $N = 7$, a permeabilidade de um filme neutro a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ seria $(P_1^T)_n = P_1/8 \approx 0,012 \text{ cm s}^{-1}$. A permeabilidade experimental é da ordem de $10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ [142], evidenciando a importância da partição electrostática no interior do filme. Como as camadas de PSS têm carga negativa, a permeabilidade será $P_1^T \ll (P_1^T)_n$. Se a concentração de carga fixa for reduzida e considerando permeabilidades menores, é possível obter voltamogramas com a mesma ordem de grandeza dos apresentados na Figura 3.4 (b). No entanto, a variação não monótona da intensidade de corrente limite com o número de camadas só é obtida considerando a existência de partição electrostática.

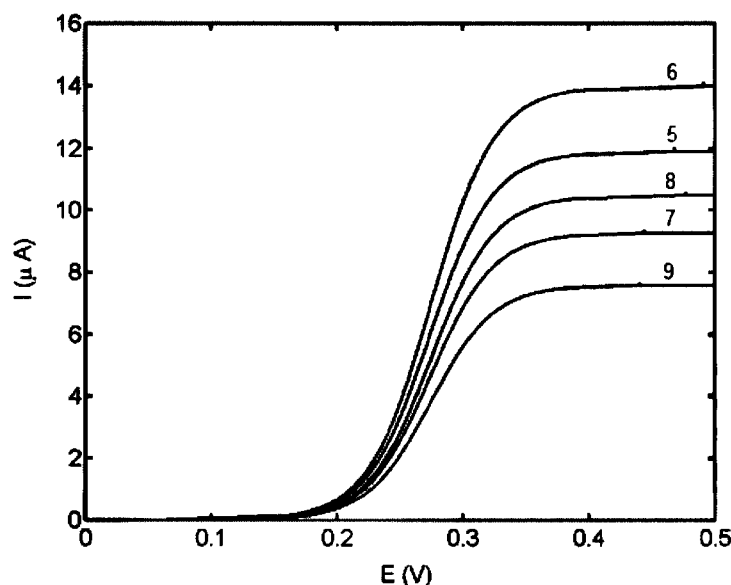


Figura 3.15: Voltamogramas calculados para o número de camadas N indicado junto dos gráficos e para um excesso de carga na última camada $\alpha = 0,33$. Os restantes parâmetros utilizados são iguais aos indicados na Figura 3.13.

A avaliação da permeabilidade dos filmes na presença de NaClO_4 como electrólito de suporte mostrou que a intensidade de corrente limite varia monotonamente com o número de camadas (ver Figura 3.4 (a)), contrastando com o que acontecia no caso da utilização de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ como electrólito de suporte. Observa-se também que os voltamogramas obtidos na

presença de NaClO_4 apresentam um desvio à forma sigmoideal, uma vez que na zona onde classicamente se obtém um patamar na intensidade de corrente, característico de um processo controlado por transporte de massa, obtém-se agora um aumento na intensidade de corrente. Este aumento pode dever-se à contribuição de condução electrónica por *electron-hopping* ou à presença de migração. No entanto, estes fenómenos não foram considerados no modelo em causa, sendo discutidos mais tarde.

Na presença de NaClO_4 , a adição de uma camada de PAH provoca uma diminuição acentuada na intensidade de corrente, o que não era esperado, uma vez que as espécies electroactivas são contra-íões nestas camadas, possibilitando maiores permeabilidades das camadas a essas espécies. Para justificar a diminuição acentuada da intensidade de corrente, poder-se-á considerar um aumento da espessura das camadas de PAH. De facto, este electrólito de suporte poderá promover o inchamento das camadas, provocando o aumento da espessura das mesmas, originando menores permeabilidades e conseqüentemente menores intensidades de corrente, como se observa na Figura 3.16.

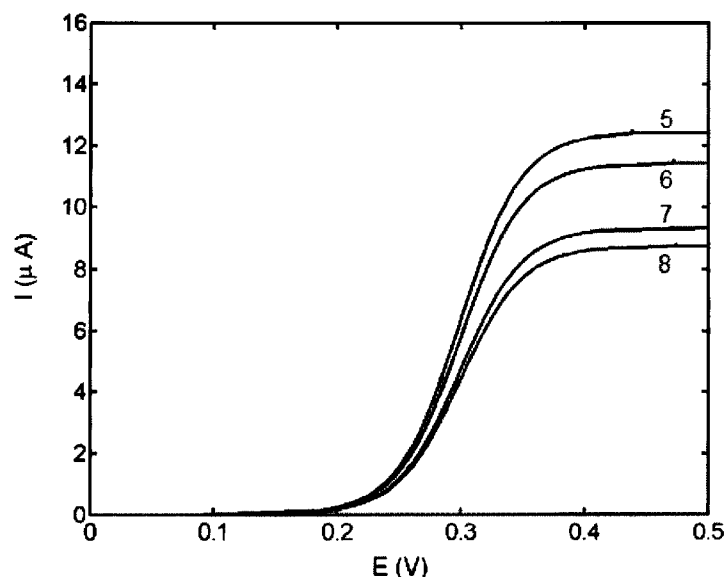


Figura 3.16: Voltamogramas calculados para o número de camadas N indicado junto dos gráficos. Os parâmetros utilizados no cálculo foram os seguintes: $c_{45}^s / X = 2,5$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$, $\alpha = 0$ e $P_1 = P_3 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

A Figura 3.16 mostra os voltamogramas calculados para $c_{45}^s / X = 2,5$, $c_{23}^s = 4,5 \times 10^{-7} c_{21}^s$, $\alpha = 0$ e $P_1 = P_3 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, que apresentam qualitativamente a mesma tendência dos voltamogramas experimentais (Figura 3.4 (a)). A intensidade de corrente diminui monotonamente com o aumento do número de camadas do filme, originada

pelas relativamente baixas permeabilidades das camadas. É importante referir que a permeabilidade de cada camada sem considerar partição electrostática, $P_1 = P_3 = 1,2 \times 10^{-3}$ cm s⁻¹, origina uma permeabilidade total do filme $(P_1^T)_n = P_1/8 = 1,5 \times 10^{-4}$ cm s⁻¹, que é da mesma ordem de grandeza da prevista experimentalmente [142]. Além disso, os valores obtidos experimentalmente para a intensidade de corrente podem ser reproduzidos usando simplesmente maiores valores para a razão c_{45}^b / X (comparados com os usados para o cálculo dos voltamogramas apresentados nas Figuras 3.13 e 3.15). Estes dois aspectos permitem considerar que a partição electrostática tem uma influência significativamente menor neste caso da utilização de NaClO₄ como electrólito de suporte.

Todavia, a diminuição da intensidade de corrente observada experimentalmente, causada pela deposição da camada de PAH, é muito maior do que a prevista pelo modelo. Assim, haverá outros efeitos, também dependentes do electrólito de suporte, que poderão estar relacionados com variações de estrutura, nomeadamente de porosidade dos filmes, e do coeficiente de difusão com o número de camadas. Estes efeitos não foram considerados neste modelo, uma vez que o objectivo era apenas uma avaliação qualitativa. No entanto, serão explorados na próxima secção deste capítulo – estrutura – e no capítulo seguinte – electrólito de suporte.

III. Modelo dos caminhos preferenciais

Se na avaliação do mecanismo de transporte da espécie electroactiva no filme, as experiências isoladas de Voltametria Linear com ERD não permitem distinguir a difusão por poros da difusão por membrana, é necessário utilizar técnicas auxiliares ou técnicas mais poderosas para as diferenciar. Assim, recorreu-se à Espectroscopia de Impedância Electroquímica, EIE, que oferece vantagens relativamente à VL e VC, uma vez que os efeitos da resistência da solução, carga da dupla camada eléctrica e intensidades de corrente causadas por difusão ou outros processos poderão ser separados mais explicitamente [34, 159].

De facto, os espectros de EIE, ilustrados na Figura 3.17, evidenciam mais claramente as variações com o número de camadas, já identificadas na VC (ver Figura 3.2). Aumentando o número de camadas, observa-se um grande aumento no diâmetro do semi-círculo e o desaparecimento da recta de declive unitário, dando aparentemente origem ao início de um segundo semi-círculo.

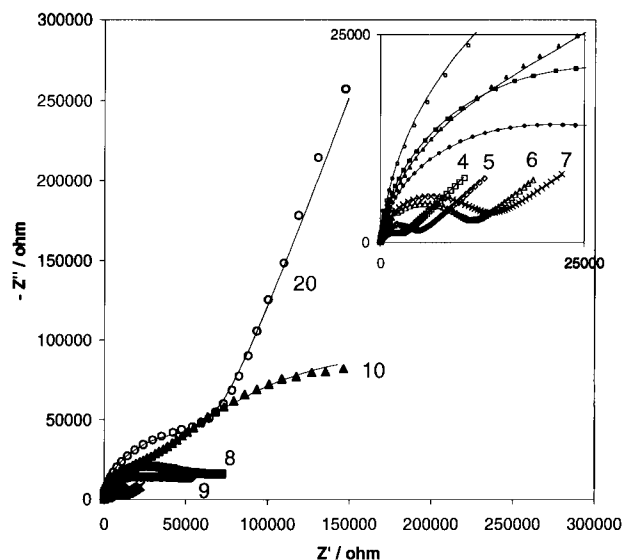


Figura 3.17: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em NaClO_4 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, numa gama de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os números indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, N: valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito na Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados.

A EIE tem sido usada com sucesso no estudo da estrutura de filmes e do transporte de massa através destes, quer em monocamadas [159-161], quer em filmes de polieletrólitos [35, 43, 112, 162] adsorvidos na superfície de um eléctrodo. A relação entre os resultados de EIE e as propriedades dos eléctrodos modificados faz-se com base em modelos interpretativos, que são ajustados aos resultados experimentais. Os modelos são circuitos eléctricos equivalentes, nos quais as propriedades eléctricas das interfaces filme/solução estão representadas. A interface entre um eléctrodo de ouro e uma solução de electrólito de suporte contendo uma espécie electroactiva é frequentemente modelada pelo circuito de Randles [163] – Figura 3.18 (a). Devido à rugosidade da superfície dos eléctrodos e variabilidade da espessura dos filmes adsorvidos [163, 164], obtém-se outro circuito em consequência da substituição da capacidade da dupla camada (C_{dc}) e da impedância de Warburg (W) por elementos de fase constante, Q : $Z = A(j\omega)^{-n}$ – Figura 3.18 (b). Quando $n_1 = 1$, Q_1 transforma-se em C_{dc} ; o afastamento de 1 indica um aumento na rugosidade da superfície. Quando $n_2 = 0,5$, Q_2 transforma-se em W . Este circuito foi usado como modelo de ajuste aos resultados experimentais, originando as curvas representadas na Figura 3.17, em resultado dos parâmetros reunidos na Tabela 3.4.

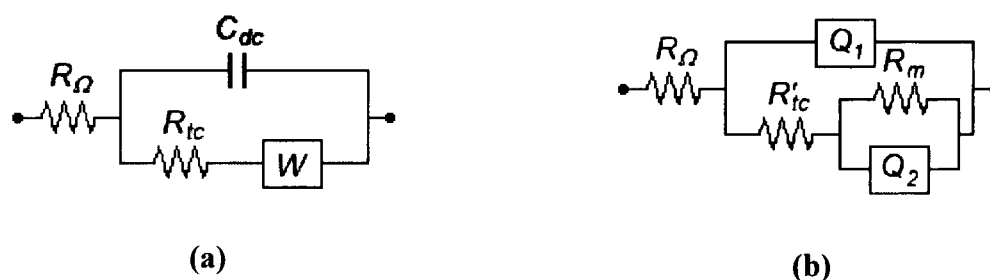


Figura 3.18: Circuitos eléctricos equivalentes: **(a)** circuito de Randles, **(b)** circuito de Randles modificado, usado no ajuste aos resultados experimentais. R_Ω – resistência da solução, C_{dc} – capacidade da dupla camada, R_{tc} – resistência de transferência de carga, W – impedância de Warburg, Q_1 – elemento de fase constante equivalente a C_{dc} quando $n = 1$, R'_{tc} – resistência de transferência de carga aparente ou associação de R_{tc} com a resistência de transporte (ver texto), Q_2 – elemento de fase constante equivalente a W quando $n = 0,5$, R_m – resistência devida a queda óhmica ao longo do filme.

A análise destes valores indica que Q_1 corresponde à capacidade da dupla camada, C_{dc} , pois os valores de n são próximos de 1. A contribuição de R_m aparece para filmes com $8 \leq N \leq 10$, correspondendo ao desaparecimento da recta de declive unitário, substituída por um prenúncio de segundo semi-círculo, o que sugere uma alteração da geometria de difusão de linear semi-infinita para difusão convergente [165, 166]. O valor da resistência de transferência de carga, R'_{tc} , aumenta com o número de camadas. O aumento de R'_{tc} pode ser devido à diminuição da área activa do eléctrodo, o que a acontecer fará com que R'_{tc} corresponda a uma resistência de transferência de carga aparente: $R'_{tc} = R_{tc} / (1 - \theta)$, onde θ é o grau de cobertura do eléctrodo [165-169]. Todavia, não poderá ser excluída a hipótese do aumento de R'_{tc} ser também devido à presença de uma resistência de transporte no filme, associada em série com a resistência de transferência de carga [170].

A resistência de transporte no filme pode estar associada à existência de canais e cavidades por onde ocorra o transporte de massa [76, 166]. Com o aumento do número de camadas, a estrutura do filme torna-se mais compacta, dificultando o transporte da espécie electroactiva. Alternativamente, o transporte no filme pode ocorrer por um mecanismo de difusão por membrana, estando a resistência de transporte no filme associada à espessura da membrana (filme).

Desta análise, não é possível distinguir os dois mecanismos, que não são necessariamente independentes. Além disso, embora os ajustes sejam graficamente bons, os valores obtidos para n_2 variam com N e sobretudo desviam-se significativamente de 0,5. Isto pode significar uma alteração no processo de transporte de massa, deixando de ser controlado por difusão linear semi-infinita.

Tabela 3.4: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.18 (b), ajustado aos resultados de EIE obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2} com diferentes números de camadas, *N*, representados na Figura 3.17. Os valores pares de *N* representam os filmes cuja camada terminal é PAH e os valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS.

<i>N</i>	<i>R</i> _Ω	<i>Q</i> ₁	<i>R</i> ' _{ic}	<i>Q</i> ₂	<i>R</i> _m		
	/ Ω	<i>Y</i> ₀ / Ω.s ^{<i>n</i>}	<i>n</i> ₁ / Ω	<i>Y</i> ₀ / Ω.s ^{<i>n</i>}	<i>n</i> ₂ / Ω		
4	44,9 ± 0,9	(12,9 ± 0,5) × 10 ⁻⁷	0,892 ± 0,004	(2,30 ± 0,04) × 10 ³	(1,118 ± 0,009) × 10 ⁻⁴	0,495 ± 0,005	∞
5	48,7 ± 0,8	(4,4 ± 0,1) × 10 ⁻⁷	0,963 ± 0,003	(4,03 ± 0,04) × 10 ³	(1,065 ± 0,009) × 10 ⁻⁴	0,466 ± 0,006	∞
6	48,4 ± 0,7	(5,15 ± 0,08) × 10 ⁻⁷	0,951 ± 0,002	(9,4 ± 0,1) × 10 ³	(1,02 ± 0,01) × 10 ⁻⁴	0,427 ± 0,009	∞
7	51,3 ± 0,8	(4,85 ± 0,09) × 10 ⁻⁷	0,964 ± 0,002	(10,4 ± 0,2) × 10 ³	(0,83 ± 0,01) × 10 ⁻⁴	0,37 ± 0,01	∞
8	46,1 ± 0,7	(5,07 ± 0,09) × 10 ⁻⁷	0,959 ± 0,002	(32 ± 3) × 10 ³	(0,154 ± 0,009) × 10 ⁻⁴	0,40 ± 0,05	(8 ± 2) × 10 ⁴
9	54,7 ± 0,8	(6,5 ± 0,2) × 10 ⁻⁷	0,948 ± 0,003	(19 ± 2) × 10 ³	(0,165 ± 0,008) × 10 ⁻⁴	0,41 ± 0,04	(7 ± 1) × 10 ⁴
10	46,7 ± 0,8	(6,7 ± 0,1) × 10 ⁻⁷	0,938 ± 0,003	(31 ± 1) × 10 ³	(0,061 ± 0,002) × 10 ⁻⁴	0,60 ± 0,02	(32 ± 3) × 10 ⁴
20	63 ± 1	(5,2 ± 0,1) × 10 ⁻⁷	0,953 ± 0,002	(75 ± 2) × 10 ³	(0,0501 ± 0,0007) × 10 ⁻⁴	0,77 ± 0,01	∞

A avaliação de filmes multicamadas de polieletrólitos por EIE foi retomada, mais tarde, por Barreira *et al.* [32, 41], com a caracterização electroquímica de filmes formados pelo polianião poliestirenosulfonato e por um dos policatiões poli-L-histidina, poli-L-lisina ou poli-L-arginina, discutindo dois modelos: o modelo dos caminhos preferenciais e o modelo de membrana homogénea. O modelo dos caminhos preferenciais apresenta bons ajustes para os três tipos de filmes estudados, enquanto o modelo de membrana homogénea não reflecte tão bem os comportamentos experimentais.

O primeiro modelo considera os filmes não homogéneos quanto ao transporte de espécies electroactivas no seu seio, assumindo a existência de locais – caminhos preferenciais – através dos quais o transporte é favorecido. Esses caminhos surgem como prolongamento das irregularidades do substrato, nomeadamente defeitos da camada de cisteamina, incompatíveis com o modelo de membrana que considera o filme homogéneo desde a primeira camada. As variações de impedância observadas estarão associadas à redução progressiva da área activa do eléctrodo ao longo da preparação dos filmes. O modelo permite obter parâmetros estruturais, tais como o grau de cobertura do eléctrodo e o raio das zonas activas, bem como parâmetros de transporte, como o coeficiente de difusão da espécie electroactiva no filme [32].

Com o objectivo de obter informação sobre a estrutura do filme de polieletrólitos e a relação com a sua permeabilidade à espécie electroactiva, o modelo dos caminhos preferenciais foi testado nos resultados experimentais obtidos neste trabalho e já ilustrados na Figura 3.17.

A área do eléctrodo não está completamente coberta por polieletrólito no início da construção do filme, existindo locais da superfície de ouro acessíveis à sonda, como consequência das irregularidades do substrato e defeitos na camada de cisteamina – Figura 3.19 (a). À medida que o número de camadas aumenta, esses locais podem evoluir para a formação de canais, denominados caminhos preferenciais para o transporte iónico, que se vão reduzindo, quer em número, quer em área, obtendo-se uma estrutura mais compacta. Estes canais desempenham um papel fundamental no transporte através do filme, mesmo quando se encontram completamente cobertos, pois o filme existente sobre eles é mais fino e o fluxo das espécies electroactivas será maior nesses locais – Figura 3.19 (b). A partir de um número elevado de camadas, que depende do tipo de polieletrólito, a estrutura do filme torna-se mais compacta, seguindo um comportamento que se assemelha ao de uma membrana homogénea – Figura 3.19 (c).

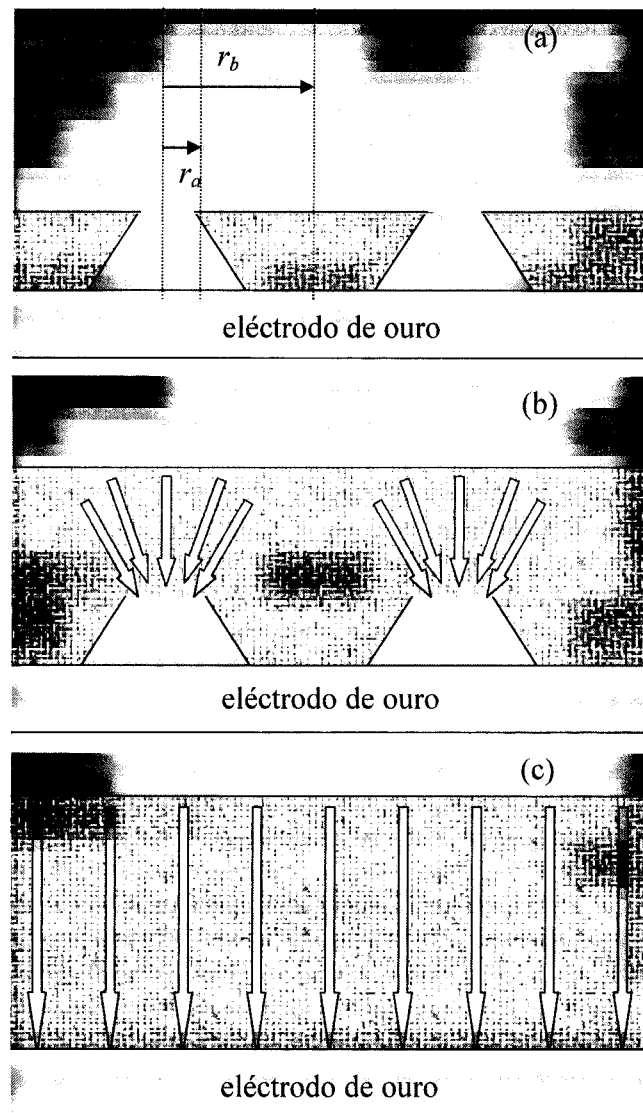


Figura 3.19: Perfis de difusão (em azul) através do filme em três etapas diferentes da construção: **(a)** difusão através de locais não cobertos do eléctrodo, para um número reduzido de camadas, **(b)** difusão através de capilares parcialmente cobertos, para número moderado de camadas, **(c)** comportamento semelhante a membrana homogénea, quando o número de camadas é elevado [42].

O circuito equivalente utilizado para o ajuste dos resultados experimentais, esquematizado na Figura 3.20, é baseado num outro utilizado para tintas e filmes poliméricos, substituindo o termo da impedância de difusão por um termo derivado para o transporte para um conjunto de microeléctrodos existentes num material isolador [41]. Esta impedância de difusão, Z_d , explicada em detalhe na referência 41 e referências aí citadas, tem a forma:

$$Z_d = \sum_k \frac{\sigma_k}{\sqrt{\omega}} \left[1 + \frac{\theta}{(1-\theta)} \left(\frac{[1+(q_k/\omega)^2]^{1/2} + q_k/\omega}{1+(q_k/\omega)^2} \right)^{1/2} + j + \frac{j\theta}{(1-\theta)} \left(\frac{[1+(q_k/\omega)^2]^{1/2} - q_k/\omega}{1+(q_k/\omega)^2} \right)^{1/2} \right] \quad (3.27)$$

onde

$$\sigma_k = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2D_k^f c_k^f}} \quad (3.28)$$

e

$$q_k = \frac{D_k^f}{r_a^2} \begin{cases} \frac{2}{\theta \ln(1 + 0,27/\sqrt{1-\theta})} & 1-\theta > 0,1 \\ 2,78 & 1-\theta \leq 0,1 \end{cases} \quad (3.29)$$

Nas Equações 3.27 a 3.29, k é um índice para as espécies electroactivas ($k = 1$ para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $k = 2$ para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, F é a constante de Faraday, n é o número de electrões envolvidos na reacção ($n = 1$, no caso de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$), A é a área do eléctrodo, j é $\sqrt{-1}$ e ω é a frequência angular.

O grau de cobertura, θ , o raio das áreas circulares activas, r_a , e o raio da área inactiva que rodeia a área activa, r_b , estão relacionados pela seguinte equação:

$$1 - \theta = \frac{r_a^2}{r_b^2} \quad (3.30)$$

Devido à diferente natureza dos canais com o aumento do grau de cobertura, o coeficiente de difusão da espécie k no filme, D_k^f , afasta-se do valor em solução, D_k^s , segundo um factor D_R : $D_k^f = D_R D_k^s$. Como simplificação, considera-se $D_1^s = D_2^s = D^s = 5,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

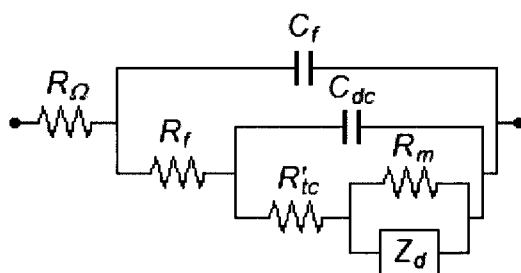


Figura 3.20: Circuito eléctrico equivalente que traduz o modelo dos caminhos preferenciais [41]. R_Ω – resistência da solução, C_f – capacidade do filme, R_f – resistência do filme, C_{dc} – capacidade da dupla camada, R'_{tc} – resistência de transferência de carga aparente, R_m – resistência devida a queda óhmica ao longo do filme, Z_d – impedância de difusão, desenvolvida para um conjunto de microeléctrodos.

O circuito da Figura 3.20 individualiza uma resistência de transporte no filme (note-se que o modelo “convencional” do circuito da Figura 3.18 (b) considera-a englobada em R'_{tc}) e permite sugerir valores de graus de cobertura do eléctrodo, de diâmetro de poros e de coeficientes de difusão no interior do filme. Tal como no modelo “convencional” já testado, introduz-se uma resistência R_m que caracteriza um mecanismo de condução óhmica ao longo do filme, paralelo à difusão.

Quando o número de camadas é elevado e o filme apresenta um comportamento semelhante a uma membrana homogénea, tem de se considerar efeitos de partição para se

obterem bons ajustes do modelo aos resultados experimentais. A concentração da espécie k na superfície do filme é então dada por $c_k^f = K_k c_k^s$, onde c_k^s é a concentração na solução e K_k é o coeficiente de partição. Como simplificação, considerou-se $K_1 = K_2 = K$. A resistência de transferência de carga aparente é então avaliada como $R'_{tc} = R_{tc} / K(1 - \theta)$.

Os valores de impedância obtidos com o modelo dos caminhos preferenciais, calculados usando Matlab[®], apresentam bons ajustes aos resultados experimentais, como documentam os diagramas da Figura 3.21, com a vantagem sobre outros modelos de dar informação sobre propriedades do filme, como o grau de cobertura, raio médio dos poros e coeficiente de difusão. Os valores para os parâmetros de ajuste são apresentados na Tabela 3.5.

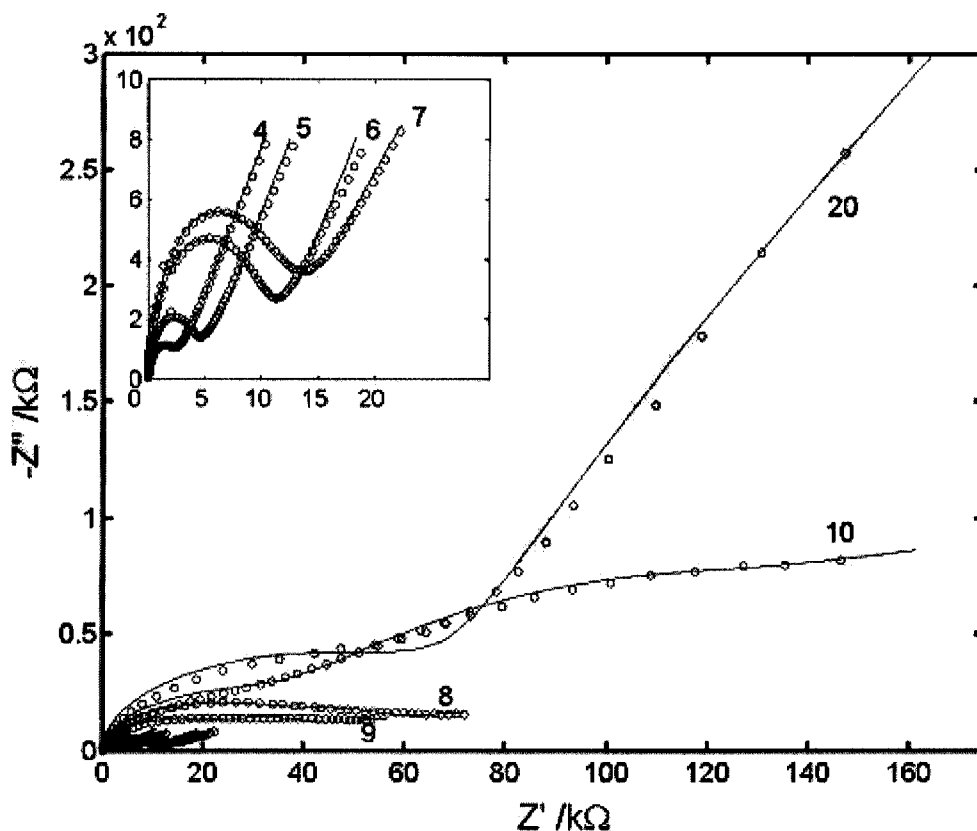


Figura 3.21: Ajuste (linhas) do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, apresentados na Figura 3.17. Os números indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, N: valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS [42].

Para $N \leq 7$, observa-se uma recta com declive aproximadamente unitário para baixas frequências, indicando uma difusão linear. Os diagramas para $N > 7$ apresentam um desvio, indicando uma difusão não linear. Para filmes com $N > 7$, o coeficiente de difusão no filme

torna-se significativamente menor do que em solução. Surge também a resistência R_m , em resultado da estrutura mais compacta dos filmes. Para $N = 10$, a diferença entre os coeficientes de difusão no filme e em solução é muito grande, correspondendo à situação em que os canais se encontram completamente cobertos, com o filme a adoptar um comportamento semelhante a membrana homogénea. Este comportamento é observado para um filme com 20 camadas, comprovado pela eliminação de θ e de r_a em resultado do ajuste. Este último resultado é similar a outros existentes na literatura que consideram um filme espesso de polielectrólitos como uma membrana homogénea [14, 39, 41, 50-53, 55]. Para este filme espesso, com $N = 20$, é necessário considerar a partição da espécie electroquímica, o que é conseguido pela introdução da constante de partição entre o filme e a solução, cujo valor estimado é de $K = 0,45$. K foi sempre considerado igual a 1 para os restantes casos.

Tabela 3.5: Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH)_{N/2}, com N camadas: os valores pares de N representam os filmes cuja camada terminal é PAH e os valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS. A incerteza do valor é dada para um intervalo de confiança de 95 %.

N	$C_f(\mu\text{F})$	$R_f(\text{k}\Omega)$	$C_{dc}(\mu\text{F})$	θ	$r_a(\mu\text{m})$	$R_m(\text{k}\Omega)$	D_R
4	0,25±0,01	2,0±0,2	1,1±0,2	0,15±0,02	10±1	∞	0,70±0,03
5	0,24±0,01	3,8±0,2	1,1±0,2	0,37±0,02	8,0±0,9	∞	0,70±0,03
6	0,29±0,01	8,8±0,3	1,1±0,2	0,55±0,02	7,9±0,9	∞	0,70±0,02
7	0,29±0,01	10,5±0,5	1,1±0,2	0,45±0,01	8,9±0,9	100±10	0,40±0,02
8	0,30±0,01	38,8±0,9	1,1±0,2	0,34±0,01	7,1±0,8	85±3	0,033±0,003
9	0,295±0,009	26,0±0,9	1,1±0,2	0,32±0,01	6,3±0,8	69±3	0,032±0,003
10	0,24±0,01	48,0±0,9	0,7±0,2	0,35±0,01	4,5±0,6	750±80	0,0046±0,0004
20	0,24±0,01	82,0±0,9	1,6±0,4	---	---	∞	0,0046±0,0004

Os valores dos parâmetros de ajuste apresentados na Tabela 3.5 mostram que, para $N \leq 9$, a capacidade do filme, C_f , aumenta globalmente com o número de camadas, reflectindo o aumento da área coberta pelo filme. A capacidade da dupla camada, C_{dc} , é constante e sempre superior a C_f .

A alteração do semi-círculo observado a frequências elevadas com o número de camadas é atribuída ao aumento da resistência do filme, R_f . O aumento da resistência do filme é devido ao aumento da espessura do filme, à diminuição da quantidade de iões no seu interior e à mobilidade iónica, que condicionam a condutividade do filme [51]. A resistência do filme é detectada logo para as primeiras camadas, observando-se um aumento não linear

com N . O grau de cobertura, θ , aumenta com o aumento do número de camadas, acompanhado pela diminuição do raio dos poros, r_a . Estas variações são consistentes com a formação de uma estrutura progressivamente mais compacta à medida que se vão adicionando camadas. Estas tendências são afectadas, no entanto, para $7 \leq N \leq 10$, devido ao desenvolvimento de um novo mecanismo de transporte, por condução óhmica, caracterizado por R_m , que ocorre paralelamente ao transporte por difusão. Este tipo de transporte manifesta-se sobretudo na zona de transição entre um filme com poros e canais e um filme mais compacto e semelhante a uma membrana, esquematizada na Figura 3.19 (b).

Esta transição de um filme heterogéneo para um filme homogéneo com o aumento do número de camadas está de acordo com as observações feitas por Picart *et al.*, em consequência das imagens obtidas por Microscopia de Força Atómica (AFM) [38, 111]. Estes autores mostraram que a deposição de polielectrólitos começa pela formação de ilhas distribuídas pela superfície, que vão crescendo com o aumento do número de camadas. Após um determinado número de camadas, começa a observar-se a coalescência das ilhas e consequentemente a formação de um filme aproximadamente uniforme. Estas observações suportam as considerações feitas no modelo para a interpretação dos resultados electroquímicos com o aumento do número de camadas, já que o crescimento das ilhas observado por AFM é visto electroquimicamente como uma diminuição dos espaços existentes entre as ilhas, que constituem a área activa do eléctrodo.

Capítulo

4. Controlo da permeabilidade de filmes de polielectrólitos

4.1. Alteração da permeabilidade de filmes de polielectrólitos

No capítulo anterior demonstrou-se a possibilidade de preparar filmes com diferentes permeabilidades, construindo-os com diferentes números de camadas. No entanto, a reprodutibilidade deste tipo de filmes só é alcançada com um controlo rigoroso de (quase) todas as condições experimentais, o que torna quase impossível seleccionar, de facto, essa permeabilidade sem contar com um elevado grau de variabilidade. Uma vez que algumas das aplicações deste tipo de sistemas, como em sensores, sistemas de transporte e libertação controlada de fármacos, requerem filmes com permeabilidade controlada, é necessário e de todo conveniente desenvolver metodologias que permitam alterar e controlar a permeabilidade dos filmes após a sua preparação.

Um dos primeiros processos de alteração da permeabilidade dos filmes após a preparação caracteriza-se pela modificação da selectividade de filmes de polielectrólitos para aniões e catiões por variação de pH. Este processo, descrito primeiro por Liu *et al.* [171], baseia-se na alteração da carga dos polielectrólitos por alteração da protonação dos grupos amina e carboxílico causada pela variação de pH do meio. Esta alteração na protonação dos grupos ácidos ou básicos de polielectrólitos em filmes foi também demonstrada por Rmaile e Schlenoff [121]. Utilizando filmes depositados em eléctrodos de ouro, Liu *et al.* demonstraram a alteração da permeabilidade dos filmes através da alteração da intensidade de corrente resultante da reacção das espécies electroactivas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Por exemplo, a pH 3 observou-se a ocorrência da redução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, o que não aconteceu a pH 11, indicando que os filmes eram permeáveis à espécie a pH 3, mas não a pH 11. Utilizando $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, obteve-se o comportamento inverso: o filme não era permeável a esta espécie a pH 3, mas era permeável a pH 11. O processo era reversível, sendo que a pH 7 ocorria uma situação de transição, na qual o filme era parcialmente permeável às duas espécies [171]. Esta alteração da selectividade iónica, que traduz a razão das permeabilidades de duas espécies, é dominada pelas interacções electrostáticas entre o filme e a espécie electroactiva [171, 172]. Assim, é possível obter filmes permeáveis a catiões, mas

impermeáveis a aniões, para valores elevados de pH, acontecendo a situação inversa para valores baixos de pH.

A alteração da permeabilidade de sistemas de polielectrólitos por acção do pH foi também estudada em cápsulas de polielectrólitos. O objectivo era desenvolver sistemas capazes de transportar espécies no seu interior, libertando-as em locais definidos, por possuírem um pH diferente [83]. Estes sistemas podem ter aplicação no transporte e libertação de fármacos em diferentes locais do organismo de acordo com o pH nesses locais. Neste tipo de sistemas, o efeito do pH traduz-se igualmente numa alteração da protonação dos grupos dos polielectrólitos com características ácido-base. Esta alteração da protonação provoca uma alteração na conformação das cadeias de polielectrólitos, causada por diferentes interacções electrostáticas no interior dos sistemas. Consequentemente, obtêm-se cápsulas com uma estrutura mais aberta ou mais fechada, consoante o pH do meio [71, 81, 82].

Outro dos processos utilizados para alterar a permeabilidade dos filmes consiste na formação de ligações covalentes após a preparação dos filmes por automontagem electrostática. Bruening e colaboradores descrevem a utilização deste processo, conhecido como *cross-linking*, através da formação de grupos amida a partir do aquecimento de membranas com filmes de polialilamina – com grupos amina – e poli(ácido acrílico) – com grupos carboxilo [148, 149, 173]. A formação dos grupos amida torna os filmes mais estáveis e mais resistentes a variações de pH (que alterariam a protonação dos grupos com consequências assinaláveis nas suas propriedades). A permeabilidade dos filmes diminui após o *cross-linking* e depende das condições de aquecimento a que o filme é sujeito. O aquecimento a temperaturas superiores a 180 °C conduz à reacção praticamente completa de formação de amidas [148]. No entanto, nesta situação os fluxos são de tal modo reduzidos que as membranas perdem interesse prático. Assim, o aquecimento deve ser efectuado a temperaturas inferiores, sendo que para obter a melhor selectividade para $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, a temperatura ideal é de 115 °C [50]. A formação de grupos amida pode aumentar a selectividade iónica destes filmes, tendo sido descritos aumentos até 4 vezes da selectividade de filmes de polialilamina e poli(ácido acrílico) para $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ [173].

O processo de *cross-linking* revela a influência que a temperatura pode ter nas propriedades dos filmes. Além de promover a formação de ligações covalentes entre grupos do polianião e grupos do policatião (que confere mais estabilidade ao sistema), a temperatura pode também provocar alterações conformacionais em polielectrólitos termo-sensíveis, conduzindo à diminuição da espessura do filme e da rugosidade da superfície do mesmo [174]. Além de alterações estruturais efectuadas directamente sobre as cadeias poliméricas,

pode também modificar globalmente o filme através da alteração provocada pelo seu inchamento, uma vez que afecta o teor de água (ou de solvente utilizado) no interior do filme [175]. A alteração do inchamento do filme terá igualmente consequências ao nível da permeabilidade.

Variações não muito acentuadas de temperatura em torno de uma temperatura não muito superior à temperatura ambiente (até 50 °C) não deveriam alterar significativamente o teor de água no interior dos filmes. Apesar do reconhecimento generalizado deste comportamento, foram descritas alterações na permeabilidade de cápsulas de polielectrólitos com a variação da temperatura, tendo-se observado o aumento da permeabilidade com pequenos aumentos da temperatura (até 50 °C) [72, 176]. Por conseguinte, o efeito atribuído à temperatura não deverá estar associado à alteração do teor de água no filme. Assim, o aumento da permeabilidade com o aumento da temperatura tem sido atribuído a um aumento do coeficiente de difusão das espécies no interior do filme [176]. Este efeito sobre a difusão das espécies pode estar relacionado com um inchamento da cápsula, não relacionado com a alteração do teor de água no filme (que teria efeito contrário), mas sim causado pelo aumento de entropia. O aumento de temperatura favorece a mobilidade térmica dos segmentos poliméricos, aumentando a probabilidade de quebra de ligações entre polielectrólitos [72]. As paredes da cápsula adquirem então uma estrutura mais aberta, facilitando o transporte de espécies para o interior ou o exterior das cápsulas, conforme esquematizado na Figura 4.1.

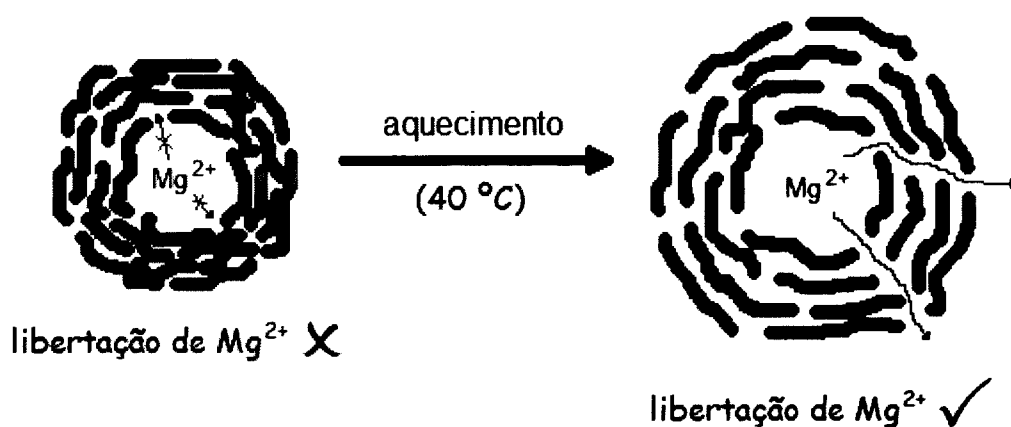


Figura 4.1: Esquema ilustrativo da influência da temperatura na permeabilidade de cápsulas de polielectrólitos.

Tanto o pH como a temperatura podem afectar as propriedades dos filmes promovendo a quebra de ligações iónicas entre o polianião e o policatião. Do mesmo modo, a força iónica poderá ter efeito semelhante, uma vez que a blindagem electrostática e a

compensação extrínseca facilitam a dissociação de pares iónicos formados entre o polianião e o policatião. Desse modo, as cadeias poliméricas terão mais mobilidade [177], podendo mesmo considerar-se um valor de força iónica crítico, além do qual as cadeias poliméricas alcançam uma mobilidade tal que o filme adquire características semelhantes às verificadas numa mudança de estado de sólido para líquido. Esse valor de força iónica é denominado por força iónica de transição vítrea [178], em analogia à temperatura de transição vítrea descrita para polímeros.

A mobilidade das cadeias poliméricas e a blindagem electrostática fazem diminuir a energia das interacções entre os polielectrólitos, de tal modo que o sistema adquire uma conformação menos compacta, conferindo-lhe maior permeabilidade [76].

4.2. Procedimento Experimental

I. Reagentes e Material

Os reagentes cisteamina (Fluka), 6-amino-1-hexanotiol (Dojindo), 11-amino-1-undecanotiol (Dojindo), ácido 3-mercaptopropanóico (Aldrich), poli(4-estirenosulfonato) de sódio PSS (MM=70000, Aldrich), hidrocloreto de poli(alilamina) PAH (MM=15000, Aldrich), $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck), KClO_4 (Merck), $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (Aldrich), $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ (solução a 40 % em massa) (Aldrich), NaNO_3 (Merck), KNO_3 (Merck), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Merck) e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (Aldrich) foram usados sem purificação adicional. Água desionizada (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Millipore) foi usada na preparação de soluções, em todas as experiências e em todos os procedimentos de limpeza.

Eléctrodos de disco de ouro com diâmetro de 2 mm (Radiometer EM-EDI-AuD2) foram usados como substrato para a preparação dos filmes de polielectrólitos destinados a estudos electroquímicos.

II. Modificação da superfície de ouro por filmes automontados

A preparação dos filmes seguiu o procedimento descrito nos capítulos anteriores. Em resumo, o eléctrodo de ouro foi limpo antes da preparação do filme de polielectrólitos, em três etapas: (a) imersão em solução de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogénio 3 %,

numa proporção de 3:1 em volume, (b) polimento mecânico com suspensão de diamante (3 μm , Buehler) num pano de polimento (Buehler), (c) limpeza electroquímica do ouro. Após a limpeza do eléctrodo, procedeu-se à modificação da superfície de ouro, mergulhando o eléctrodo limpo em solução de modificante (cisteamina, 6-amino-1-hexanotiol, 11-amino-1-undecanotiol ou ácido 3-mercaptopropanóico) 3 mM durante 14 a 16 horas, seguindo-se a deposição do filme de polieletrólitos. Esta deposição ocorreu por adsorção electrostática alternada de PSS e PAH, a partir das respectivas soluções aquosas 1 mg mL⁻¹ em solução tampão acetato 0,1 M, pH = 4,5, até se atingir o número de camadas pretendido.

III. Estudos electroquímicos

As experiências electroquímicas foram realizadas numa célula de três eléctrodos: eléctrodo de trabalho de disco de ouro modificado, eléctrodo auxiliar de rede de platina e um eléctrodo de referência de Ag/AgCl/NaCl 3M. Em alguns casos, utilizou-se uma célula termostaticada para realizar experiências a temperatura controlada. A célula foi colocada dentro de uma caixa de Faraday.

As medições de VC foram realizadas entre -0,2 e 0,6 V, usando um potenciostato Autolab PSTAT 10. As medições de Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIE) foram realizadas após as medições de VC, utilizando um analisador de resposta de frequências Solartron 1250 acoplado a um potenciostato Solartron 1287, com uma perturbação sinusoidal com amplitude de 20 mV centrado no potencial de equilíbrio da sonda electroquímica utilizada, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz (10 pontos por década). O estudo de filmes depositados sobre eléctrodos modificados com 6-amino-1-hexanotiol foi efectuado utilizando um analisador de resposta de frequências acoplado a um potenciostato Autolab PGSTAT 20, com uma perturbação sinusoidal com amplitude de 10 mV.

A solução no interior da célula electroquímica era constituída por um electrólito de suporte 0,1 M e uma sonda electroquímica 1 mM. Os electrólitos utilizados foram NaClO₄, KClO₄, Ca(ClO₄)₂, Ba(ClO₄)₂ ou La(ClO₄)₃ quando a sonda electroquímica era [Fe(CN)₆]^{3-/4-} e NaNO₃, KNO₃, Ca(NO₃)₂ ou Ba(NO₃)₂ quando a sonda electroquímica era [Ru(NH₃)₆]³⁺.

Os ensaios electroquímicos foram executados em atmosfera de azoto e após o oxigénio dissolvido nas soluções a ensaiar ter sido removido por acção de uma corrente de azoto durante cerca de 10 minutos.

IV. Medição de espessura por Elipsometria

Filmes de polieletrólitos com 6 camadas, (PSS+PAH)₃, destinados às medições elipsométricas, foram depositados em *slides* de ouro (100 nm Au e 5 nm Cr, Evaporated Metal Films), seguindo o mesmo procedimento descrito para a deposição em eléctrodos de disco de ouro. Após a preparação, foram mergulhados em solução de electrólito (NaNO₃, KNO₃, Ca(NO₃)₂ ou Ba(NO₃)₂) 0,1 M durante uma noite. Foram então removidos da solução de electrólito, lavados com água e secos em corrente de azoto.

As medições elipsométricas foram realizadas com um elipsómetro EP3 Nanofilm, no Instituto de Engenharia Biomédica, INEB, Porto. O comprimento de onda da radiação incidente foi de 532 nm para todos os ensaios realizados. Os valores de espessura dos filmes secos foram determinados em três locais distintos de cada amostra, a partir da média das medições realizadas com três ângulos de incidência: 65°, 70° e 75°. Os parâmetros do substrato (índice de refacção $n = 0,4714$ e coeficiente de extinção $k = 2,261$) foram obtidos após a adsorção de cisteamina, de modo a garantir que quaisquer alterações na reflectividade do substrato causadas pelas ligações Au-S não afectariam as medições. Considerou-se um índice de refacção de 1,6 (e $k = 0$) para todos os filmes, uma vez que estes não eram suficientemente espessos para permitir a sua determinação [35].

4.3. A temperatura

A resposta a alterações de temperatura é um aspecto importante para a aplicação dos filmes de polieletrólitos. Para compreender o efeito da temperatura nas propriedades de transporte dos filmes de polieletrólitos, caracterizou-se electroquimicamente um eléctrodo modificado Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS, a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos por VC estão representados na Figura 4.2. Os correspondentes valores das intensidades de corrente e potenciais de pico estão reunidos na Tabela 4.1.

Observa-se que o aumento da temperatura origina uma diminuição da diferença de potencial entre picos, ΔE_p , e também a redução da diferença entre as intensidades dos picos anódico e catódico. Estas alterações sugerem um aumento da reversibilidade do processo com o aumento da temperatura.

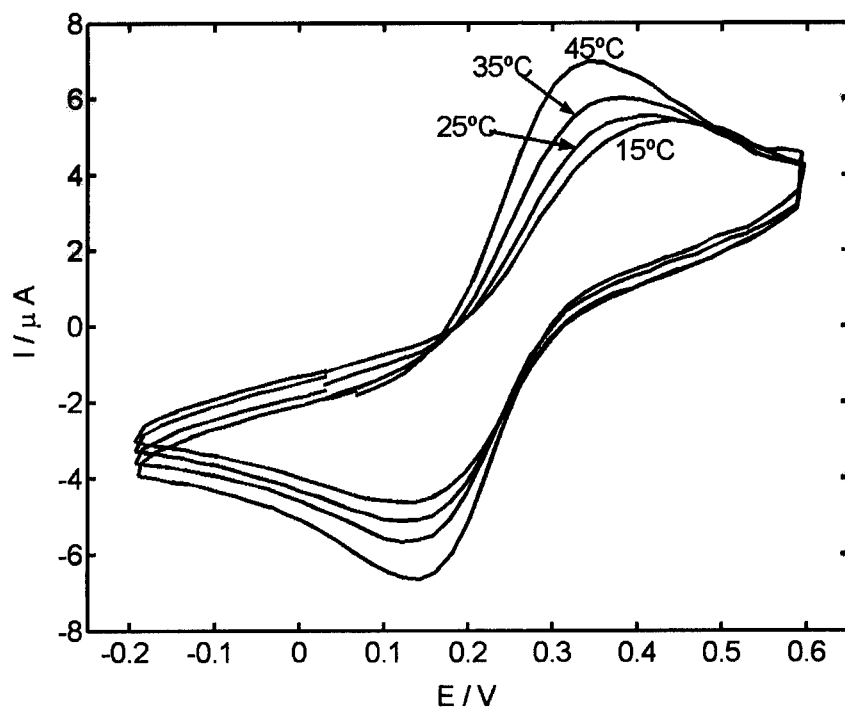


Figura 4.2: Voltamogramas cíclicos obtidos a diferentes temperaturas (indicadas no gráfico), com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em NaClO_4 0,5 M. A velocidade de varrimento é $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. [42]

Tabela 4.1: Valores de intensidades de corrente e potenciais de pico, relativos aos voltamogramas da Figura 4.2, obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS a diferentes temperaturas.

Temperatura / °C	E_{pa} / V	$E_{p/2}$ / V	i_{pa} / μA	E_{pc} / V	i_{pc} / μA	ΔE_p / V	$ i_{pa} / i_{pc} $
15	0,416	0,281	4,52	0,135	-3,67	0,281	1,23
25	0,393	0,273	4,86	0,135	-3,94	0,258	1,23
35	0,364	0,255	5,92	0,136	-4,99	0,228	1,19
45	0,337	0,238	7,31	0,138	-6,28	0,199	1,16

Observando os diagramas de impedância obtidos para um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS em solução a diferentes temperaturas, representados na Figura 4.3, nota-se uma diminuição do diâmetro do semi-círculo com o aumento da temperatura. A baixas frequências observa-se uma tendência linear, que ganha relevo com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura origina também o aumento do declive dessa tendência linear, que se aproxima do valor unitário. O modelo do circuito da Figura 3.18 (b) associa o diâmetro do semi-círculo ao valor de R'_{tc} , resultante da associação da resistência de transferência de carga R_{tc} com uma resistência de transporte ao longo do filme.

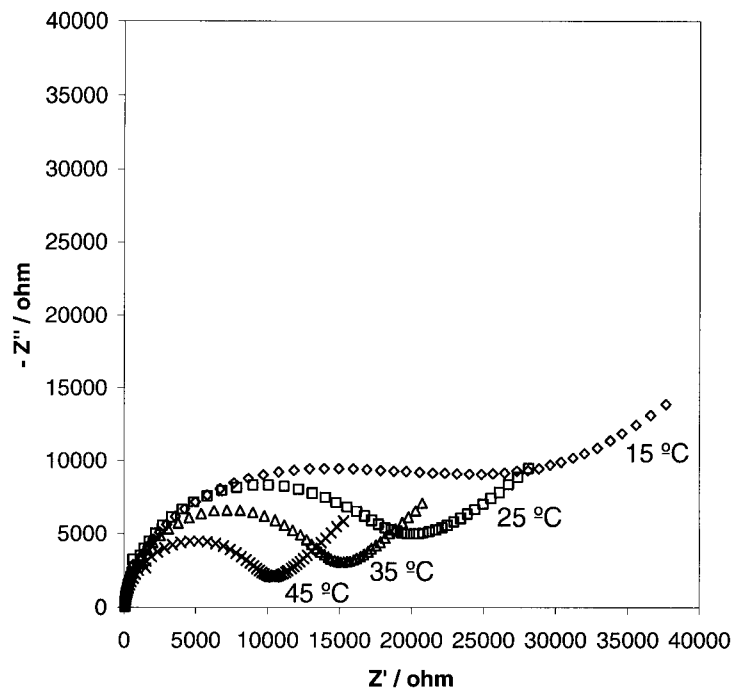


Figura 4.3: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos a diferentes temperaturas (indicadas no gráfico), com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em NaClO_4 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz.

Em ouro limpo, a resistência de transferência de carga depende da temperatura, segundo a expressão [34]:

$$R_{tc} = \frac{RT}{nFI_0} \quad (4.1)$$

em que R é a constante dos gases, T é a temperatura, n é o número de electrões envolvidos no processo, F é a constante de Faraday e I_0 é intensidade de corrente resultante da reacção de transferência de carga. Embora I_0 seja função da temperatura, devido à dependência da velocidade específica da reacção com a temperatura segundo a lei de Arrhenius [33], no intervalo de temperaturas utilizado pode considerar-se aproximadamente constante. Assim, utilizando um eléctrodo de disco de ouro limpo, R_{tc} deve aumentar com a temperatura. Uma vez que o eléctrodo modificado tem comportamento contrário com a temperatura, a variação observada tem de se dever ao filme. No entanto, este modelo derivado do circuito eléctrico de Randles não consegue prever de que modo o filme é afectado pela temperatura, podendo apenas sugerir que a diminuição do diâmetro do semi-círculo se poderia dever a alterações de estrutura que afectariam a resistência de transporte através do filme e/ou a área activa do eléctrodo e, conseqüentemente, a resistência de transferência de carga aparente.

O ajuste do modelo dos caminhos preferenciais aos pontos experimentais, ilustrado na Figura 4.4, mostra que a alteração da temperatura da solução se reflecte numa alteração da difusão através do filme. De facto, a Tabela 4.2, que colige os valores dos parâmetros de ajuste, revela um aumento do coeficiente de difusão no filme e uma diminuição da resistência do filme com o aumento da temperatura, enquanto o grau de cobertura e o raio médio dos poros permanecem constantes.

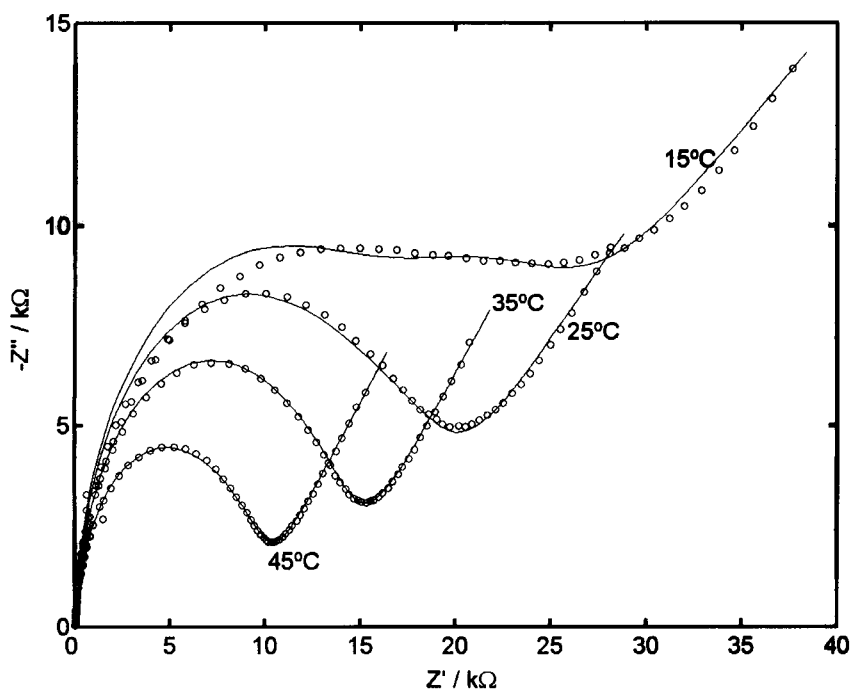


Figura 4.4: Ajuste (linhas) do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos a diferentes temperaturas, com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS, apresentados na Figura 4.3 [42].

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros de ajuste do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos a diferentes temperaturas, com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS. A incerteza do valor é dada para um intervalo de confiança de 95 %.

T (°C)	C_f (μF)	R_f (kΩ)	C_{dc} (μF)	θ	r_a (μm)	R_m (kΩ)	D_R
15	0,40±0,01	17,2±0,1	1,1±0,2	0,43±0,02	8,9±0,8	140±40	0,13±0,01
25	0,40±0,01	15,5±0,1	1,1±0,2	0,45±0,01	8,9±0,7	125±30	0,28±0,02
35	0,40±0,01	12,5±0,1	1,1±0,1	0,45±0,01	8,9±0,8	300±90	0,47±0,01
45	0,46±0,01	8,5±0,1	1,1±0,1	0,45±0,01	8,9±0,8	300±90	0,62±0,01

A estrutura do filme de polielectrólitos resulta da competição entre um efeito de desordem da entropia e um efeito de ordem das interações electrostáticas entre os segmentos

carregados das cadeias poliméricas. Um aumento da temperatura fará aumentar a entropia e poderá promover a dissociação de ligações iónicas estabelecidas entre os segmentos carregados policatião/polianião, favorecendo alterações na conformação das cadeias poliméricas [123]. Consequentemente, o filme adoptará uma estrutura menos compacta. Assim, embora o grau de cobertura e o raio dos poros possam manter-se, em média, inalterados, a difusão de espécies iónicas através do filme será facilitada pelo aumento da temperatura. Esta interpretação é suportada pelo trabalho de Durstock e Rubner [51], no qual variações de condutividade com a alteração da temperatura são atribuídas a variações da mobilidade e concentração de iões no filme.

Os valores do coeficiente de difusão no filme para diferentes temperaturas, obtidos a partir do modelo, parecem seguir a lei de Arrhenius, como se mostra na Figura 4.5.

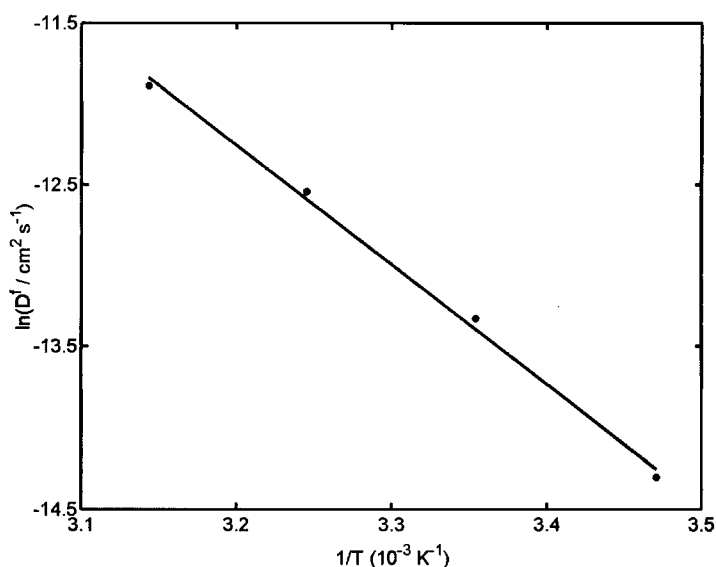


Figura 4.5: Gráfico do logaritmo do coeficiente de difusão no filme em função do inverso da temperatura, relativo aos valores dos parâmetros de ajuste da Tabela 4.2 [42].

A lei de Arrhenius é descrita pela seguinte equação [179]:

$$\ln(D^f) = \ln(D_R D^s) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

em que D_R é a razão entre o coeficiente de difusão no filme D^f e em solução D^s , A é o factor pré-exponencial de Arrhenius e E_a é a energia de activação. Ajustando esta equação aos resultados experimentais, obtém-se $\ln A = 11,39$ e $E_a = 61,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor de energia de activação é semelhante a outros obtidos para a difusão de polímeros [179], suportando a interpretação de que ao aumento de temperatura corresponderá um aumento de entropia que poderá promover a dissociação de pares iónicos formados entre polieletrólitos, originando

uma estrutura menos compacta [72], que favorece a mobilidade de espécies iónicas, justificando a diminuição da resistência do filme.

4.4. O electrólito de suporte

Se é possível conferir ao filme uma estrutura menos consistente, e por isso mais permeável, pela quebra de ligações poli-iónicas, ultrapassando a barreira energética associada através de um aumento de temperatura, uma diminuição dessa barreira energética conseguida pelo aumento da blindagem electrostática provocada pela presença de electrólito no interior do filme – compensação extrínseca – poderá ter efeito semelhante. Sendo assim, é conveniente estudar outras condições experimentais que possam ter influência nessas ligações, nomeadamente a concentração e natureza do electrólito de suporte presente nas experiências electroquímicas.

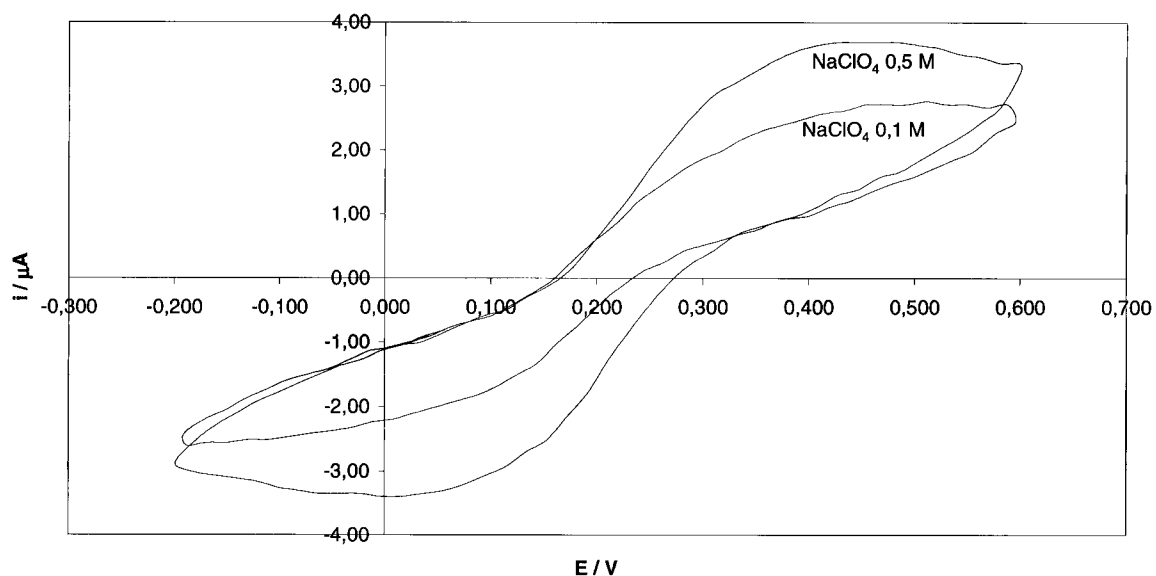
I. Concentração do electrólito de suporte

A Figura 4.6 apresenta resultados obtidos para um eléctrodo modificado Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS mergulhado em soluções com diferentes concentrações de electrólito de suporte. Verifica-se que o aumento da concentração de electrólito de suporte é acompanhado por um aumento da intensidade de corrente (Figura 4.6 (a)), diminuindo a resistência da reacção de eléctrodo do hexacianoferrato (Figura 4.6 (b)), considerando o modelo convencional derivado do circuito de Randles: de $R'_{tc} = 44 \text{ k}\Omega$ com $\text{NaClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M}$ para $R'_{tc} = 16 \text{ k}\Omega$ com $\text{NaClO}_4 \text{ } 0,5 \text{ M}$. Com $\text{NaClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M}$, o semi-círculo domina praticamente todo o diagrama de impedância.

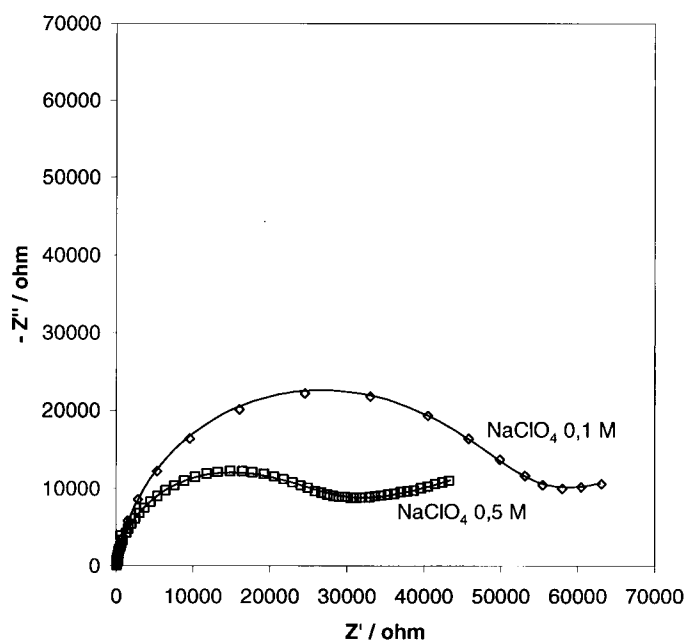
A função do electrólito de suporte é normalmente associada em ensaios electroquímicos à eliminação do transporte de espécies electroactivas por migração.

As experiências realizadas com razões de concentração de electrólito de suporte e sonda electroquímica de 100:1 e 500:1 deveriam ser idênticas, uma vez que o electrólito de suporte é inactivo e as razões de concentração são suficientes para a compensação do efeito de migração [33, 34]. No entanto, tal pode não se observar quando se usa um eléctrodo modificado. As proporções referidas são relativas a solução, que podem não ser as mesmas no interior do filme. Assim, não se pode excluir a possibilidade de transporte da espécie

electroactiva por migração no interior do filme. Esse factor poderá estar associado à resistência de transporte no filme, já referida anteriormente.



(a)



(b)

Figura 4.6: Estudo de um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em NaClO_4 com diferentes concentrações: (a) voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} ; (b) diagramas de EIE, obtidos ao potencial de equilíbrio do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz (as linhas representam o ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados).

O aumento da intensidade de corrente e a diminuição da impedância do processo na presença de maior concentração de electrólito de suporte poderão ser justificados pela entrada de maior quantidade de sonda electroquímica no filme, ou pela alteração do seu processo de transporte no interior do filme. Para que tal aconteça, o electrólito terá que evidenciar pelo menos um de dois efeitos:

(i) o electrólito afecta a sonda electroquímica, havendo blindagem da carga e formação de um complexo intermediário [180, 181], com menor carga, que penetra mais facilmente no interior do filme, pois será menos excluído por efeito de Donnan;

(ii) o electrólito afecta a estrutura do filme, promovendo a destruição de algumas ligações por mecanismo de compensação extrínseca [48, 122, 182], originando um filme menos compacto, tornando-o mais permeável.

A proporção entre a concentração de NaClO_4 e de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ é sempre muito elevada em solução, pelo que o primeiro efeito, a estar presente, não deve ser afectado pela alteração da concentração de NaClO_4 . Assim, a alteração das propriedades de transporte dos filmes é atribuída ao segundo efeito, que traduz a ruptura de pares iónicos formados entre polielectrólitos. De facto, na presença de uma solução de electrólito, é de esperar que alguns iões entrem no filme, regulados pelo equilíbrio de Donnan [142]. Pode também estar presente um efeito de blindagem da carga dos polielectrólitos, diminuindo a atracção entre os segmentos carregados de polielectrólitos diferentes (com carga oposta) e a repulsão entre segmentos carregados da mesma cadeia de polielectrólito (com a mesma carga), semelhante ao que se verifica durante a preparação dos filmes de polielectrólitos [113-117]. No entanto, na preparação dos filmes, o efeito da blindagem de carga é oposto. Após a preparação, a blindagem de carga promoverá a ruptura de pares poli-iónicos, tornando os filmes mais permeáveis. Durante a preparação, a blindagem de carga faz com que a quantidade de polielectrólito necessária para compensar e inverter o sinal da carga da superfície do substrato seja maior, originando filmes mais espessos que conseqüentemente diminuem a velocidade de transporte da espécie electroactiva da solução até à superfície do ouro. Este efeito é observado nos resultados representados na Figura 4.7, relativos a filmes preparados a partir de soluções de polielectrólitos com diferente força iónica. O transporte de hexacianoferrato através do filme preparado a partir de soluções de polielectrólitos com NaClO_4 1 M será mais lento do que no caso do filme preparado a partir de soluções sem NaClO_4 , devido à maior quantidade de polielectrólitos depositada por ciclo de deposição no primeiro caso, que torna o filme mais espesso.

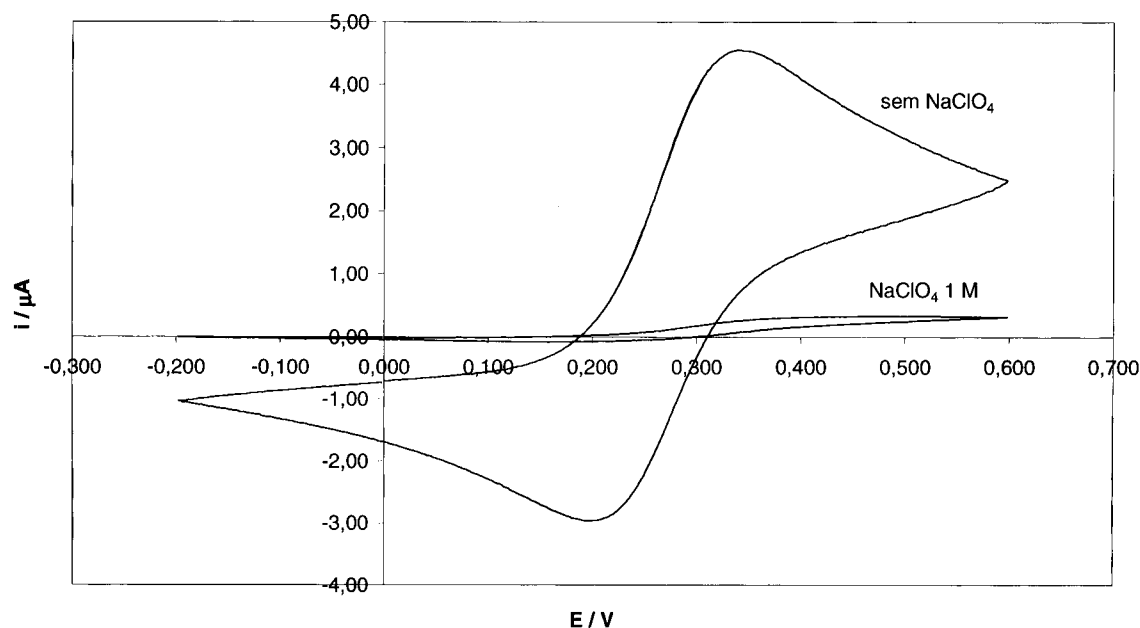


Figura 4.7: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} , na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM em $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ $0,1 \text{ M}$, com eléctrodos modificados do tipo $\text{Au}+\text{cisteamina}+(\text{PSS}+\text{PAH})_4$ preparados sem NaClO_4 ou com NaClO_4 1 M nas soluções de polieletrólitos.

Utilizando outra espécie electroactiva, obtém-se um comportamento equivalente: na presença de electrólito de suporte com diferentes concentrações, a resistência ao transporte da espécie electroactiva é tanto menor quanto maior for a concentração de electrólito de suporte na solução. A Figura 4.8 ilustra esta equivalência no estudo de um eléctrodo $\text{Au}+\text{cisteamina}+(\text{PSS}+\text{PAH})_3$ na presença de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ em $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ com diferentes concentrações. Neste caso, o filme estudado tem menos uma camada de modo a manter a interacção electrostática repulsiva entre a camada exterior do filme e a espécie electroactiva.

Analisando os valores de R'_{tc} obtidos do ajuste do modelo derivado de Randles (Figura 3.18 (b)) com a concentração de electrólito de suporte, verifica-se um relação linear do inverso de R'_{tc} com essa concentração, demonstrada na Figura 4.9. Esta relação, semelhante à existente entre a condutividade e a concentração iónica de uma solução, parece indicar que o valor de R'_{tc} engloba, de facto, uma componente de transporte no filme – relacionada com a sua condutividade – para além do valor da resistência de transferência de carga à superfície do eléctrodo, como se tinha considerado anteriormente.

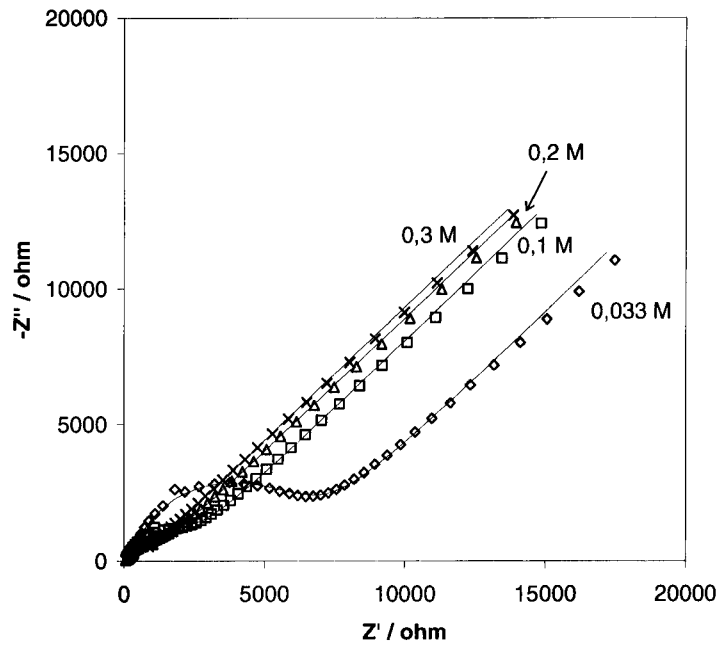


Figura 4.8: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃ na presença de [Ru(NH₃)₆]³⁺ 1 mM em Ba(NO₃)₂ *c* M, ao potencial de equilíbrio da espécie electroactiva (*E* = -160 mV), num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os valores de *c* estão indicados no gráfico. As linhas representam o ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados.

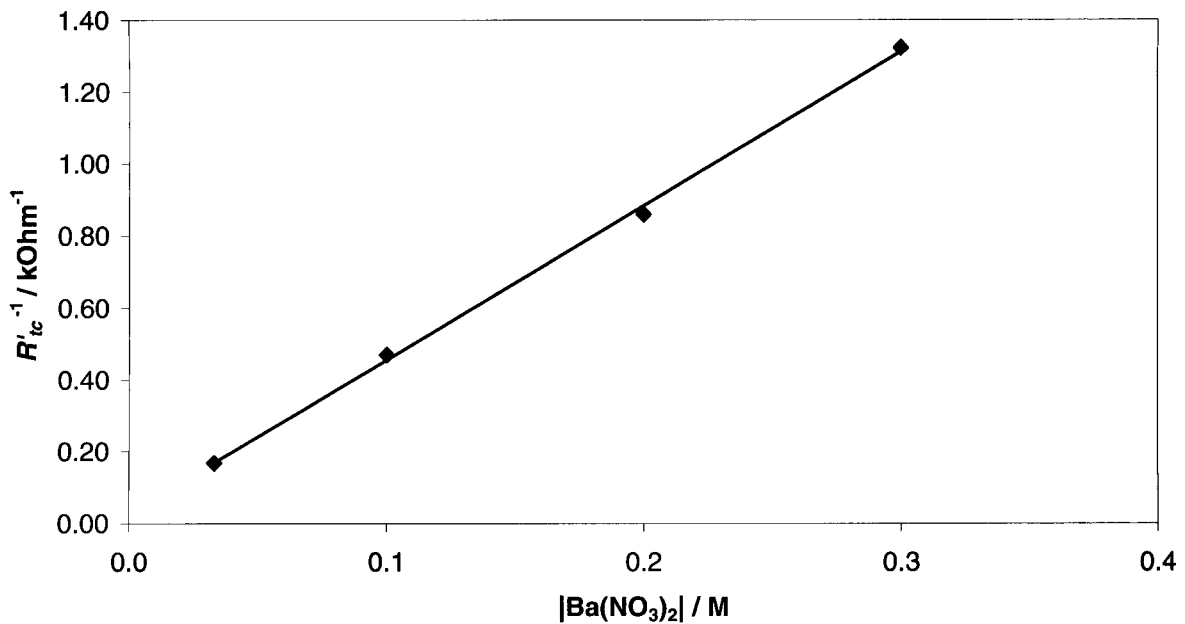


Figura 4.9: Relação entre a concentração de electrólito de suporte e o inverso de R'_{tc} , obtida por ajuste do modelo derivado de Randles aos resultados experimentais apresentados na Figura 4.8.

II. Natureza do electrólito de suporte

Caso o electrólito de suporte usado nas experiências de electroquímica tivesse apenas a função de anular o transporte por migração da espécie electroactiva, a utilização de diferentes electrólitos (todos inactivos no intervalo de potencial usado) não deveria afectar a resposta electroquímica. No entanto, a função do electrólito não será apenas essa, como foi discutido no ponto anterior. Recorde-se, aliás, os resultados apresentados no capítulo anterior, que mostravam diferenças entre os resultados obtidos na presença de NaClO_4 ou de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, observando-se maior permeabilidade do filme no último caso. Realizaram-se, então, experiências na presença de diferentes electrólitos de suporte, para tentar compreender melhor o papel do electrólito de suporte no transporte da espécie electroactiva através do filme. Utilizaram-se também electrólitos com catiões divalentes e trivalentes, oferecendo a possibilidade de distinguir as dependências da carga e da natureza do catião.

A Figura 4.10 apresenta os diagramas de impedância electroquímica de um eléctrodo $\text{Au}+\text{cisteamina}+(\text{PSS}+\text{PAH})_3+\text{PSS}$, obtidos na presença de diferentes electrólitos de suporte com concentração $0,1\text{ M}$: NaClO_4 , KClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, bem como os ajustes do modelo derivado de Randles aos pontos experimentais.

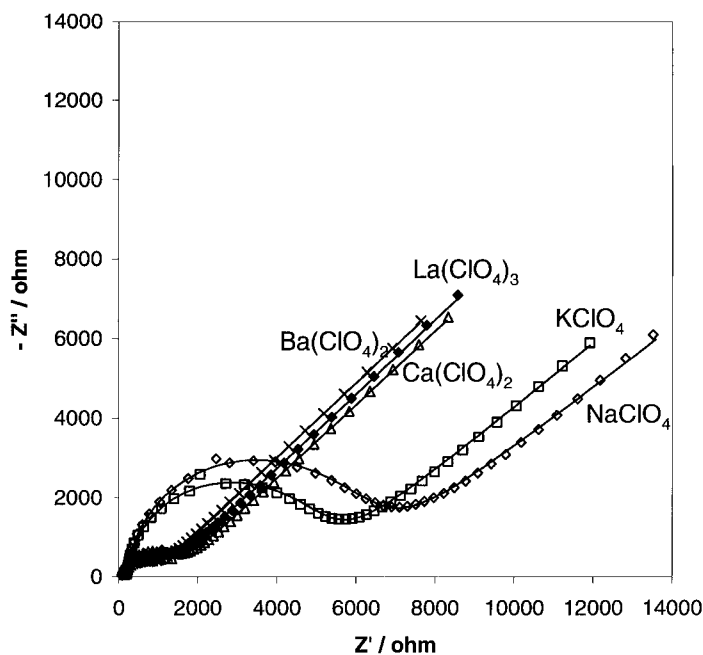


Figura 4.10: Diagramas de EIE obtidos com um eléctrodo $\text{Au}+\text{cisteamina}+(\text{PSS}+\text{PAH})_3+\text{PSS}$ na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em NaClO_4 $0,1\text{ M}$, KClO_4 $0,1\text{ M}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ $0,1\text{ M}$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ $0,1\text{ M}$ ou $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ $0,1\text{ M}$, ao potencial de equilíbrio do par oxido/reductor $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a $0,1\text{ Hz}$. As linhas representam o ajuste do modelo de Randles modificado aos pontos experimentais representados.

Observa-se uma tendência geral de diminuição da impedância do processo com o aumento da carga do catião do electrólito de suporte. Esta tendência pode estar relacionada com um aumento da força iónica, controlada pelo electrólito de suporte, semelhante ao referido anteriormente, para o aumento da concentração de electrólito de suporte. O efeito de blindagem electrostática implica interações electrostáticas entre os segmentos carregados e os iões do electrólito, dependendo não só do número de iões presentes (concentração), mas também da carga destes (força iónica). Assim, usando electrólitos na mesma concentração, mas constituídos por iões com maior carga, o efeito de blindagem electrostática será maior, podendo conduzir a alterações estruturais e redução da viscosidade do filme [183] por quebra de ligações poli-iónicas, facilitando o transporte no interior deste, como havia sido sugerido anteriormente. No entanto, o efeito não será exclusivamente controlado pela força iónica, pois o tamanho do ião também poderá influenciar o transporte da espécie electroactiva através do filme. De facto, observa-se uma alteração no comportamento do eléctrodo, sobretudo pela diminuição do diâmetro do semi-círculo quando se aumenta o tamanho do catião do electrólito de suporte, mantendo a carga constante ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ e $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$).

A alteração da resposta de impedância com a valência e tamanho do catião do electrólito de suporte também é observada usando uma espécie electroactiva com carga positiva – $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – como se pode observar na Figura 4.11.

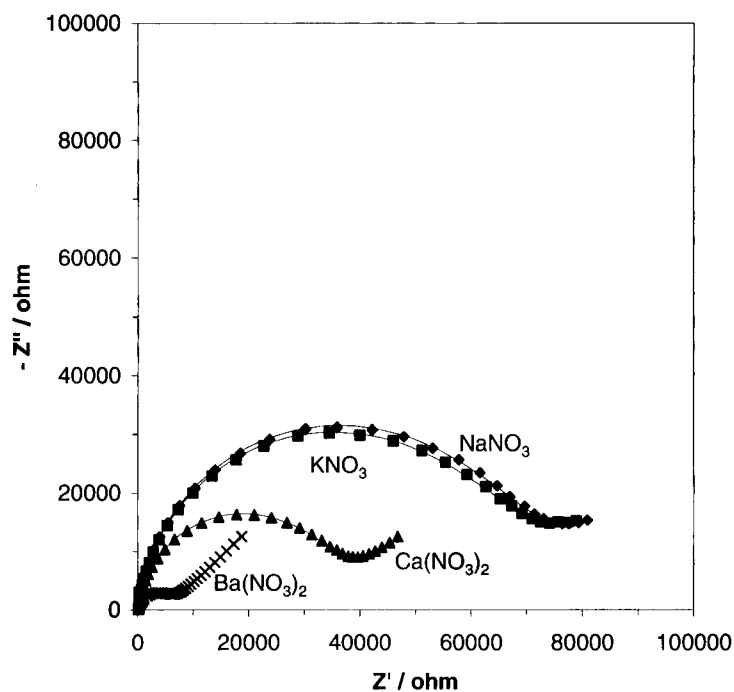


Figura 4.11: Diagramas de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃ na presença de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1 mM em NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M, ao potencial de equilíbrio da espécie electroactiva, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas representam o ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados.

Esta alteração vem suportar a hipótese de que o efeito do electrólito de suporte não deverá fazer-se sentir sobre a espécie electroactiva, uma vez que a interacção entre espécies multivalentes com carga com o mesmo sinal será electrostaticamente impedida.

Observa-se que na presença de electrólitos com catião monovalente o diâmetro do semi-círculo é maior e domina praticamente todo o diagrama de impedância. Utilizando electrólitos com catião divalente, o diâmetro do semi-círculo é menor e já se observa uma tendência linear a baixas frequências, característica de um transporte de massa por difusão, mais significativa no caso de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Na secção anterior sugeriu-se que a influência do electrólito de suporte estaria também relacionada com a condutividade no interior do filme. Analisando o ajuste dos resultados ao modelo de Randles modificado, para os diferentes electrólitos, verifica-se uma diminuição de R'_{tc} com o aumento da condutividade molar limite em solução dos catiões utilizados, como se demonstra na Figura 4.12. Considera-se que a condutividade molar dos catiões no filme segue a mesma tendência que em solução.

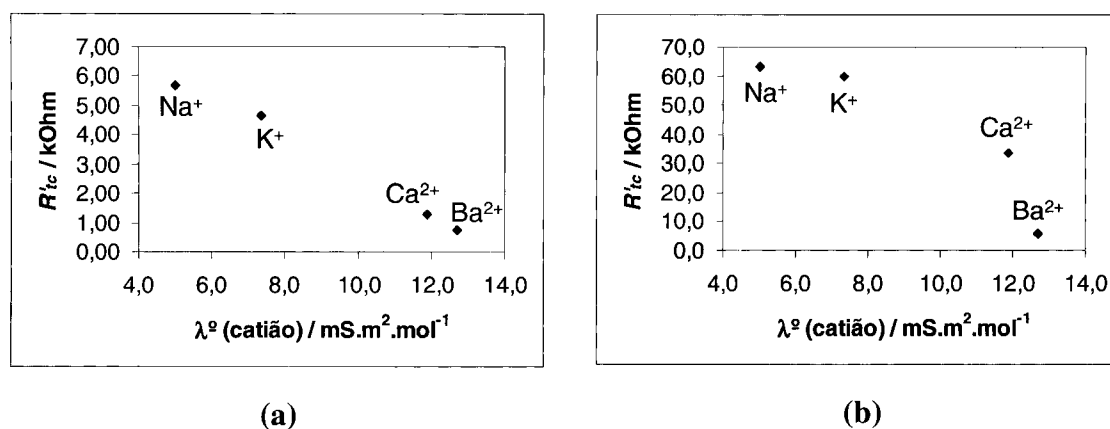


Figura 4.12: Relação entre os valores de R'_{tc} obtidos para a reacção de (a) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 4.10) e (b) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Figura 4.11), na presença de diferentes electrólitos e os valores de condutividade molar limite em solução para os catiões desses electrólitos.

Dos resultados apresentados sugere-se que na presença de um electrólito ocorrerá entrada de iões no filme, forçando alguma compensação extrínseca, que provocará a quebra de ligações poli-iónicas, conduzindo a alterações estruturais. Estas alterações estruturais consistirão na formação ou reorganização de canais e cavidades no interior do filme, que estão preenchidas por solução e através dos quais se fará o transporte da espécie electroactiva [76]. Assim, aumentando o número e ou a dimensão dos canais, facilitar-se-á o transporte no interior do filme, tornando-o mais permeável.

Uma vez que se considera que o transporte de massa é efectuado através de canais, o modelo dos caminhos preferenciais poderá fornecer informação estrutural para o eléctrodo caracterizado na presença de diferentes electrólitos.

Os ajustes do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em diferentes electrólitos, são apresentados na Figura 4.13, com os respectivos parâmetros coligidos na Tabela 4.3.

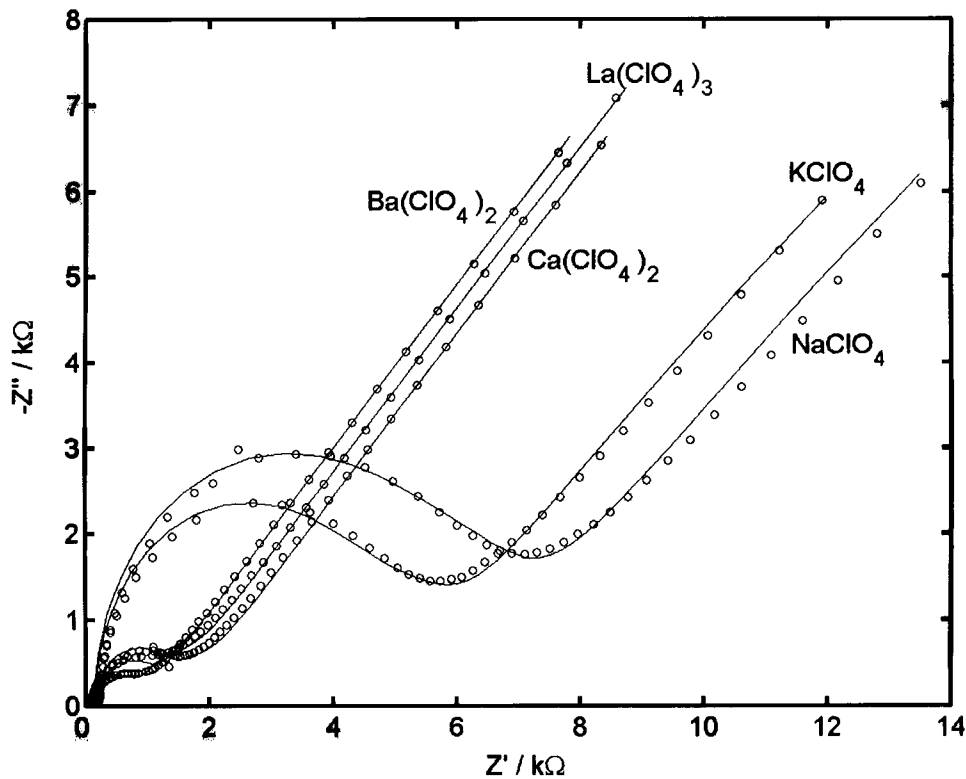


Figura 4.13: ajuste (linhas) do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em diferentes electrólitos com concentração 0,1 M, apresentados na Figura 4.10 [42].

O modelo atribui a variação da resposta de impedância com o catião do electrólito a várias causas. A difusão capilar não linear está presente a baixas frequências, sendo controlada pelo grau de cobertura, θ , e raio médio dos poros, r_a , para todos os electrólitos utilizados. O diâmetro do semi-círculo varia significativamente a frequências elevadas e é controlado pela resistência do filme, R_f . O grau de cobertura diminui (aumentando o raio médio dos poros) quando se aumenta a carga do catião do electrólito, confirmando que a interacção entre os segmentos carregados dos polielectrólitos é menor, havendo maior possibilidade de ruptura de ligações poli-iónicas e desenvolvimento de estruturas menos

compactas, originando a formação de canais ou capilares. A diminuição do valor da capacidade do filme com o aumento da carga do catião é também consistente com a diminuição do grau de cobertura. A diminuição da resistência do filme com o aumento da força iónica é coerente com o aumento da condutividade no interior do filme, causado pela entrada de catiões multivalentes [51].

Tabela 4.3: valores dos parâmetros de ajuste do modelo dos caminhos preferenciais aos resultados de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS, na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em diferentes electrólitos com concentração 0,1 M. A incerteza do valor é dada para um intervalo de confiança de 95 %.

electrólito	$C_f(\mu\text{F})$	$R_f(\text{k}\Omega)$	$C_{dc}(\mu\text{F})$	θ	$r_a(\mu\text{m})$	$R_m(\text{k}\Omega)$	D_R
NaClO ₄	0,29±0,01	5,5±0,1	1,1±0,2	0,45±0,01	8,2±0,4	100±20	0,85±0,01
KClO ₄	0,22±0,01	4,5±0,1	1,1±0,2	0,38±0,01	9,9±0,5	100±20	0,95±0,01
Ca(ClO ₄) ₂	0,15±0,01	1,3±0,1	1,1±0,1	0,15±0,01	9,9±0,9	400±90	0,95±0,03
Ba(ClO ₄) ₂	0,15±0,01	0,70±0,05	1,1±0,1	0,15±0,01	9,9±0,9	400±90	0,95±0,03
La(ClO ₄) ₃	0,15±0,01	1,0±0,1	0,9±0,1	0,15±0,02	9,9±0,9	400±90	0,80±0,03

A alteração da estrutura apontada pelo modelo dos caminhos preferenciais será devida à dissociação de alguns pares poli-iónicos por acção da blindagem electrostática e por substituição do policatião por iões bário nesses pares iónicos, o que não acontecerá com os outros catiões estudados [69]. Esta hipótese é também suportada pelo trabalho de Dautzenberg e Kriz com complexos de polieletrólitos, que aponta para uma diminuição da agregação na presença de iões multivalentes, sugerindo uma interacção entre esses catiões multivalentes e o polianião [184]. A interacção entre os catiões e os polieletrólitos segue aproximadamente a série de Hofmeister, como já tinha sido observado para a interacção com aniões [185]. Este efeito traduz a interacção específica de iões com macromoléculas e teve origem em estudos de precipitação de proteínas do ovo na presença de diferentes sais.

Determinou-se a espessura de quatro filmes com seis camadas de polieletrólitos, (PSS+PAH)₃, após a imersão em diferentes soluções de electrólitos durante uma noite. As medições elipsométricas de filmes secos mostraram que a variação espacial da espessura dos filmes é semelhante às diferenças entre a espessura média de cada filme: após a imersão em NaNO₃ 0,1 M: $d = 5 \pm 1$ nm; após a imersão em KNO₃ 0,1 M: $d = 5 \pm 2$ nm; após a imersão em Ca(NO₃)₂ 0,1 M: $d = 5,2 \pm 0,4$ nm; após a imersão em Ba(NO₃)₂ 0,1 M: $d = 4,8 \pm 0,5$ nm. Estes resultados não permitem concluir que a presença daqueles catiões provoque alterações estruturais que se reflectam na espessura do filme: provavelmente serão alterações na

conformação das cadeias poliméricas. De notar que se observa menor variação na espessura dos filmes que foram mergulhados em solução de electrólitos com catiões divalentes, logo com maior força iónica, podendo significar que a superfície destes filmes apresenta menor rugosidade, tal como já tinha sido descrito por outros autores [177, 182].

III. Efeito do electrólito de suporte: um modelo

O efeito do electrólito de suporte na estrutura dos filmes e, conseqüentemente, na sua permeabilidade, pode ser ilustrado pelo esquema da Figura 4.14.

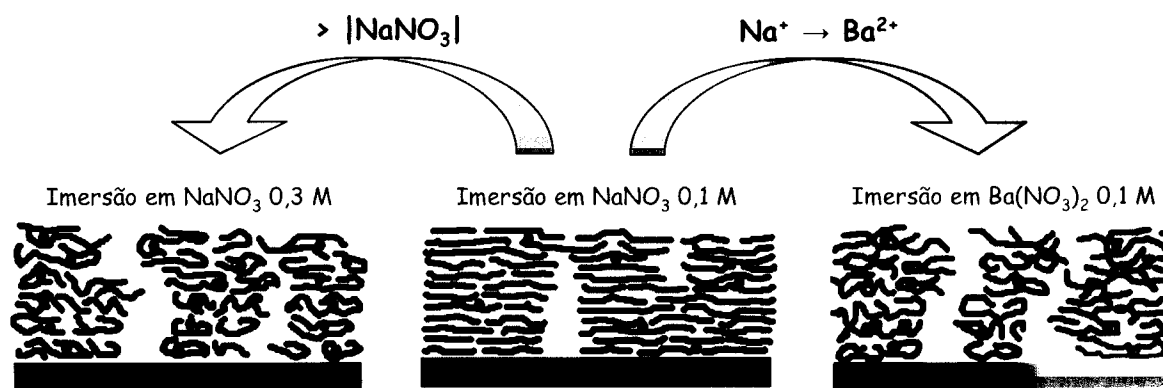


Figura 4.14: Esquema ilustrativo da influência do electrólito de suporte na estrutura de filmes de polielectrólitos.

Um filme mergulhado numa solução de NaNO_3 0,1 M apresenta uma determinada conformação e organização estrutural. Se o filme for mergulhado numa solução com maior concentração de NaNO_3 , o grau de compensação extrínseca será maior. A presença de maior quantidade de iões no interior do filme aumentará a blindagem electrostática da carga dos polielectrólitos, conduzindo à alteração da conformação das cadeias poliméricas, possibilitando o desenvolvimento de canais e capilares que aumentarão a permeabilidade dos filmes. Por outro lado, se o filme for mergulhado numa solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M, a força iónica da solução é aumentada por alteração da carga do catião do electrólito. Nesta situação, haverá entrada de iões com maior carga no filme, desencadeando maior blindagem electrostática, aumentando a probabilidade de alteração da conformação das cadeias poliméricas e desenvolvimento de canais e capilares, à semelhança do que acontecia no caso anterior. De facto, em ambos os casos ocorre aumento da força iónica da solução: no primeiro por aumento da concentração dos iões e no segundo pela utilização de iões com maior carga.

4.5. O papel do modificante nas propriedades do filme

Muita da investigação centrada nos filmes de polieletrólitos tem como objectivo compreender o mecanismo associado à sua construção. Têm sido apontados dois tipos de construção: construção linear, na qual se verifica um aumento constante na espessura total do filme por cada par de camadas depositadas e construção exponencial, na qual a espessura total do filme varia exponencialmente com o número de pares de camadas depositadas [38, 111, 186]. Algumas condições experimentais, como a temperatura [123], a força iónica das soluções de polieletrólitos [113-117] e pH (no caso de polieletrólitos fracos) [187] têm-se revelado fundamentais no controlo do processo de construção. A utilização deste processo de deposição é possível em interfaces sólido/ar, mas também em interfaces líquido/ar [188], desde que a superfície de deposição tenha uma densidade de carga não nula. De facto, a deposição em superfícies sólidas é normalmente precedida de um passo de modificação da superfície, de modo a conferir uma determinada carga superficial. No entanto, a influência de diferentes modificantes da superfície do substrato na construção e propriedades dos filmes de polieletrólitos nunca mereceu muita atenção. Se a densidade de carga superficial é importante para a construção dos filmes, a utilização de diferentes modificantes, que poderão conferir diferentes densidades de carga superficial, deverá influenciar essa construção e condicionar a evolução das propriedades do filme, particularmente as de transporte.

Como se referiu no capítulo 2, referente à construção dos filmes, os alcanotóis de cadeia longa (> 11 C) formam monocamadas mais densas e organizadas do que os de cadeia curta. O número de defeitos (*pinholes*) nessas monocamadas deverá ser tanto menor quanto mais longa for a cadeia do alcanotiol [104-107]. Recorde-se que o modelo usado para interpretar a permeabilidade dos filmes de polieletrólitos a espécies electroactivas se baseia na existência de defeitos na camada de modificante, que se propagam na construção do filme, sob a forma de canais. Esses canais vão diminuindo em número e tamanho ao longo da construção do filme, até se obter uma estrutura aproximadamente uniforme [41, 42]. Os resultados do modelo indicam que será possível alterar a permeabilidade de um filme com um determinado número de camadas de polieletrólitos, construindo-o sobre um modificante, uma vez que dessa forma se poderá obter um número diferente de defeitos, condicionando assim a permeabilidade.

Para verificar esta hipótese, estudaram-se vários filmes de polieletrólitos depositados sobre eléctrodos de ouro modificados com ácido 3-mercaptopropanóico (MPA) – modificante

com cadeia curta (3 C), cujo grupo terminal apresenta carga negativa – ou 6-amino-1-hexanotiol (AHT) ou 11-amino-1-undecanotiol (AUT) – modificantes com cadeia mais longa (6 e 11 C, respectivamente), com um grupo amina em posição terminal – comparando os resultados com os obtidos utilizando cisteamina como modificante.

Considerem-se os diagramas de impedância ilustrados na Figura 4.15, relativos ao estudo de filmes de PSS e PAH com diferentes números de camadas, depositados em eléctrodos de ouro previamente modificados por cisteamina. Este modificante, que tem uma cadeia curta com apenas dois carbonos, forma uma estrutura pouco organizada na superfície do ouro, levando à existência de muitos defeitos, de tal modo que a sua influência numa reacção de uma espécie electroactiva, relativamente ao eléctrodo limpo, é pequena. Como se tinha observado, há uma alteração na forma dos diagramas de impedância na zona $6 < N < 8$, que corresponde a uma zona de transição na estrutura dos filmes, na qual os canais, resultantes da evolução dos defeitos da camada de modificante, começam a ficar cobertos pelas camadas de polielectrólitos que vão sendo depositadas, alterando o tipo de difusão da espécie electroactiva.

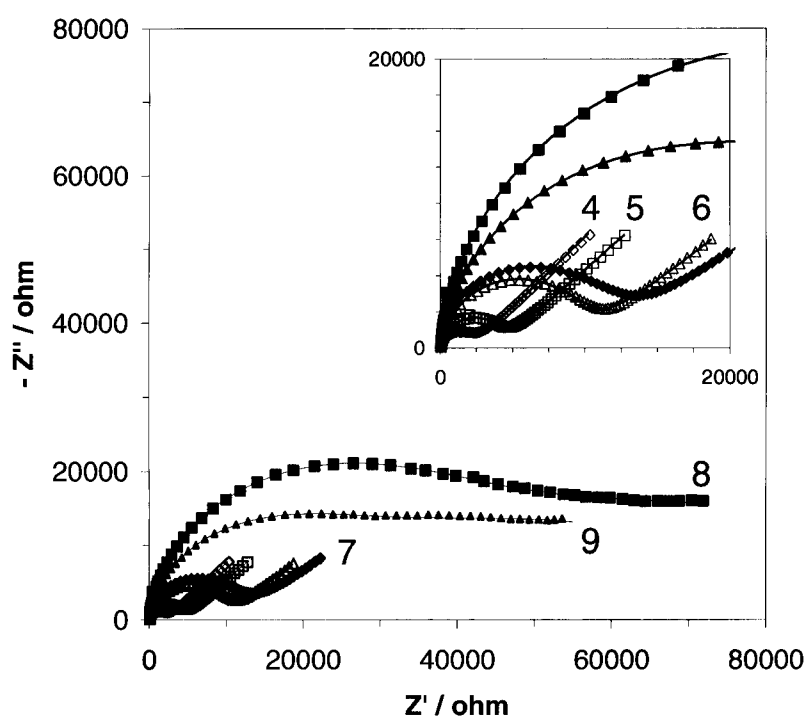


Figura 4.15: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com eléctrodos Au+cisteamina+(PSS+PAH) $_{N/2}$, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em NaClO_4 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os números indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, N : valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados.

Para filmes depositados sobre eléctrodos modificados com MPA, observa-se uma zona de transição também na passagem de $N = 6$ para $N = 7$, embora agora seja uma alteração mais significativa, correspondendo também a uma variação brusca na resistência de transferência de carga aparente, R'_{tc} , de 5,4 para 26 k Ω , como se pode constatar nos diagramas de impedância ilustrados na Figura 4.16 e da análise dos valores dos parâmetros de ajuste do circuito da Figura 3.18 (b), coligidos na Tabela 4.4.

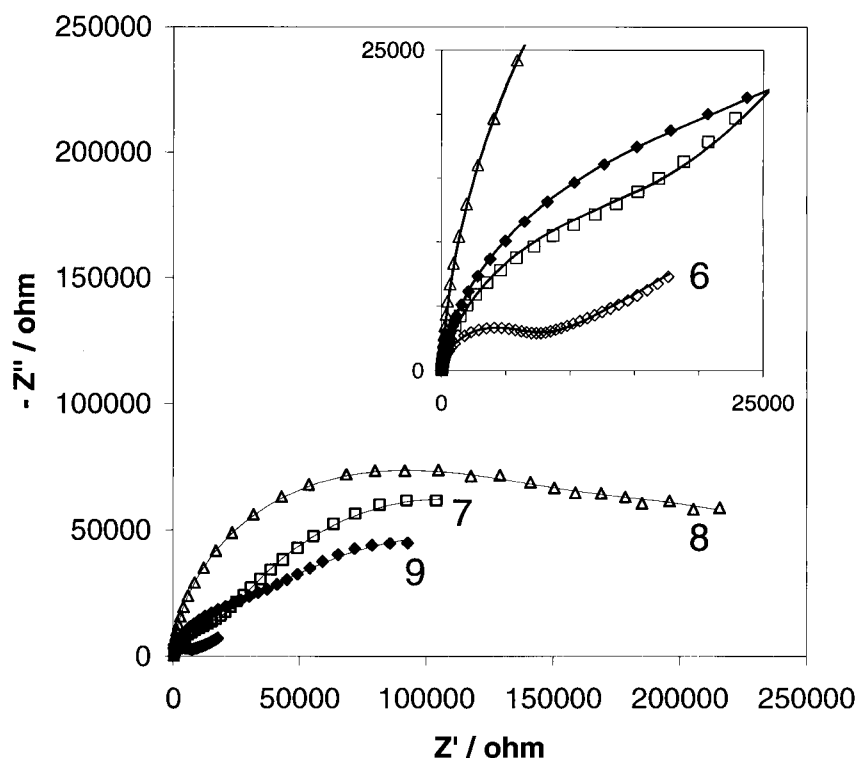


Figura 4.16: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com eléctrodos Au+MPA+(PAH+PSS) $_{N/2}$, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em NaClO_4 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os números indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, N : valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PSS e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PAH. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados.

O tamanho da cadeia carbonada da cisteamina e do MPA é semelhante, pelo que a organização das monocamadas que originam não deve ser muito diferente. As diferenças estarão sobretudo relacionadas com o efeito do grupo em posição ω : R-NH_3^+ no caso da cisteamina e R-COO^- no caso do MPA (em ambos os casos, o pH da solução é o indicado para que o grupo esteja na forma ionizada).

Tabela 4.4: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.18 (b), ajustado aos resultados de EIE obtidos com eléctrodos Au+MPA+(PAH+PSS)_{N/2} com diferentes números de camadas *N*, representados na Figura 4.16. Valores de *N* pares representam os filmes cuja camada terminal é PSS e valores ímpares de *N* caracterizam os filmes cuja camada terminal é PAH.

<i>N</i>	R_{Ω}	Q_1		R'_{tc}	Q_2		R_m
		Y_0	n_1		Y_0	n_2	
	/ Ω	/ $\Omega \cdot s^n$		/ Ω	/ $\Omega \cdot s^n$		/ Ω
6	50 ± 1	$(7,0 \pm 0,3) \times 10^{-7}$	$0,941 \pm 0,005$	$(5,4 \pm 0,2) \times 10^3$	$(0,81 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	$0,34 \pm 0,01$	∞
7	35 ± 10	$(11 \pm 2) \times 10^{-7}$	$0,88 \pm 0,02$	$(26 \pm 5) \times 10^3$	$(0,08 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	$0,8 \pm 0,1$	$(17 \pm 6) \times 10^4$
8	51 ± 1	$(4,52 \pm 0,08) \times 10^{-7}$	$0,968 \pm 0,002$	$(125 \pm 9) \times 10^3$	$(0,068 \pm 0,006) \times 10^{-4}$	$0,54 \pm 0,09$	$(20 \pm 5) \times 10^4$
9	53 ± 1	$(10,7 \pm 0,3) \times 10^{-7}$	$0,925 \pm 0,004$	$(28 \pm 2) \times 10^3$	$(0,102 \pm 0,005) \times 10^{-4}$	$0,57 \pm 0,04$	$(18 \pm 3) \times 10^4$

Ambos são grupos polares, cujas interações entre eles, do tipo dipolo-dipolo, participam na estabilização da monocamada [102]. Assim, o ponto de partida para a construção dos filmes será equivalente. Se a densidade de carga superficial inicial é semelhante e considerando que o crescimento dos filmes é linear, iniciar a construção dos filmes pelo polianião ou pelo policatião (de acordo com o sinal da carga superficial inicial) deve originar filmes com propriedades idênticas. Em concordância, observou-se nos resultados de impedância electroquímica que a zona de transição de um filme poroso e pouco organizado para uma situação em que os poros vão sendo cobertos e o filme adquire, progressivamente, propriedades de membrana, ocorre para um número equivalente de camadas de polieletrólitos.

Se o efeito da carga do modificante não introduz alterações significativas nas propriedades dos filmes (desde que as interações entre os grupos carregados em cada modificante não sejam suficientemente diferentes para condicionar a organização das respectivas monocamadas), o mesmo não deverá acontecer variando o tamanho da cadeia dos modificantes. De facto, como já foi afirmado, modificantes cujas cadeias carbonadas apresentem tamanhos diferentes originam monocamadas com organizações diferentes, sendo que aquele cuja cadeia carbonada seja mais longa originará a monocamada mais organizada e compacta [108].

Os resultados do estudo, por EIE, de filmes de polieletrólitos do tipo (PSS+PAH)_{N/2} depositados sobre eléctrodos de ouro previamente modificados por 6-amino-1-hexanotiol (AHT) ou por 11-amino-1-undecanotiol (AUT) são apresentados, respectivamente, nas Figuras 4.17 e 4.18.

Para qualquer dos modificantes utilizados, observa-se uma construção efectiva do filme, traduzida no aumento da impedância com o aumento do número de camadas depositadas, sobretudo devida ao aumento da resistência de transferência de carga aparente, R'_{tc} , e diminuição do valor de Y_0 para o segundo elemento de fase constante, Q_2 , relativo à difusão das espécies electroactivas. Estas duas variações indicam que o processo se torna cada vez mais controlado pelo transporte de massa através do filme, à medida que aumenta o número de camadas do filme de polieletrólitos. Estes e os demais valores dos parâmetros de ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais encontram-se coligidos na Tabela 4.5.

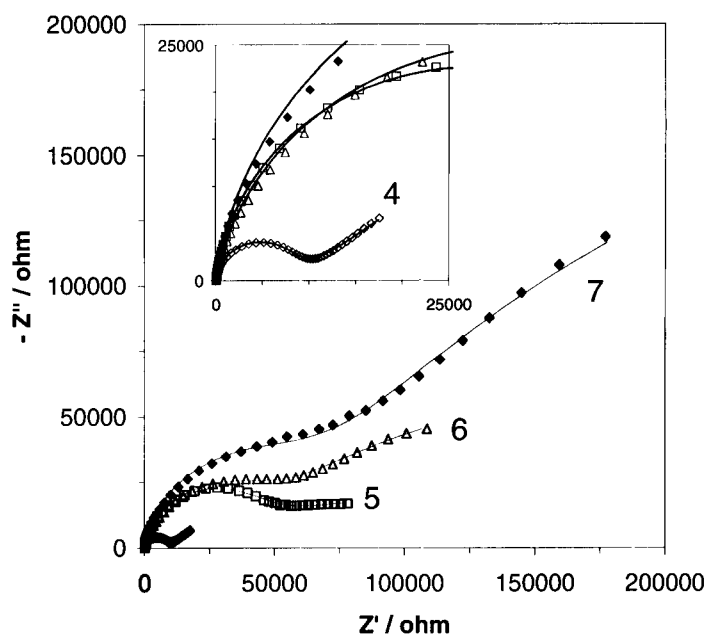


Figura 4.17: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com eléctrodos Au+AHT+(PSS+PAH) $_{N/2}$, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em NaClO_4 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os números indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, N : valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais.

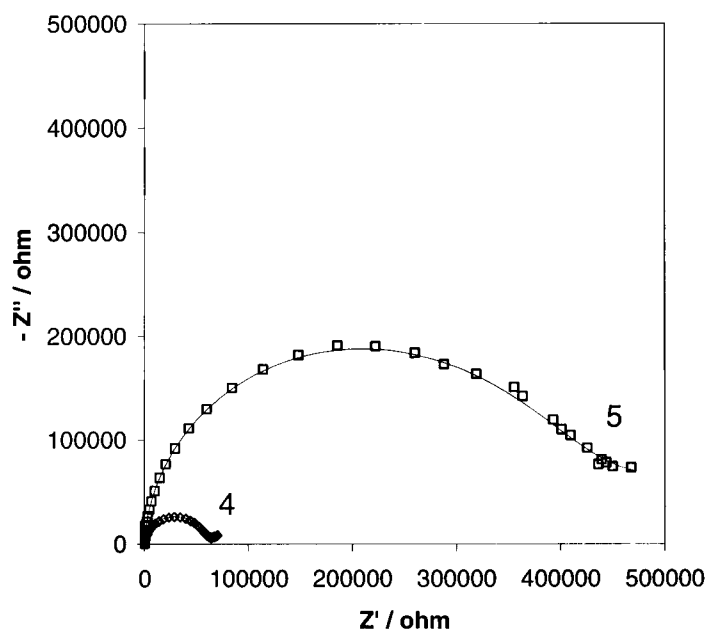


Figura 4.18: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com eléctrodos Au+AHT+(PSS+PAH) $_{N/2}$, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em NaClO_4 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. Os números indicam o número de camadas depositadas no eléctrodo, N : valores pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e valores ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais.

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.18 (b), ajustado aos resultados de EIE obtidos com eléctrodos Au+AHT+(PSS+PAH)_{N/2} e Au+AUT+(PSS+PAH)_{N/2}, com diferentes números de camadas, N , representados nas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente. Os valores de N pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e os valores de N ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS.

N	R_{Ω}	Q_1		R'_{tc}	Q_2		R_m
		Y_0	n_1		Y_0	n_2	
	$/\Omega$	$/\Omega.s^n$		$/\Omega$	$/\Omega.s^n$		$/\Omega$
AHT							
4	$55,9 \pm 0,5$	$(4,03 \pm 0,04) \times 10^{-7}$	$0,937 \pm 0,001$	$(8,18 \pm 0,06) \times 10^3$	$(1,064 \pm 0,007) \times 10^{-4}$	$0,382 \pm 0,005$	∞
5	$52,0 \pm 0,6$	$(4,01 \pm 0,04) \times 10^{-7}$	$0,934 \pm 0,001$	$(42 \pm 1) \times 10^3$	$(0,198 \pm 0,006) \times 10^{-4}$	$0,41 \pm 0,03$	$(10 \pm 1) \times 10^4$
6	45 ± 2	$(6,2 \pm 0,1) \times 10^{-7}$	$0,890 \pm 0,003$	50×10^3	$(0,125 \pm 0,008) \times 10^{-4}$	$0,57 \pm 0,03$	$(19 \pm 4) \times 10^4$
7	49 ± 2	$(4,53 \pm 0,09) \times 10^{-7}$	$0,922 \pm 0,002$	71×10^3	$(0,067 \pm 0,003) \times 10^{-4}$	$0,62 \pm 0,02$	$(60 \pm 10) \times 10^4$
AUT							
4	33 ± 21	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$0,96 \pm 0,02$	$(54 \pm 10) \times 10^3$	$(0,6 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$0,3 \pm 0,3$	∞
5	43 ± 1	$(1,32 \pm 0,01) \times 10^{-7}$	$0,978 \pm 0,001$	$(195 \pm 74) \times 10^3$	$(0,04 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	$0,12 \pm 0,04$	∞

Comparando os resultados obtidos com filmes depositados sobre AHT e AUT com os obtidos para os filmes com o mesmo número de camadas depositados sobre cisteamina, observa-se um aumento gradual da resistência de transferência de carga aparente, R'_{tc} , e que é acompanhado por uma diminuição do valor de Y_0 para o segundo elemento de fase constante, Q_2 , que se refere à difusão das espécies electroactivas, com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia carbonada do modificante:

$$R'_{tc}(\text{cisteamina} - 2\text{C}) < R'_{tc}(\text{AHT} - 6\text{C}) < R'_{tc}(\text{AUT} - 11\text{C})$$

$$Q_2: Y_0(\text{cisteamina} - 2\text{C}) > Q_2: Y_0(\text{AHT} - 6\text{C}) > Q_2: Y_0(\text{AUT} - 11\text{C})$$

As diferenças nas respostas de impedância obtidas com filmes de polielectrólitos depositados sobre modificantes com cadeias carbonadas com tamanho diferente são claramente visíveis nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21, respeitantes a filmes com 4, 5 e 7 camadas de polielectrólitos, respectivamente.

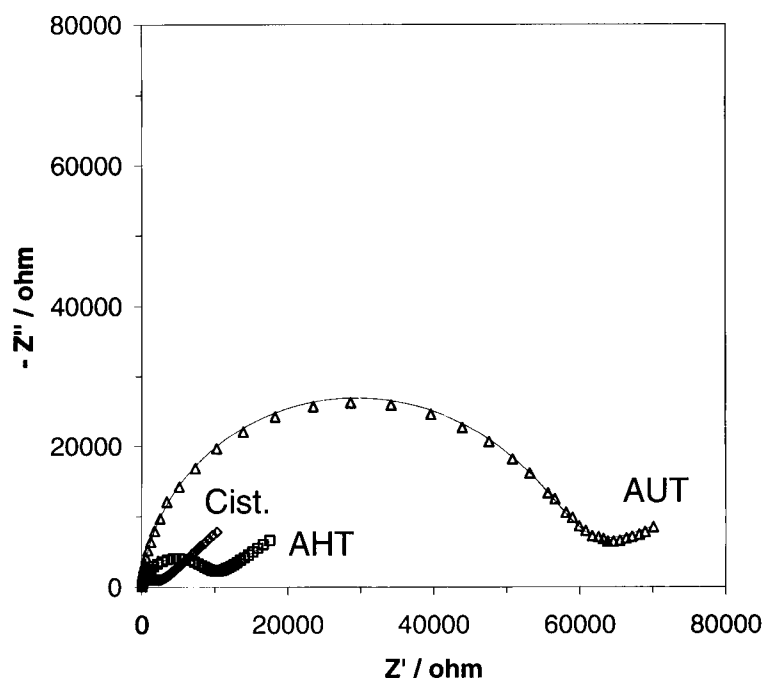


Figura 4.19: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com filmes $(\text{PSS}+\text{PAH})_2$, depositados sobre eléctrodos de ouro previamente modificados com cisteamina (Cist.), 6-amino-1-hexanotiol (AHT) ou 11-amino-1-undecanotiol (AUT), na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em NaClO_4 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais.

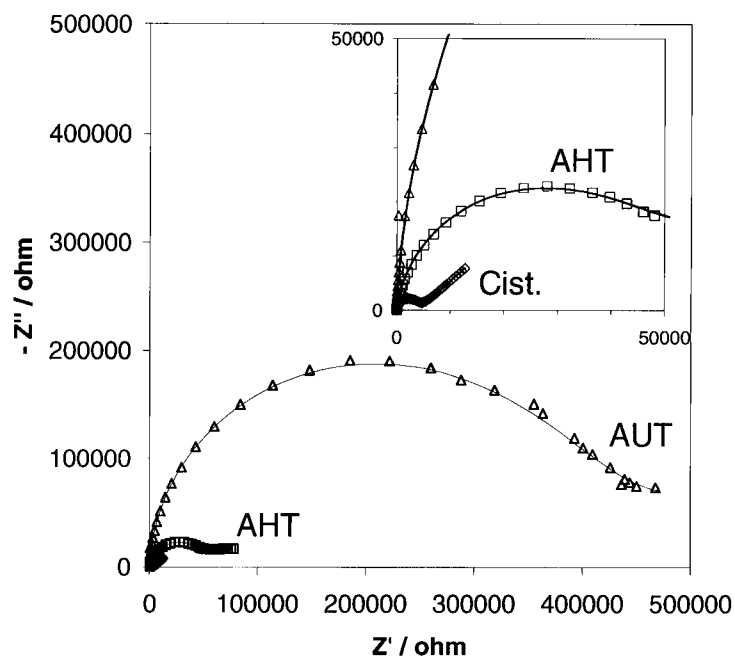


Figura 4.20: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com filmes $(PSS+PAH)_2+PSS$, depositados sobre eléctrodos de ouro previamente modificados com cisteamina (Cist.), 6-amino-1-hexanotiol (AHT) ou 11-amino-1-undecanotiol (AUT), na presença de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 1 mM + $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1 mM em $NaClO_4$ 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais.

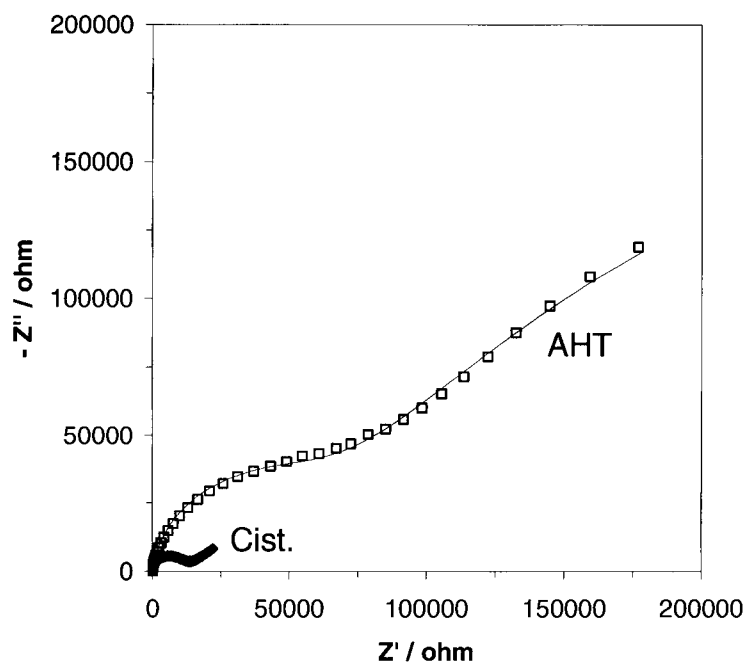


Figura 4.21: Diagramas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica obtidos com filmes $(PSS+PAH)_3+PSS$, depositados sobre eléctrodos de ouro previamente modificados com cisteamina (Cist.) ou 6-amino-1-hexanotiol (AHT), na presença de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 1 mM + $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1 mM em $NaClO_4$ 0,5 M, ao potencial de equilíbrio do par $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas correspondem ao ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais.

As diferenças observadas na resposta de impedância electroquímica resultam da diferença no transporte iónico através dos filmes de polielectrólitos, como consequência das diferenças estruturais provocadas pela deposição sobre modificantes diferentes. De acordo com a hipótese formulada, o aumento da impedância global do processo de reacção da espécie electroactiva com o aumento do tamanho da cadeia carbonada do modificante deve-se ao facto do filme adquirir uma estrutura mais compacta para menor número de camadas. Utilizando um modificante com cadeia carbonada mais longa, obter-se-á uma camada com menor número de defeitos. Consequentemente, o número de locais não cobertos, que evoluem posteriormente para canais, será menor, pelo que o transporte iónico através destes filmes será mais dificultado. Consequentemente, a estrutura equivalente a uma membrana homogénea será atingida com menor número de camadas de polielectrólitos.

A alteração estrutural nos filmes, em virtude da utilização de diferentes modificantes, é devida à organização e conformação adoptada pelos polielectrólitos e não pela alteração da quantidade de material depositado em cada camada. Usando AUT como modificante, os polielectrólitos adoptam uma conformação tal que confere ao filme uma estrutura mais densa e compacta do que acontece quando se utiliza cisteamina como modificante, para o mesmo número de camadas, justificando os maiores valores de impedância obtidos com esses filmes. Porém, a quantidade de material depositado em cada camada não é significativamente afectada pela utilização de um modificante diferente, como se pode observar no gráfico da Figura 4.22, que mostra a variação de massa depositada ao longo da construção de um filme com N camadas de polielectrólitos sobre cisteamina ou 11-amino-1-undecanotiol, obtida por microgravimetria com balança de cristal de quartzo.

Em ambos os casos, a variação de massa provocada pela deposição de cada camada é aproximadamente constante ao longo do crescimento do filme, para o mesmo polielectrólito, e praticamente independente do modificante sobre o qual o filme é depositado.

Apesar da importância aqui demonstrada, na literatura encontram-se mencionados vários estudos electroquímicos de filmes de polielectrólitos depositados sobre modificantes diferentes, sem que esse aspecto tenha sido levado em consideração na análise dos resultados. A recente excepção é devida a Zhao e colaboradores, que chamam a atenção para as diferenças existentes tanto na espessura e organização das monocamadas de cisteamina e ácido 11-mercaptoundecanóico, como na interacção entre os grupos em posição ω e a espécie electroactiva [189]. De facto, quando é utilizado um modificante de cadeia curta, como cisteamina [41, 42, 112], cistamina [43] ou ácido 3-mercaptopropanóico [35, 148, 149],

constata-se que os correspondentes filmes são permeáveis à espécie electroactiva, mesmo após a deposição de várias camadas. Todavia, utilizando um modificante de cadeia longa, como o ácido 11-mercaptopundecanóico [128, 189], uma só camada de polieletrólito pode ser suficiente para quase bloquear o acesso da espécie electroactiva ao eléctrodo.

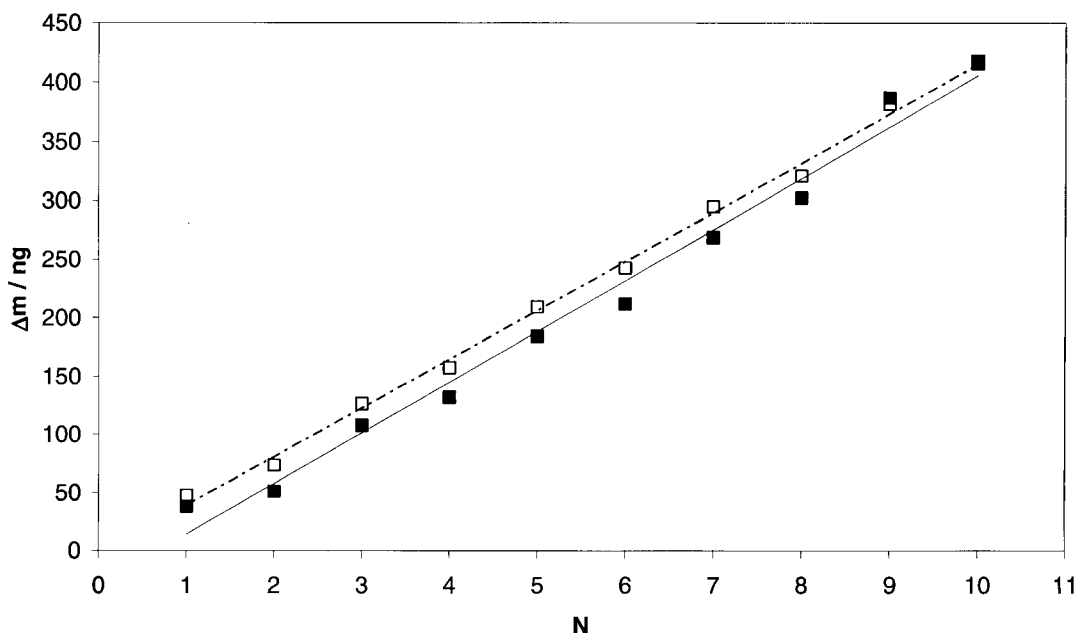


Figura 4.22: Variação total da massa depositada no cristal de quartzo com filme de ouro, previamente modificado com cisteamina (quadrados abertos) ou 11-amino-1-undecanotiol (quadrados preenchidos), em função do número de camadas de polieletrólitos depositadas, N , na preparação do filme $(PSS+PAH)_{N/2}$. Os valores de N pares representam os filmes cuja camada terminal é PAH e os valores de N ímpares caracterizam os filmes cuja camada terminal é PSS.

Capítulo

5. Aplicações de filmes de polielectrólitos: sensores

5.1. Aplicações de filmes de polielectrólitos no desenvolvimento de sensores

O desenvolvimento de sensores tem sido uma das aplicações mais importantes de filmes de polielectrólitos [86-97, 110, 126, 190, 191]. Os sensores podem ser, essencialmente, de dois tipos: (i) constituídos por um filme de polielectrólitos, tirando partido da sua permeabilidade selectiva [43, 85], ou (ii) envolvendo a incorporação de uma espécie sensora no filme. A incorporação dessa espécie no filme pode ser realizada seguindo um de três processos: (i) deposição em substituição do polianião ou do policatião [86-94, 110, 126, 190], (ii) infiltração da espécie na matriz polimérica que constitui o filme [95] ou (iii) modificação química do filme, adicionando-lhe grupos ou espécies com propriedades de reconhecimento molecular [96-99, 110].

Um dos exemplos mais comuns de sensores do primeiro tipo é observado com filmes de polielectrólitos depositados sobre eléctrodos, que permitem o desenvolvimento de sensores electroquímicos. As propriedades deste tipo de sensores dependem da sensibilidade do filme para o analito e da velocidade a que o sinal resultante dessa interacção é detectado pelo eléctrodo. Assim, é fundamental avaliar a interacção entre o filme e o analito, bem como o transporte de massa e de carga através desse filme [161]. Um exemplo, ilustrado na Figura 5.1, é conseguido com a utilização de um filme com uma permeabilidade adequada para que apenas uma dada espécie atinja a superfície do eléctrodo, sendo detectada amperometricamente, eliminando a interferência de outras espécies presentes, que não conseguem atingir a superfície do eléctrodo por não serem capazes de atravessar o filme [85].

A possibilidade de detecção de iões, tirando partido das propriedades que os filmes de polielectrólitos exibem enquanto constituintes de eléctrodos modificados, foi também descrita para o caso de Ca^{2+} , por Dai *et al.* [149]. O mecanismo de detecção da presença de Ca^{2+} em solução envolve a participação de uma espécie electroactiva e baseia-se na competição entre Ca^{2+} e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ por locais de adsorção. Aumentando a quantidade de Ca^{2+} , observou-se uma diminuição da intensidade de corrente resultante da redução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, que os

autores consideram ser devida a uma diminuição da quantidade de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ adsorvido no filme, em consequência da sua substituição por Ca^{2+} .

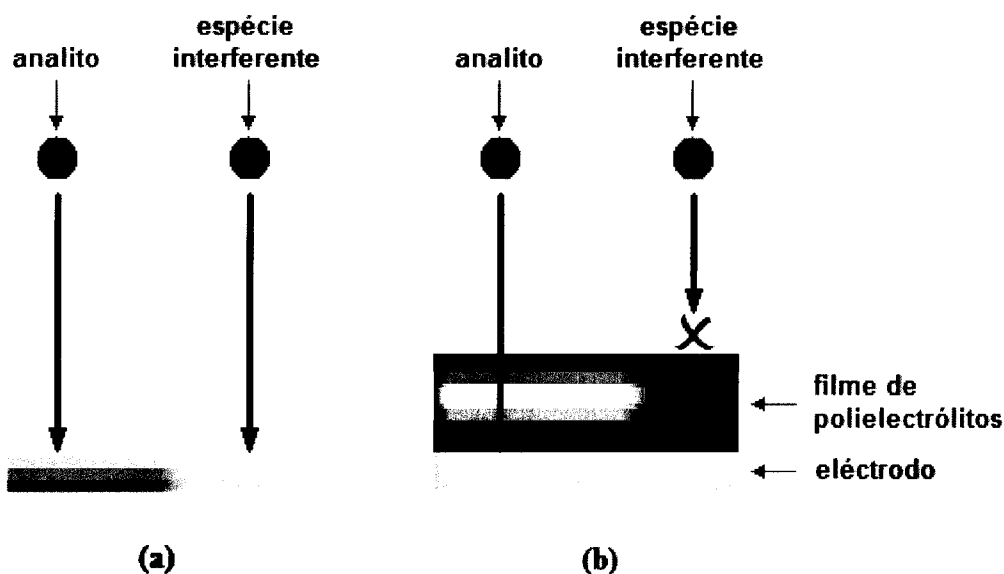


Figura 5.1: Esquema ilustrativo da utilização de um filme de polieletrólitos na construção de um sensor, tirando partido da sua permeabilidade selectiva. Na ausência de filme (a), as duas espécies – analito e interferente – atingem a superfície do eléctrodo, sofrendo reacção electroquímica. Na presença de filme (b) só o analito sofrerá reacção electroquímica na superfície do eléctrodo.

Relativamente ao desenvolvimento de sensores através da construção de filmes com propriedades de reconhecimento molecular, a estratégia seguida tem-se baseado invariavelmente na incorporação de enzimas, em que o exemplo mais estudado diz respeito a filmes construídos com glucose oxidase (GOx) para a sua aplicação em sensores de glucose [87, 91, 127, 190, 192-197]. Os filmes podem ser construídos por automontagem electrostática, utilizando GOx como polianião [87, 194, 195] ou como policatião, após modificação química [127], mas também através de ligações covalentes, utilizando GOx modificada [190, 192] ou ainda por interacções bio-específicas [91]. A utilização de ligações covalentes permite tornar os filmes mais resistentes a alterações de força iónica e pH da solução do que no caso em que a construção envolve apenas interacções electrostáticas [190]. A detecção da glucose usando este tipo de sistemas é feita electroquimicamente, através da medição da intensidade de corrente devida à reacção electroquímica de H_2O_2 resultante da reacção catalítica [91] ou através da medição da intensidade de corrente electrocatalítica devida à reacção de um mediador presente na solução [190, 195] ou imobilizado no filme [87, 192, 194]. O valor da intensidade de corrente medida em ambos os casos aumenta com o número de camadas de GOx existentes no filme, permitindo desenvolver sensores com

diferentes sensibilidades e limites de detecção [87, 91, 190, 192, 195]. Recentemente, Zhang e colaboradores reportaram a incorporação de nanopartículas de ouro na matriz polimérica, que fazem aumentar a transferência electrónica entre o analito e a superfície do eléctrodo, permitindo melhorar a sensibilidade do sensor [196, 197].

Para além de sensores electroquímicos, é possível desenvolver outro tipo de sensores utilizando filmes preparados pela técnica da automontagem electrostática, como os sensores ópticos [110, 191, 198] ou os microgravimétricos [199-201]. Por exemplo, Lee e colaboradores desenvolveram sensores ópticos para pH e iões metálicos utilizando a tecnologia de automontagem electrostática [110]. Para o sensor de pH, preparou-se um filme através da deposição de um policatião e de uma molécula fluorescente, 1-hidroxipireno-3,6,8-trissulfonato, que apresenta picos de emissão bem definidos e distintos para as formas protonada e desprotonada. Quando mergulhado numa solução, a molécula fluorescente adquire um determinado grau de protonação de acordo com o pH da solução, que pode assim ser determinado pela posição relativa dos picos e pela intensidade de fluorescência medida. No caso do sensor para iões metálicos, o filme foi construído utilizando um policatião e poli(acrilato) previamente modificado pela ligação covalente de espécies indicadoras. Neste caso, verifica-se a diminuição da intensidade de fluorescência na presença de iões ferro (III), devido à ocorrência de transferência electrónica da espécie indicadora para o ião. A diminuição da intensidade de fluorescência é tanto mais acentuada quanto maior for a quantidade de ião presente em solução, permitindo assim determinar a sua concentração.

Neste capítulo vão abordar-se os estudos feitos com vista ao desenvolvimento de um sensor para catião bário, baseado em alterações de permeabilidade do filme de polieletrólitos a uma espécie electroactiva causadas pela presença de Ba^{2+} em solução.

5.2. Procedimento Experimental

I. Reagentes e Material

Os reagentes cisteamina (Fluka), poli(4-estirenosulfonato) de sódio, PSS, (PSS, MM=70000, Aldrich), hidrocloreto de poli(alilamina) PAH (MM=15000, Aldrich), $NaClO_4 \cdot H_2O$ (Merck), $Ba(ClO_4)_2$ (Aldrich), $NaNO_3$ (Merck), $Ba(NO_3)_2$ (Merck), $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (Fluka), $K_3[Fe(CN)_6]$ (Merck) e $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ (Aldrich) foram usados

sem purificação adicional. Água desionizada (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Millipore) foi usada na preparação de soluções, em todas as experiências e em todos os procedimentos de limpeza.

Eléctrodos de disco de ouro com diâmetro de 2 mm (Radiometer EM-EDI-AuD2) foram usados como substrato para a preparação dos filmes de polieletrólitos.

II. Modificação da superfície de ouro por filmes automontados

A preparação dos filmes de polieletrólitos seguiu o procedimento descrito nos capítulos anteriores. Em resumo, o eléctrodo de ouro foi limpo por imersão em solução piranha, seguida de polimento mecânico e limpeza electroquímica do ouro. A superfície do eléctrodo foi então modificada com cisteamina, seguindo-se a deposição electrostática alternada dos polieletrólitos PSS e PAH, a partir das respectivas soluções aquosas 1 mg mL^{-1} em meio tampão acetato $0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,5$, durante 20 minutos, até se atingir o número de camadas pretendido.

III. Estudos electroquímicos

As experiências electroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente ($\approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$), utilizando uma célula de três eléctrodos: eléctrodo de trabalho de disco de ouro modificado com filme de polieletrólitos, eléctrodo auxiliar de rede de platina e eléctrodo de referência de $\text{Ag/AgCl/NaCl } 3\text{M}$, ligado à solução por um capilar de Luggin. A célula foi colocada dentro de uma caixa de Faraday.

As medições de VC foram realizadas com o auxílio de um potenciostato Autolab PSTAT 10. As medições de Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIE) foram realizadas após as medições de VC, utilizando um analisador de resposta de frequências Solartron 1250 acoplado a um potenciostato Solartron 1287, com uma perturbação sinusoidal com amplitude de 20 mV, centrada no potencial de equilíbrio do par oxido/redutor utilizado, e com frequência de 10000 a 0,1 Hz (10 pontos por década).

A solução no interior da célula electroquímica era constituída por $\text{NaClO}_4 + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou $\text{NaNO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ com força iónica aproximadamente constante e igual a $0,1 \text{ M}$ e sonda electroquímica: respectivamente, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ou $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, com concentração igual a 1 mM .

O oxigénio dissolvido foi removido por passagem de corrente de azoto durante pelo menos 10 minutos, mantendo-se uma atmosfera de azoto no interior da célula durante a execução das experiências.

IV. Microgravimetria usando balança de cristal de quartzo

Para as experiências de microgravimetria usando uma balança de cristal de quartzo (*Tecnobiochip Picobalance V3*), construiu-se um filme com dez camadas, (PSS+PAH)₅, sobre um cristal de quartzo (*International Crystal Manufacturing Co, Inc.*) previamente modificado com cisteamina, seguindo o procedimento descrito anteriormente. O cristal modificado foi montado na célula, à qual se adicionaram 10 mL de solução de NaClO₄ 0,1 M. A medição da frequência de vibração do cristal foi medida continuamente, durante as sucessivas adições de solução de Ba(ClO₄)₂ 0,1 M à solução inicial, necessárias à obtenção das concentrações de Ba²⁺ desejadas.

5.3. Sensibilidade à presença de Ba²⁺ em solução

No capítulo anterior conclui-se que a permeabilidade dos filmes de polieletrólitos a uma sonda electroquímica é sensível à presença de determinados catiões em solução. Se este efeito for gradual, poderá constituir o ponto de partida para o desenvolvimento de um sensor para um desses catiões, em particular para Ba²⁺, por ser aquele para o qual o efeito é mais pronunciado.

Para avaliar esta possibilidade, estudou-se electroquimicamente a permeabilidade de um filme de polieletrólitos a [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, mergulhado numa solução de NaClO₄ + [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, à qual se adicionaram sucessivas porções de solução de Ba(ClO₄)₂ 0,1 M. Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 5.2.

O efeito da presença de Ba²⁺ em solução afecta gradualmente a permeabilidade do filme de polieletrólitos para a sonda electroquímica, de acordo com a concentração de Ba²⁺ presente na solução. Observa-se uma alteração progressiva na intensidade de corrente e na forma dos voltamogramas cíclicos. A intensidade de corrente aumenta com o aumento da concentração de Ba²⁺ em solução e a forma dos voltamogramas passa de patamares para voltamogramas com picos.

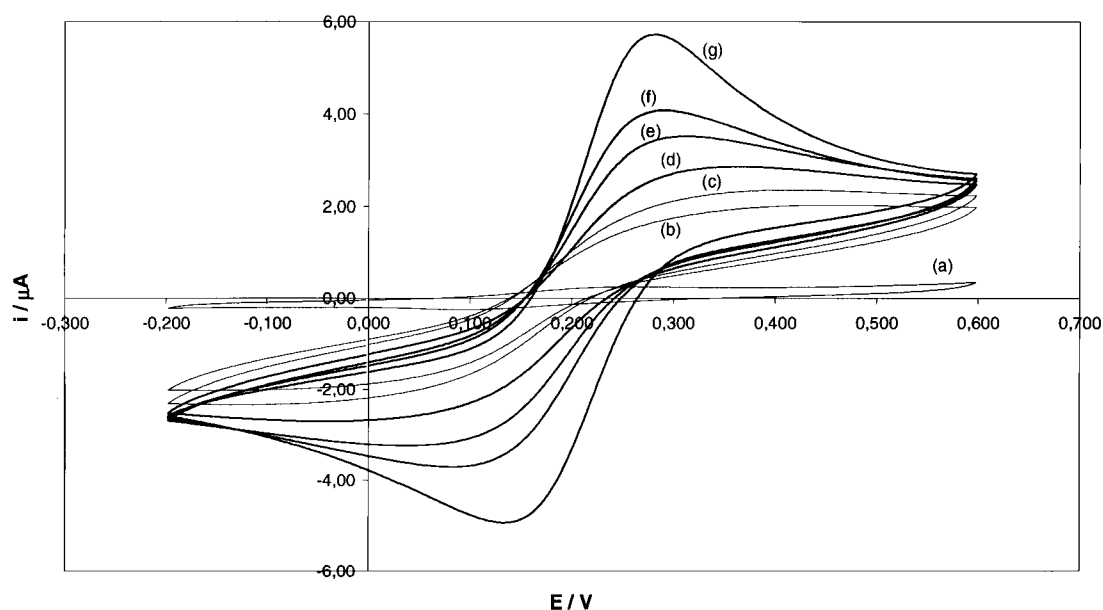


Figura 5.2: Voltamogramas cíclicos obtidos com eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM em (a) NaClO₄ 0,1 M, (b) NaClO₄ 0,1 M + Ba(ClO₄)₂ 0,5 mM, (c) NaClO₄ 0,099 M + Ba(ClO₄)₂ 1 mM, (d) NaClO₄ 0,098 M + Ba(ClO₄)₂ 2 mM, (e) NaClO₄ 0,096 M + Ba(ClO₄)₂ 4 mM, (f) NaClO₄ 0,094 M + Ba(ClO₄)₂ 6 mM, (g) NaClO₄ 0,08 M + Ba(ClO₄)₂ 0,02 M, com velocidade de varrimento $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

De acordo com os valores de intensidades de corrente e potenciais de pico apresentados na Tabela 5.1, observa-se que a intensidade de corrente do pico anódico se aproxima progressivamente da intensidade de corrente do pico catódico e que a diferença de potencial entre os picos diminui com o aumento da concentração de Ba²⁺ em solução. Estas variações sugerem um aumento da reversibilidade do processo electroquímico ou uma eventual alteração do mecanismo de transporte da espécie electroactiva.

Tabela 5.1: Valores de intensidades de corrente e potenciais de pico relativos aos voltamogramas da Figura 5.2, obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de diferentes concentrações de Ba²⁺ em solução.

$ \text{Ba}^{2+} $ / M	E_{pa} / V	$E_{p/2}$ / V	i_{pa} / μA	E_{pc} / V	i_{pc} / μA	ΔE_p / V	$ i_{pa} / i_{pc} $
0	não há picos, mas sim patamares						
0,0005	não há picos, mas sim patamares						
0,001	não há picos, mas sim patamares						
0,002	363	224	2,37	-42	-1,94	405	1,22
0,004	312	207	3,49	40	-2,93	272	1,19
0,006	294	203	4,24	82	-3,70	212	1,15
0,020	283	208	6,24	132	-5,45	151	1,14

Os resultados de EIE, ilustrados na Figura 5.3, mostram a mesma tendência. Observa-se a diminuição da impedância do processo electroquímico com o aumento da concentração de Ba^{2+} em solução. A diminuição de impedância, segundo o modelo de Randles modificado utilizado no capítulo anterior, deve-se fundamentalmente à diminuição da resistência de transferência de carga aparente, que passa de $9 \times 10^4 \Omega$ na ausência de Ba^{2+} , para $0,58 \times 10^4 \Omega$ na presença de Ba^{2+} 0,02 M, como se constata da análise dos valores dos parâmetros de ajuste coligidos na Tabela 5.2.

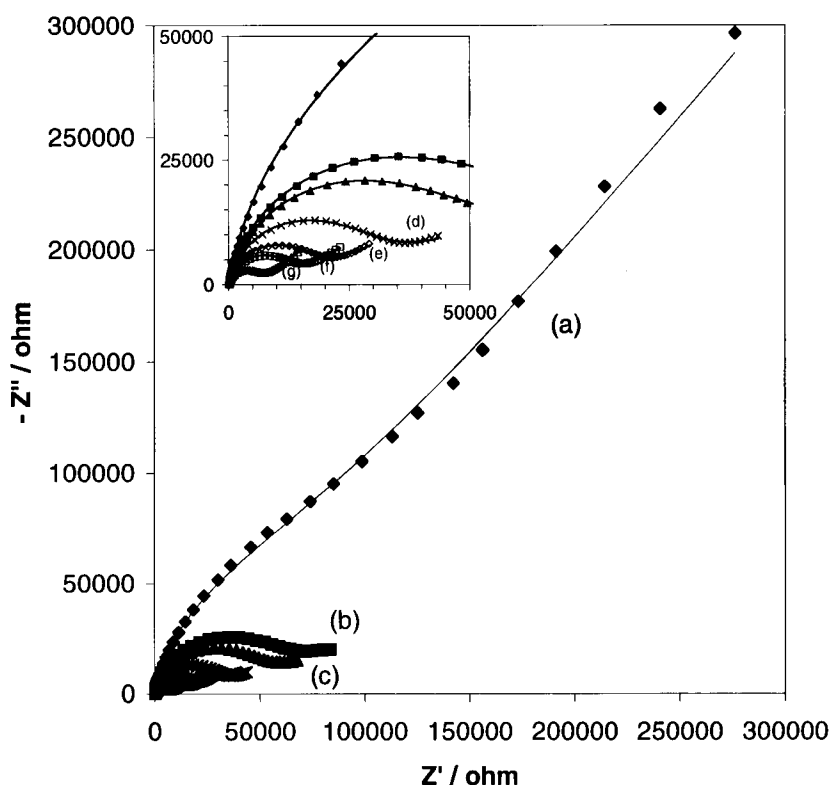


Figura 5.3: Diagramas de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 1 mM + $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1 mM em (a) NaClO₄ 0,1 M, (b) NaClO₄ 0,1 M + Ba(ClO₄)₂ 0,5 mM, (c) NaClO₄ 0,099 M + Ba(ClO₄)₂ 1 mM, (d) NaClO₄ 0,098 M + Ba(ClO₄)₂ 2 mM, (e) NaClO₄ 0,096 M + Ba(ClO₄)₂ 4 mM, (f) NaClO₄ 0,094 M + Ba(ClO₄)₂ 6 mM, (g) NaClO₄ 0,08 M + Ba(ClO₄)₂ 0,02 M, ao potencial de equilíbrio do par $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas representam o ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados.

Este tipo de comportamento é semelhante ao observado com o aumento do número de camadas do filme de polieletrólitos, descrito no capítulo 3, agora no sentido contrário (então, os picos dos voltamogramas cíclicos davam lugar a patamares e observava-se o aumento da impedância do processo).

Tabela 5.2: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.18 (b), ajustado aos resultados de EIE obtidos com eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN)₆]³⁻ 1 mM em NaClO₄ (0,1 - c) M + Ba(ClO₄)₂ c M, representados na Figura 5.3.

c	R _Ω	Q ₁	R' _{ic}	Q ₂	Y ₀		n ₁	Y ₀	n ₂
					/ Ω	/ Ω s ⁿ			
0	194 ± 4	(6,3 ± 0,2) × 10 ⁻⁷	(9 ± 1) × 10 ⁴	(0,328 ± 0,008) × 10 ⁻⁵	0,920 ± 0,005	(9 ± 1) × 10 ⁴	0,920 ± 0,005	(0,328 ± 0,008) × 10 ⁻⁵	0,54 ± 0,02
0,0005	194 ± 3	(6,8 ± 0,3) × 10 ⁻⁷	(2 ± 2) × 10 ⁴	(1,5 ± 0,4) × 10 ⁻⁵	0,918 ± 0,006	(2 ± 2) × 10 ⁴	0,918 ± 0,006	(1,5 ± 0,4) × 10 ⁻⁵	0,15 ± 0,05
0,001	187 ± 3	(7,4 ± 0,4) × 10 ⁻⁷	(2 ± 1) × 10 ⁴	(2,0 ± 0,6) × 10 ⁻⁵	0,914 ± 0,006	(2 ± 1) × 10 ⁴	0,914 ± 0,006	(2,0 ± 0,6) × 10 ⁻⁵	0,15 ± 0,05
0,002	193 ± 3	(7,6 ± 0,4) × 10 ⁻⁷	(1,7 ± 0,5) × 10 ⁴	(3,9 ± 0,7) × 10 ⁻⁵	0,918 ± 0,006	(1,7 ± 0,5) × 10 ⁴	0,918 ± 0,006	(3,9 ± 0,7) × 10 ⁻⁵	0,19 ± 0,04
0,004	188 ± 3	(8,6 ± 0,4) × 10 ⁻⁷	(1,4 ± 0,1) × 10 ⁴	(6,8 ± 0,5) × 10 ⁻⁵	0,912 ± 0,006	(1,4 ± 0,1) × 10 ⁴	0,912 ± 0,006	(6,8 ± 0,5) × 10 ⁻⁵	0,29 ± 0,04
0,006	188 ± 3	(8,9 ± 0,4) × 10 ⁻⁷	(1,12 ± 0,07) × 10 ⁴	(8,4 ± 0,5) × 10 ⁻⁵	0,911 ± 0,006	(1,12 ± 0,07) × 10 ⁴	0,911 ± 0,006	(8,4 ± 0,5) × 10 ⁻⁵	0,34 ± 0,03
0,02	171 ± 3	(9,3 ± 0,5) × 10 ⁻⁷	(0,58 ± 0,02) × 10 ⁴	(10,2 ± 0,2) × 10 ⁻⁵	0,913 ± 0,006	(0,58 ± 0,02) × 10 ⁴	0,913 ± 0,006	(10,2 ± 0,2) × 10 ⁻⁵	0,41 ± 0,02

Tal como foi descrito anteriormente, este tipo de comportamento poderá ser atribuído a uma alteração estrutural do filme, com consequências na sua permeabilidade. Como já foi referido, a presença de catião Ba^{2+} em solução afecta a estrutura do filme, uma vez que compete directamente com o policatión na associação com o polianión para a formação dos pares iónicos que conferem estabilidade ao filme [69]. Assim, o aumento da concentração de Ba^{2+} em solução provoca um acréscimo de competição com o policatión, podendo provocar ruptura de alguns dos pares poli-iónicos formados, contribuindo para que o filme adquira uma estrutura progressivamente menos densa. O transporte da sonda electroquímica através do filme é então facilitado, que se traduz na diminuição da resistência de transferência de carga aparente, R'_{tc} , devido à diminuição da resistência do filme ou da resistência de transporte associada, referida no capítulo 3 [170].

Outra explicação deriva do facto de ser conhecida a interacção de catões metálicos na reacção de oxidação-redução do hexacianoferrato, tendo sido mesmo sugerida a formação de um complexo intermediário envolvendo o catião metálico e o hexacianoferrato [180, 181]. Uma vez que esse complexo teria menor carga negativa, o seu transporte através do filme seria facilitado por efeito de Donnan (quanto menor a carga do ião, menor é a repulsão por parte das cargas fixas no interior do filme de polieletrólitos), provocando um aumento de intensidade de corrente e diminuição da impedância do processo, tal como é observado. Para avaliar esta hipótese, estudou-se o efeito do aumento da concentração de Ba^{2+} em solução na reacção de outra sonda electroquímica, $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, para a qual a interacção com Ba^{2+} é electrostaticamente impedida. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.4 (VC) e Figura 5.5 (EIE).

Tal como acontecia no caso do hexacianoferrato, a intensidade de corrente aumenta com o aumento da concentração de Ba^{2+} . Observa-se ainda a alteração da forma dos voltamogramas, em que os patamares dão lugar a picos cada vez mais bem definidos. Dos valores das intensidades de corrente e dos potenciais de pico indicados na Tabela 5.3, é possível também constatar-se a aproximação progressiva da intensidade de corrente do pico anódico à intensidade de corrente do pico catódico, bem como a diminuição da diferença de potencial entre picos com o aumento da concentração de Ba^{2+} em solução, sugerindo um aumento da reversibilidade do processo ou a eventual alteração do mecanismo de transporte de massa da espécie electroactiva.

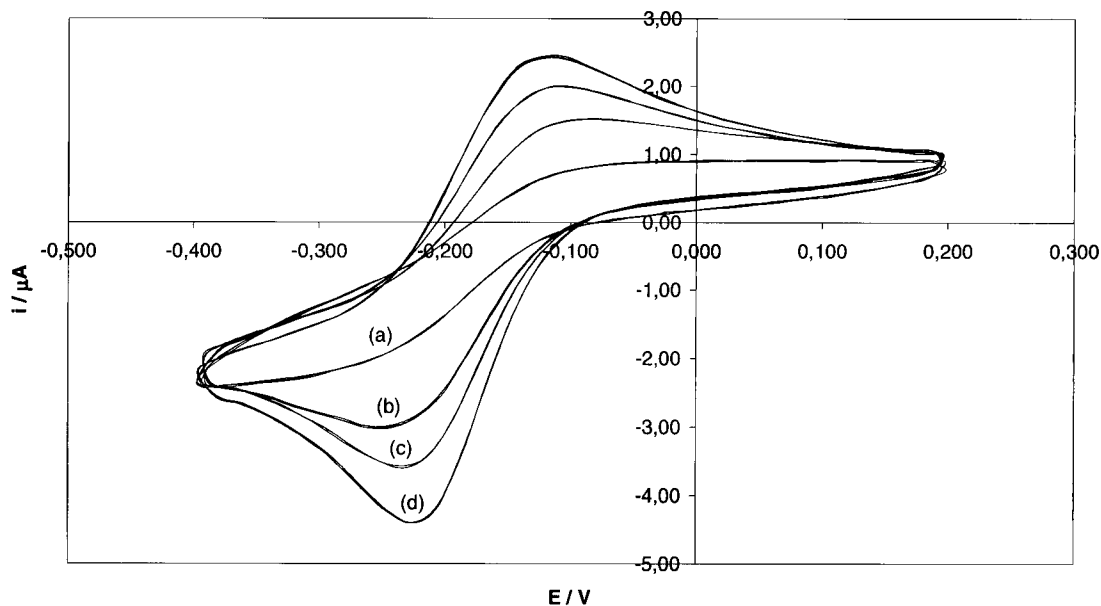


Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos obtidos com eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃ na presença de [Ru(NH₃)₆]³⁺ 1 mM em (a) NaNO₃ 0,1 M, (b) NaNO₃ 0,1 M + Ba(NO₃)₂ 0,5 mM, (c) NaNO₃ 0,098 M + Ba(NO₃)₂ 2 mM, (d) NaNO₃ 0,094 M + Ba(NO₃)₂ 6 mM, com velocidade de varrimento $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

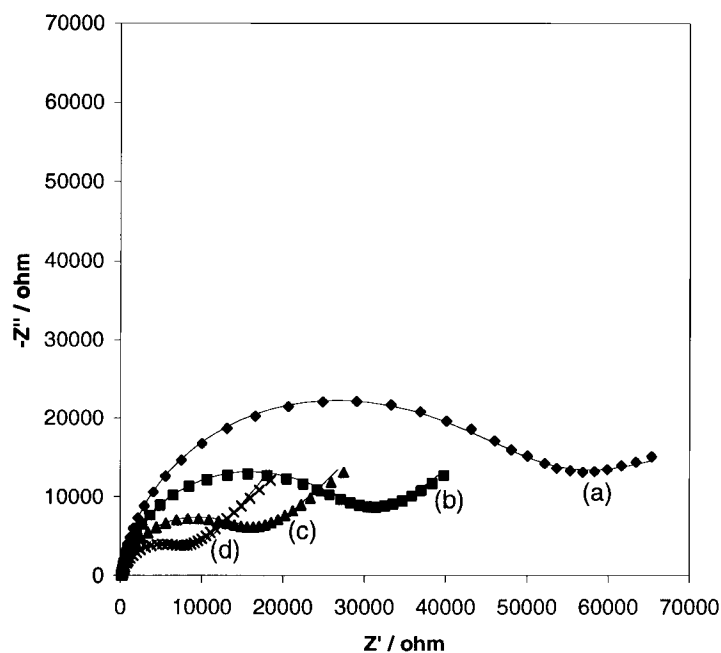


Figura 5.5: Diagramas de EIE obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃ na presença de [Ru(NH₃)₆]³⁺ 1 mM em (a) NaNO₃ 0,1 M, (b) NaNO₃ 0,1 M + Ba(NO₃)₂ 0,5 mM, (c) NaNO₃ 0,098 M + Ba(NO₃)₂ 2 mM, (d) NaNO₃ 0,094 M + Ba(NO₃)₂ 6 mM, ao potencial de equilíbrio do par [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+}, num intervalo de frequências de 10000 a 0,1 Hz. As linhas representam o ajuste do modelo do circuito da Figura 3.18 (b) aos pontos experimentais representados.

Tabela 5.3: Valores de intensidades de corrente e potenciais de pico relativos aos voltamogramas da Figura 5.4, obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃ na presença de diferentes concentrações de Ba²⁺ em solução.

[Ba ²⁺] / M	E _{pa} / V	i _{pa} / μA	E _{pc} / V	E _{p/2} / V	i _{pc} / μA	ΔE _p / V	i _{pa} / i _{pc}
0	<i>não há picos, mas sim patamares</i>						
0,0005	-83	1,45	249	-170	-2,83	166	0,512
0,002	-108	2,11	232	-165	-3,52	124	0,599
0,006	-113	2,70	224	-164	-4,30	111	0,628

A impedância do processo electroquímico diminui com o aumento da concentração de Ba²⁺ em solução, fundamentalmente devido à diminuição da resistência de transferência de carga aparente, de $3,9 \times 10^4 \Omega$ na ausência de Ba²⁺, para $0,9 \times 10^4 \Omega$ na presença de Ba²⁺ 0,006 M. Dada a enorme semelhança entre os efeitos provocados pelo catião Ba²⁺ sobre as duas sondas electroquímicas, é de crer que esse efeito não poderá ser atribuído à interacção do catião Ba²⁺ com a sonda electroquímica, pelo que será atribuído à alteração das propriedades do filme.

Considerando que o catião Ba²⁺ pode competir directamente com o policatião para a formação de pares iónicos com o polianião, pôs-se a hipótese da variação das respostas electroquímicas ser causada pela destruição ou remoção do filme com a adição de Ba²⁺. Essa destruição ou remoção do filme seria consequência da destruição dos pares poli-iónicos responsáveis pela organização estrutural do filme. Para testar a hipótese, mediu-se a massa de um filme com cinco pares de camadas, (PSS+PAH)₅, durante a adição de solução de Ba²⁺, recorrendo à balança de cristal de quartzo. O resultado das medições efectuadas está representado na Figura 5.6.

Observa-se um ligeiro aumento da frequência de vibração do cristal com a adição de solução de Ba²⁺. Note-se que o aumento da frequência de vibração é de 10 Hz e que a adição de uma camada de PAH provoca uma variação de frequência de vibração de cerca de 32 Hz (secção 2.4. I.). Poder-se-á argumentar que a variação de frequência de vibração observada corresponde à alteração da massa do filme de polielectrólitos. Todavia, a remoção de parte de uma camada, por si só, não justifica a alteração observada nas respostas electroquímicas. Comparando com os resultados obtidos com filmes com diferentes números de camadas, verifica-se que, se o efeito fosse explicado pela remoção do filme, seria necessário que essa remoção fosse bastante significativa para que se observasse tal alteração na resposta electroquímica. Além do mais, a variação da frequência de vibração observada pode ser

apenas um artefacto experimental. A adição de solução de Ba^{2+} à solução da célula provocou, naturalmente, um aumento de volume desta última. Verificou-se, numa experiência paralela, que o aumento de volume da solução da célula causa um aumento da frequência de vibração da mesma ordem de grandeza da variação observada com a adição de solução de Ba^{2+} (alguns Hz).

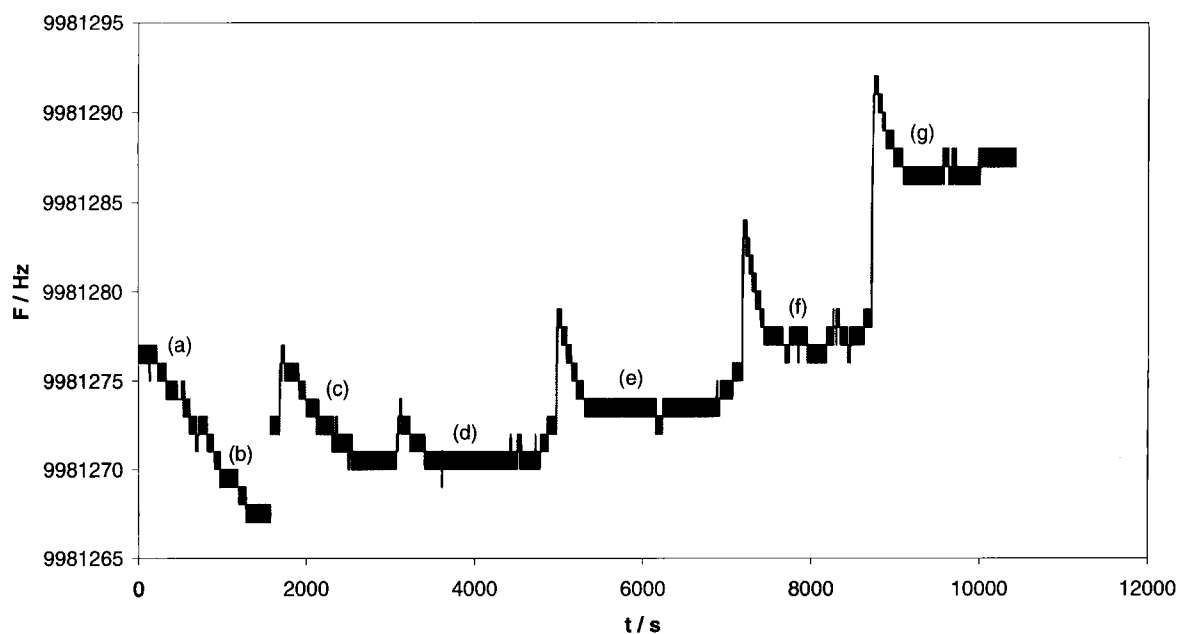


Figura 5.6: Variação da frequência de vibração do cristal de quartzo, modificado com um filme $(\text{PSS}+\text{PAH})_5$, durante a adição de solução de Ba^{2+} à solução de NaClO_4 0,1 M existente na célula, originando uma concentração de Ba^{2+} na célula igual a (a) 0,5 mM, (b) 1 mM, (c) 4 mM, (d) 6 mM, (e) 10 mM, (f) 20 mM e (g) 50 mM.

A possibilidade de destruição ou remoção do filme por acção da adição de solução de Ba^{2+} foi também avaliada por espectroscopia de UV, recorrendo às bandas de absorção dos anéis aromáticos do PSS. Assim, preparou-se um filme com nove camadas de polieletrólitos, $(\text{PSS}+\text{PAH})_4+\text{PSS}$, numa lâmina de quartzo, que foi mergulhada em solução de NaClO_4 0,5 M durante uma noite e posteriormente mergulhada em solução de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 0,5 M, no sentido de submeter o filme a condições semelhantes às que tinha sido sujeito o filme analisado electroquimicamente. Os espectros de UV obtidos após a preparação do filme e após cada uma das imersões são apresentados na Figura 5.7. Apresenta-se também o espectro obtido durante a construção do filme, após a deposição de oito camadas, para melhor avaliar a eventual variação de absorvância.

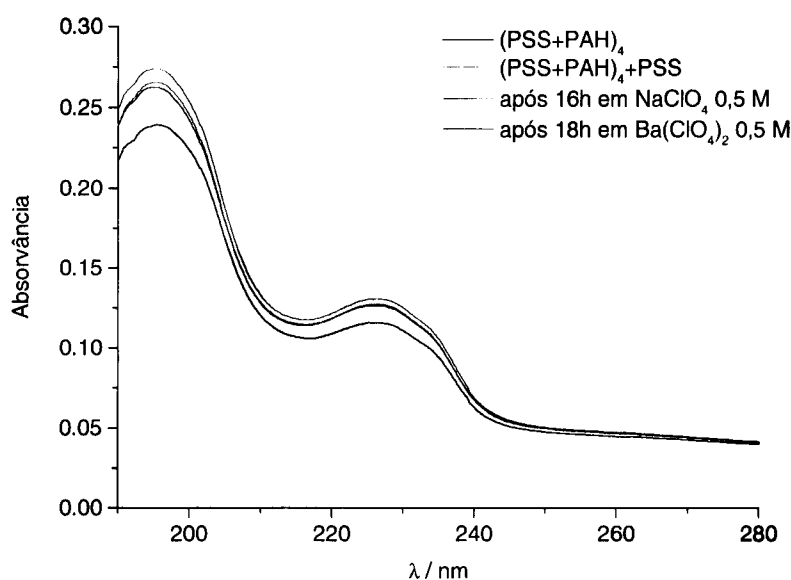


Figura 5.7: Espectros de UV de um filme com nove camadas, $(\text{PSS}+\text{PAH})_4+\text{PSS}$, obtidos após a construção do filme, após a imersão em solução de NaClO_4 0,5 M durante uma noite e após a subsequente imersão em solução de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 0,5 M durante uma noite. Apresenta-se também o espectro obtido após a deposição da oitava camada, para comparação.

A imersão do filme de polieletrólitos na solução de NaClO_4 provocou uma ligeira diminuição da absorvância das bandas características dos anéis aromáticos, constituintes do PSS. Esta diminuição pode ser devida à remoção parcial de PSS da última camada, provocada pela ruptura de algumas ligações poli-iônicas em consequência da blindagem de carga levada a cabo pelos iões do electrólito, mas pode também significar um efeito de reorganização do filme, causado pela imersão prolongada numa solução de electrólito. A consequente imersão em solução de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ não parece provocar alterações no filme, a julgar pela equivalência dos espectros obtidos após as respectivas imersões, corroborando os resultados obtidos através da balança de cristal de quartzo, que indicam não haver destruição ou remoção do filme por acção de Ba^{2+} .

I. Avaliação do desempenho do sensor a Ba^{2+}

A Figura 5.8 mostra os voltamogramas lineares de um eléctrodo rotativo de disco $\text{Au}+\text{cisteamina}+(\text{PSS}+\text{PAH})_3+\text{PSS}$, animado de uma velocidade de 900 rpm e mergulhado numa solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, à qual se adicionou quantidades crescentes de catião Ba^{2+} .

Tal como se tinha observado na análise por voltametria cíclica, descrita anteriormente, observa-se um aumento da intensidade de corrente com o aumento da concentração de Ba^{2+} , acompanhado por uma progressiva modificação da forma dos voltamogramas.

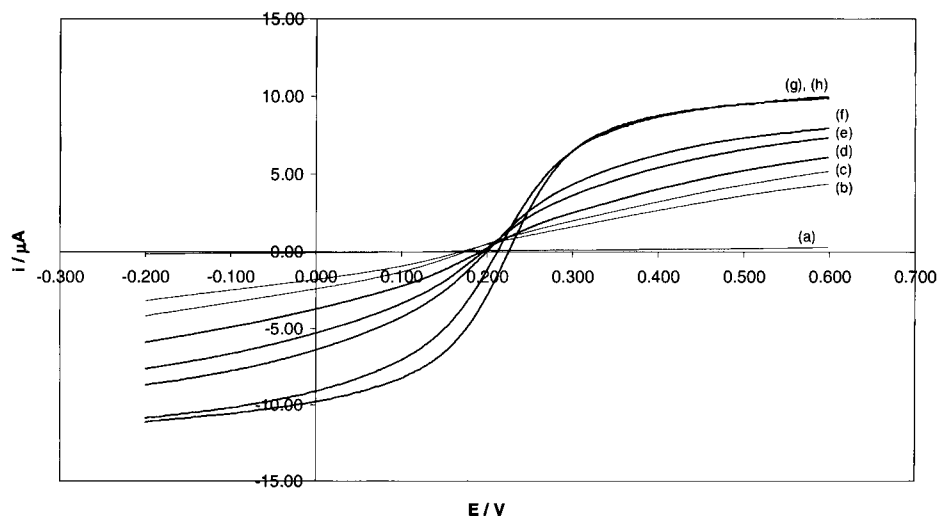


Figura 5.8: Voltamogramas obtidos com um eléctrodo rotativo de disco de Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS, com velocidade de rotação de 900 rpm, na presença de [Fe(CN)₆]⁴⁻ 1 mM + [Fe(CN)₆]³⁻ 1 mM em (a) NaClO₄ 0,1 M, (b) NaClO₄ 0,1 M + Ba(ClO₄)₂ 0,5 mM, (c) NaClO₄ 0,099 M + Ba(ClO₄)₂ 1 mM, (d) NaClO₄ 0,098 M + Ba(ClO₄)₂ 2 mM, (e) NaClO₄ 0,096 M + Ba(ClO₄)₂ 4 mM, (f) NaClO₄ 0,094 M + Ba(ClO₄)₂ 6 mM, (g) NaClO₄ 0,08 M + Ba(ClO₄)₂ 0,02 M, (h) NaClO₄ 0,05 M + Ba(ClO₄)₂ 0,05 M, com velocidade de varrimento $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Essa alteração da forma sugere um aumento da reversibilidade do processo com o aumento da concentração de Ba²⁺ em solução, suportado pelo aumento do declive da representação gráfica de $\log\left(\frac{i_{Lc} - i}{i - i_{La}}\right)$ vs potencial (Figura 5.9). Incluiu-se também na Figura 5.9, para comparação, a representação gráfica esperada para uma reacção reversível envolvendo a troca de um electrão (declive igual a 1/0,05916 V⁻¹ a 298 K).

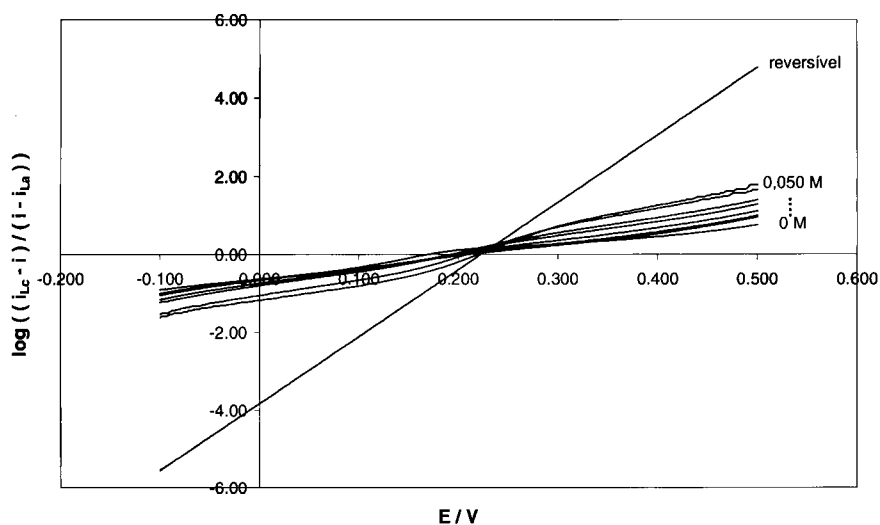


Figura 5.9: Representação gráfica de $\log\left(\frac{i_{Lc} - i}{i - i_{La}}\right)$ em função do potencial aplicado, para resultados obtidos com um eléctrodo rotativo de disco de Au+cisteamina+(PSS+PAH)₃+PSS na presença de diferentes concentrações de Ba²⁺ em solução (entre 0 e 0,050 M). Inclui-se também a representação linear esperada para um sistema reversível envolvendo a troca de um electrão.

A variação da intensidade de corrente em função da concentração de Ba^{2+} em solução está representada na Figura 5.10 e permite observar que o aumento é progressivamente menor, até atingir um máximo a partir de $0,02\text{ M}$.

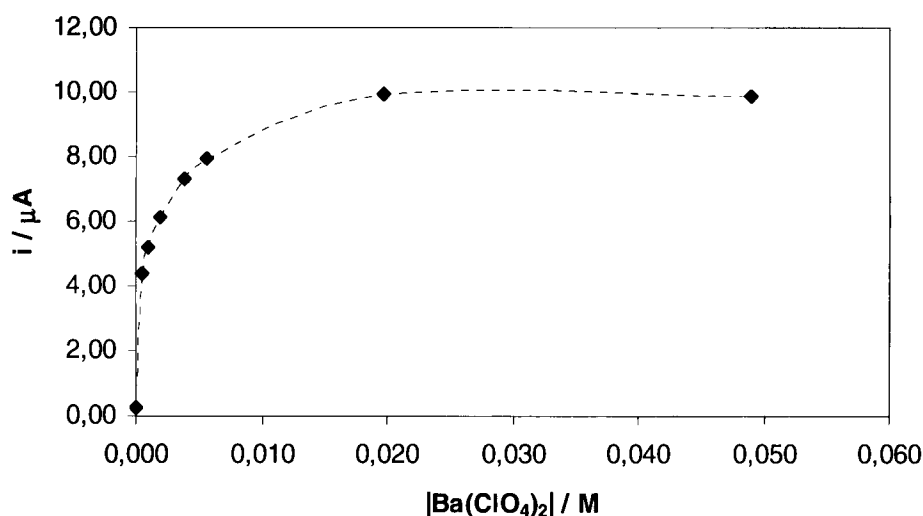


Figura 5.10: Variação da intensidade de corrente, medida a $E = 600\text{ mV}$, em função da concentração de Ba^{2+} em solução, obtida na análise de um eléctrodo $\text{Au+cisteamina}+(\text{PSS}+\text{PAH})_3+\text{PSS}$, com velocidade de rotação de 900 rpm , na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} 1\text{ mM}$ + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 1\text{ mM}$ em $\text{NaClO}_4 (0,1 - c)\text{ M} + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2\text{ c M}$.

Esta sensibilidade à presença de Ba^{2+} em solução apresentada pelos filmes de polielectrólitos potencia o desenvolvimento de um sensor para Ba^{2+} utilizando este tipo de sistemas. De facto, como se viu anteriormente, os filmes de polielectrólitos do tipo $(\text{PSS}+\text{PAH})_{N/2}$ não são destruídos por acção de Ba^{2+} , pelo que a alteração observada na resposta electroquímica é resultado do reconhecimento molecular desses filmes.

O filme é sensível à presença de Ba^{2+} em solução em concentração igual ou superior a $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ e a partir de $0,02\text{ M}$ o processo atinge a saturação. Neste intervalo de concentrações obtém-se uma relação linear da intensidade de corrente com o logaritmo da concentração de Ba^{2+} , ilustrada no gráfico da Figura 5.11, lançando a base para a construção de um sensor amperométrico.

A relação linear entre a intensidade de corrente e o logaritmo da concentração de Ba^{2+} em solução poderá estar relacionada com um mecanismo de adsorção de Ba^{2+} no filme, através da formação de pares iónicos com os grupos sulfonato do PSS. Essa adsorção de Ba^{2+} no filme resulta na sua alteração estrutural, responsável pela variação das propriedades de

transporte iónico através do filme. Assim, seguindo o modelo dos caminhos preferenciais referido nos capítulos anteriores, que considera a existência de canais preferenciais para o transporte da espécie electroactiva ao longo do filme até à superfície do eléctrodo, a adsorção de Ba^{2+} fará aumentar o número ou o tamanho desses canais através de alterações conformacionais dos polielectrólitos que constituem o filme.

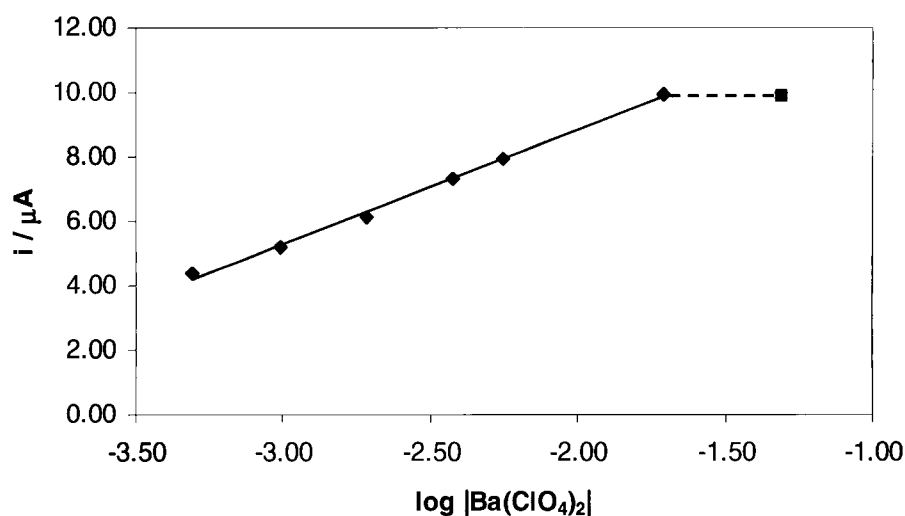


Figura 5.11: Variação da intensidade de corrente em função do logaritmo da concentração de Ba^{2+} em solução. A intensidade de corrente, medida a $E = 600 \text{ mV}$, foi obtida no estudo de um eléctrodo $\text{Au} + \text{cisteamina} + (\text{PSS} + \text{PAH})_3 + \text{PSS}$, com velocidade de rotação de 900 rpm, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} 1 \text{ mM} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 1 \text{ mM}$ em $\text{NaClO}_4 (0,1 - c) \text{ M} + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 c \text{ M}$. A linha a tracejado indica a zona de saturação do sistema.

O desenvolvimento de canais para o transporte de iões altamente carregados na presença de um analito foi já descrito, constituindo o princípio básico de funcionamento dos chamados «sensores de canais iónicos» (*ion channel sensors*) [202, 203]. De facto, Schön *et al.* descrevem um comportamento do transporte de espécies electroactivas através de uma camada de proteínas em função do pH semelhante ao aqui observado: verifica-se um aumento da intensidade de corrente com o aumento do pH da solução, que resulta do maior transporte das espécies. O aumento da intensidade de corrente é também linear com o logaritmo da concentração de uma espécie presente em solução ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$) até uma altura em que atinge a saturação [203].

A existência dos canais para transporte iónico e sua alteração em consequência da presença de Ba^{2+} pode ser demonstrada recorrendo à análise de filmes de polielectrólitos por microscopia de força atómica (AFM). A Figura 5.12 representa o resultado da análise de um filme de polielectrólitos com doze pares de camadas, $(\text{PSS} + \text{PAH})_{12}$ e a Figura 5.13 representa

o resultado da análise de um filme igual, mas após a imersão em solução de Ba^{2+} durante uma noite. Ambas as análises foram feitas com os filmes secos.

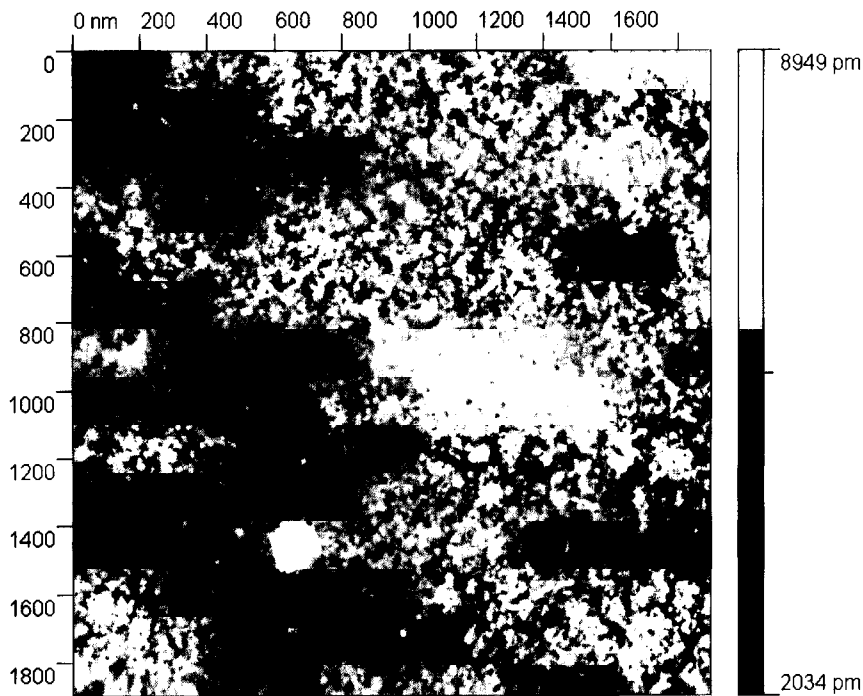


Figura 5.12: Imagem de microscopia de força atômica de um filme de polieletrólitos com doze pares de camadas, $(PSS+PAH)_{12}$, depositado sobre mica.

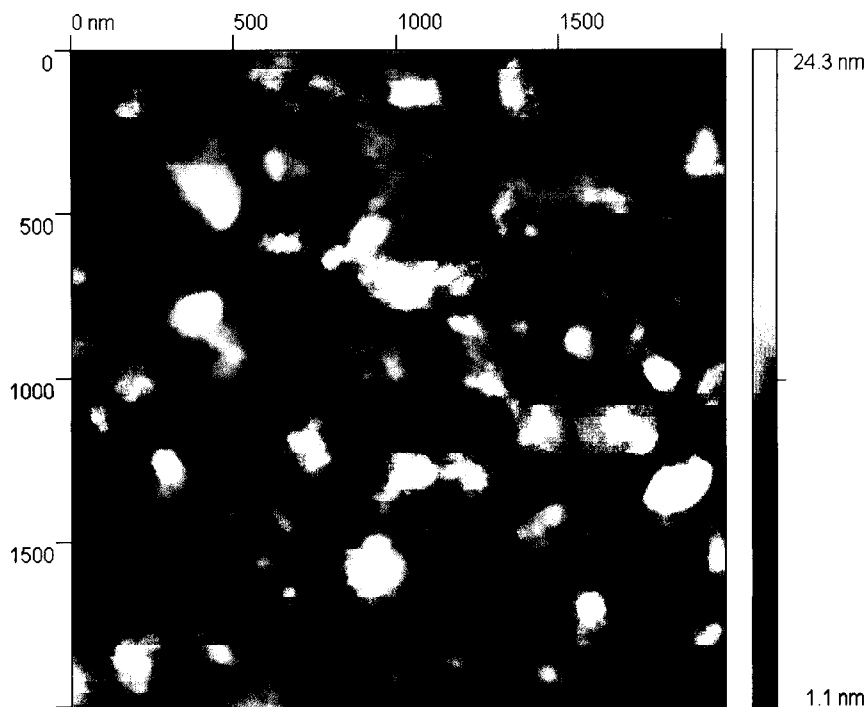
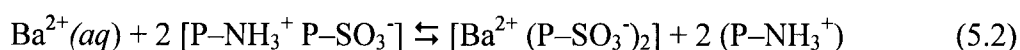
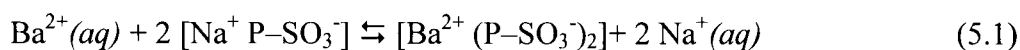


Figura 5.13: Imagem de microscopia de força atômica de um filme de polieletrólitos com doze pares de camadas, $(PSS+PAH)_{12}$, depositado sobre mica, após a imersão em solução de catião bário durante uma noite.

Como se observa pela comparação das imagens, a imersão em solução de Ba^{2+} provoca uma alteração estrutural bastante significativa. O filme não sujeito à imersão apresenta uma estrutura uniforme, com uma rugosidade de cerca de 7 nm, com pequenos buracos distribuídos pela superfície com um diâmetro da ordem dos 10 ou 20 nm (pontos pretos na Figura 5.12). Todavia, aquele que foi sujeito à imersão em solução de Ba^{2+} apresenta uma estrutura com maior rugosidade – cerca de 23 nm – em reflexo da existência de buracos com maiores dimensões, apresentando diâmetros da ordem das várias dezenas de nanómetros, podendo mesmo ultrapassar a centena de nanómetros (zonas pretas na Figura 5.13).

A alteração do tamanho dos buracos, que corresponderão aos canais de transporte iónico, mostra que a estrutura do filme se altera na presença de Ba^{2+} , constituindo assim um «sensor de canal iónico» para esse catião.

A alteração estrutural dos filmes de polielectrólitos na presença de Ba^{2+} é devida à adsorção deste catião através da formação de pares iónicos com os grupos sulfonato do polianião ($P-SO_3^-$), podendo envolver destruição de pares poli-iónicos, de acordo com os esquemas reaccionais seguintes [69]:



Com o objectivo de demonstrar esta interacção entre Ba^{2+} e os grupos sulfonato do PSS, analisaram-se várias misturas de solução de PSS e solução de Ba^{2+} , com diferentes quantidades de bário, por espectroscopia de UV-Visível. A Figura 5.14 pretende ilustrar os resultados obtidos nessa análise.

Observa-se um aumento da absorvância da mistura com o aumento da concentração da solução de Ba^{2+} , em todo o intervalo de comprimentos de onda utilizados. Este aumento da absorvância para todos os comprimentos de onda só pode ser explicado pela existência de um bloqueio à passagem da radiação até ao detector. Esse bloqueio é devido à presença de um precipitado, resultante da reacção de formação de pares iónicos entre Ba^{2+} e os grupos sulfonato do polímero. A quantidade de precipitado é tanto maior quanto maior for a concentração de Ba^{2+} , sendo visível a olho nu quando se utilizam as soluções de Ba^{2+} mais concentradas.

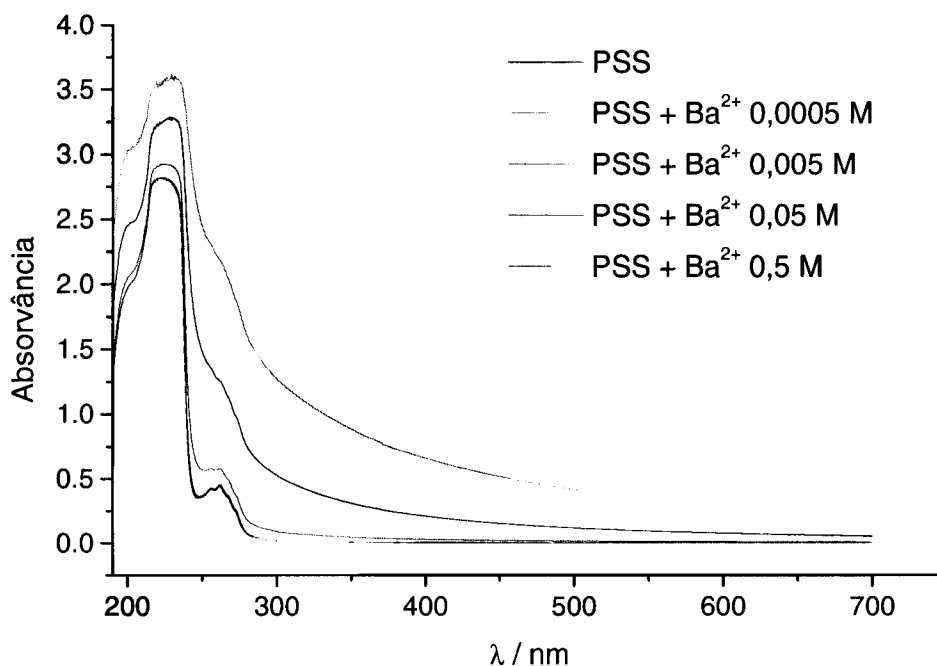


Figura 5.14: Espectros de UV-Visível de várias misturas de solução de PSS 1 mM (relativamente ao monômero) com soluções de Ba²⁺ com diferentes concentrações, indicadas no gráfico.

A reversibilidade da ligação do catião bário ao filme de polieletrólitos e consequente alteração estrutural foi avaliada através da tentativa de remoção de catião bário do filme por complexação com EDTA ou precipitação com sulfato de sódio ou sulfato de guanidinium e consequente lixiviação. A análise, por espectroscopia de impedância electroquímica, de um filme de polieletrólitos previamente mergulhado em solução de Ba²⁺, após a imersão nas soluções dos referidos compostos, mostrou que, em qualquer dos casos, a resposta de impedância se mantinha constante ou, sofrendo alteração, recuperava o comportamento anterior à tentativa de remoção de Ba²⁺ com o prolongamento da imersão na solução de análise: NaClO₄ + [Fe(CN)₆]^{3-/4-} [132]. Ficou assim patente que a interacção entre Ba²⁺ e o grupo sulfonato do polianião é forte, provocando alterações praticamente irreversíveis na estrutura do filme de polieletrólitos e consequentemente nas suas propriedades, inviabilizando, para já, o desenvolvimento de um sensor reutilizável.

Capítulo

6. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

6.1. Principais conclusões

Com o trabalho desenvolvido pretendeu-se compreender o processo de transporte iónico através de filmes de polielectrólitos, construídos pela técnica da automontagem electrostática. Para tal, estudou-se a permeabilidade de filmes de polielectrólitos com diferentes números de camadas a uma espécie electroactiva. As variações de permeabilidade foram interpretadas à luz do modelo dos caminhos preferenciais, que permitiu também interpretar o efeito da temperatura e do electrólito de suporte nessa permeabilidade.

I. Permeabilidade de filmes com diferentes números de camadas

O modelo dos caminhos preferenciais atribui a alteração da permeabilidade dos filmes com o aumento do número de camadas à predominância de diferentes estruturas ao longo do processo de crescimento do filme. O esquema da Figura 6.1 pretende ilustrar o processo de construção de um filme de polielectrólitos na superfície de um eléctrodo de ouro. Para que seja possível iniciar a construção de filmes de polielectrólitos na superfície de ouro, é necessário que esta apresente uma densidade de carga não nula. Esta densidade de carga é conseguida através da modificação da superfície do eléctrodo com alcanotóis ω -modificados, nos quais o grupo em posição ω é um grupo iónico ou ionizável. Quanto menor for o comprimento da cadeia carbonada do alcanotiol, menos organizada é a monocamada formada, levando à existência de um número crescente de defeitos. Devido à existência desses defeitos, a deposição da primeira camada de polielectrólito não é capaz de cobrir completamente a superfície do eléctrodo, restando um determinado número de locais não cobertos, acessíveis a espécies electroactivas presentes em solução. De facto, só com a sucessiva deposição de camadas de polielectrólitos se vai cobrindo progressivamente a superfície do eléctrodo, até se atingir uma situação em que toda a superfície está coberta. Durante a construção do filme, a sua espessura vai aumentando com o aumento do número de camadas e os locais não cobertos, que se vão reduzindo em número e tamanho, vão evoluindo para canais. Estes canais constituem locais preferenciais para o transporte da espécie electroactiva da solução até

à superfície do eléctrodo. O número e diâmetro médio dos canais vai diminuindo com a deposição de camadas de polielectrólitos e o filme torna-se progressivamente menos permeável. Após a deposição de um determinado número de camadas (10, para filmes de PSS+PAH, preparados nas condições utilizadas neste trabalho), toda a superfície do eléctrodo estará coberta e o filme terá comportamento que se assemelha ao de uma membrana homogénea. Nesta situação, o aumento do número de camadas apenas conduz ao aumento da espessura da membrana. O transporte da espécie electroactiva ainda é possível, difundindo-se através do filme com um determinado coeficiente de difusão, significativamente menor que em solução.

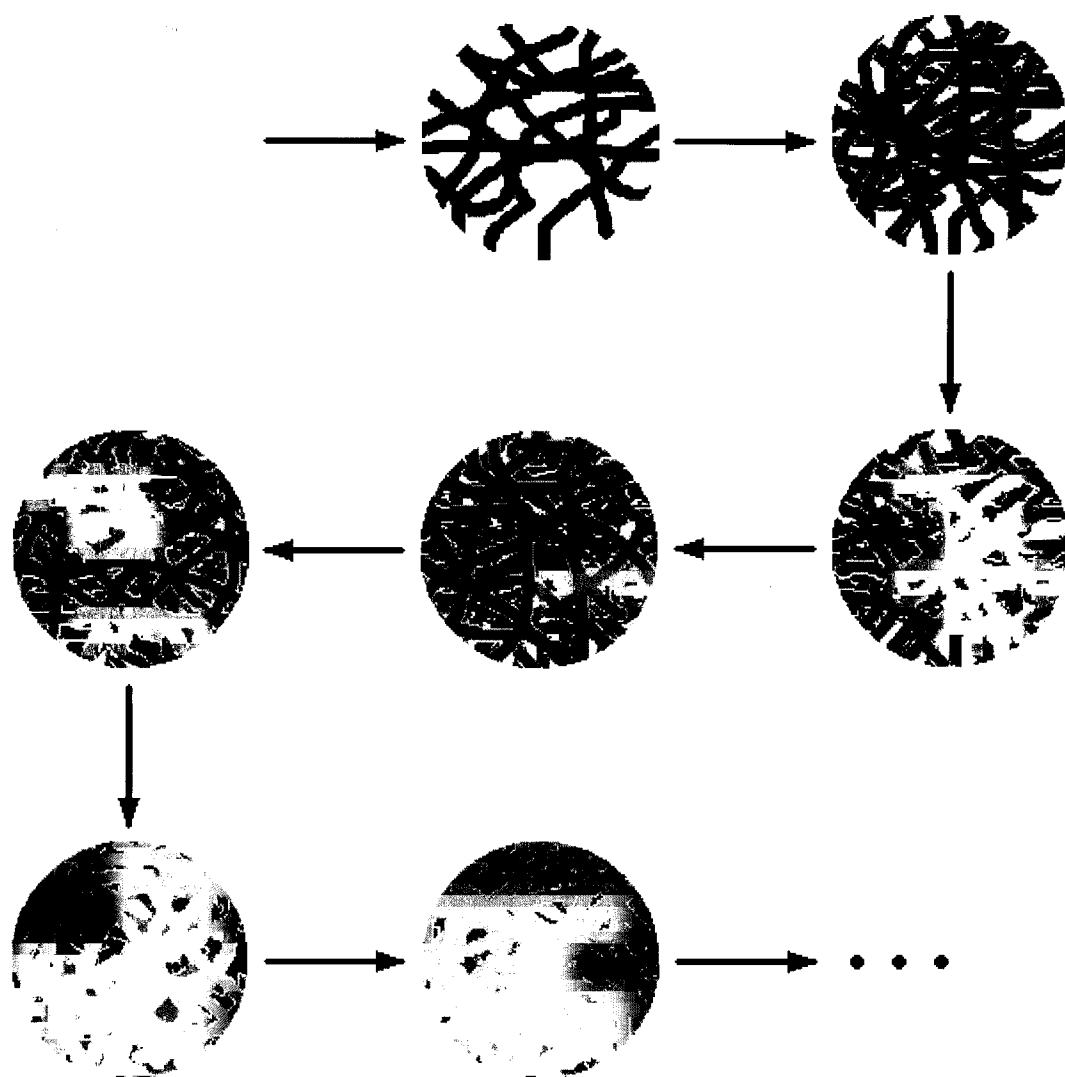


Figura 6.1: Esquema ilustrativo da construção de um filme de polielectrólitos na superfície de um eléctrodo de ouro.

II. Efeito do modificante na permeabilidade

O modelo dos caminhos preferenciais assenta na existência de defeitos na superfície do eléctrodo em virtude da sua modificação com a camada de alcanotiol. Alcanotiois com cadeias carbonadas de comprimentos diferentes originam monocamadas com organizações e graus de cobertura diferentes. Utilizando um alcanotiol com cadeia mais longa, obtém-se uma monocamada com maior grau de cobertura, alterando o ponto de partida para a construção dos filmes de polielectrólitos. Uma vez que o número inicial de defeitos é menor, o filme atinge um comportamento semelhante ao de uma membrana homogénea para menor número de camadas.

III. Efeito da temperatura e do electrólito de suporte na permeabilidade

Demonstrou-se a possibilidade de alteração da permeabilidade de filmes de polielectrólitos após a sua preparação, através da variação de condições como a temperatura ou a solução em contacto com o filme. Verificou-se que o transporte de uma espécie electroactiva através de um filme de polielectrólitos, nomeadamente $(PSS+PAH)_{N/2}$, depositado num eléctrodo, pode ser facilitado aumentando a temperatura ou a força iónica da solução na qual o filme se encontra mergulhado. Esse mesmo transporte pode ser dificultado baixando a temperatura da solução ou, em alguns casos, alterando a solução por outra de menor força iónica.

O modelo dos caminhos preferenciais atribui as alterações no transporte da espécie electroactiva a modificações na estrutura do filme, com consequências na sua permeabilidade. Essas modificações, reflectidas na variação observada nos resultados de impedância electroquímica, podem ser descritas em termos de resistência do filme, grau de cobertura, raio médio dos poros e coeficiente de difusão da espécie electroactiva no filme. A Figura 6.2 apresenta um resumo desta interpretação.

O aumento da permeabilidade com o aumento da temperatura é interpretado como uma alteração do coeficiente de difusão no filme, seguindo a lei de Arrhenius, juntamente com a diminuição da resistência do filme que é consistente com o aumento de entropia que favorece a mobilidade de espécies iónicas [72, 176, 179].

O aumento da permeabilidade com a alteração do electrólito de suporte deve-se a uma diminuição da resistência do filme e do grau de cobertura (o raio médio dos poros aumenta), devido à forte interacção entre os catiões multivalentes e os polianiões [184], competindo com

os pares poli-iónicos formados que sustentam o filme [48, 69], favorecendo deste modo a formação de caminhos – canais e capilares – para o transporte iónico. A resistência do filme estará também relacionada com a estrutura, uma vez que estará dependente da condutividade da solução que preenche os canais e cavidades existentes nos filmes (responsáveis pela maior parte do transporte iónico através deles), característicos de uma dada organização estrutural.

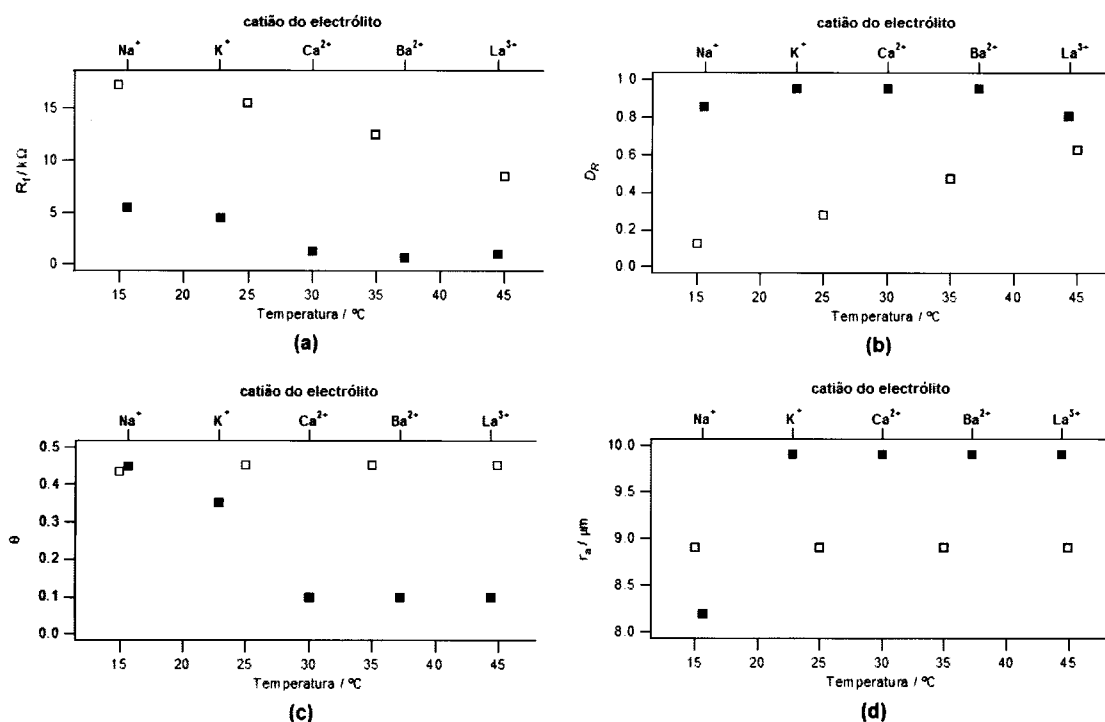


Figura 6.2: Resumo da variação dos parâmetros de ajuste do modelo dos caminhos preferenciais com a temperatura (quadrados abertos) e com a natureza do electrólito de suporte, representado pelo catião respectivo (quadrados preenchidos). A condutividade do electrólito aumenta na seguinte ordem do catião: $Na^+ < K^+ < Ca^{2+} < Ba^{2+} < La^{3+}$. (a) R_f – resistência do filme, (b) D_R – razão entre os coeficientes de difusão da espécie electroactiva no filme e em solução, (c) θ – grau de cobertura, (d) r_a – raio médio dos poros.

IV. Reconhecimento da presença de Ba^{2+} em solução

Com a melhor compreensão do processo de transporte de iões através dos filmes de polieletrólitos, potencia-se o desenvolvimento de aplicações que estão dependentes desta propriedade do sistema. Em particular, o efeito do electrólito de suporte revelou que os filmes apresentam permeabilidades diferentes a uma espécie electroactiva na presença de electrólitos diferentes. Esta propriedade de reconhecimento molecular foi explorada para o caso da presença de Ba^{2+} em solução. Observou-se que com o aumento da concentração de Ba^{2+} em solução, o filme se tornava mais permeável à espécie electroactiva. Esta variação de

permeabilidade foi atribuída ao desenvolvimento de canais ao longo do filme devido à reestruturação da matriz polimérica por acção da entrada de Ba^{2+} no filme. A formação de canais na presença de um analito, que favoreça o transporte de uma dada espécie, constitui o princípio de funcionamento dos sensores de canais iónicos. Assim, demonstrou-se a possibilidade de desenvolvimento de um sensor para catião bário utilizando filmes de polielectrólitos, atingindo o objectivo principal deste projecto de Doutoramento.

6.2. Perspectivas de trabalho futuro

O trabalho realizado sobre a permeabilidade de filmes de polielectrólitos potenciou o desenvolvimento de um sensor de canal iónico para Ba^{2+} utilizando filmes de polielectrólitos. Após o desenvolvimento do sensor, torna-se necessário estudar a influência dos interferentes no desempenho do sensor. Neste caso, os principais interferentes serão outros catiões multivalentes, capazes de alterar a estrutura dos filmes de polielectrólitos por blindagem electrostática da carga de cada polielectrólito que participa na construção do filme.

A interacção entre Ba^{2+} e o grupo sulfonato do PSS aparenta ser bastante forte, podendo ser responsável pela irreversibilidade observada para o sensor. Poderá tentar melhorar-se esta situação, substituindo o polianião, de modo a remover os grupos sulfonato do filme.

Como se referiu no capítulo 5, o desenvolvimento de sensores utilizando filmes de polielectrólitos também pode ser conseguida através da incorporação de espécies sensoras nos filmes. Por exemplo, prevê-se melhorar as propriedades de reconhecimento do catião Ba^{2+} através da modificação dos polielectrólitos. Este trabalho já foi iniciado, tendo-se descrito no capítulo 2 a construção de filmes com polielectrólitos modificados com complexos metálicos. A ligação de grupos hospedeiros do tipo éteres de coroa aos complexos metálicos permite desenvolver propriedades de reconhecimento molecular em solução, que se espera ver manifestadas em fase heterogénea pelos respectivos filmes de polielectrólitos modificados.

Para além da modificação de polielectrólitos, a incorporação da espécie sensora pode ser realizada por substituição de um dos polielectrólitos, como se pretende ilustrar com os exemplos seguintes.

I. Imobilização de nitrato reductase em filmes de polielectrólitos: construção de biossensor

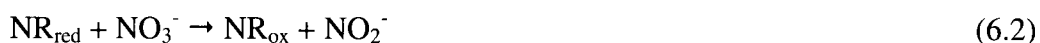
Seguindo um dos procedimentos mais comuns na construção de biossensores utilizando filmes de polielectrólitos, tentou incorporar-se uma enzima – nitrato reductase – num filme de polielectrólitos, por substituição do polianião.

I.1. Princípio de funcionamento do biossensor

A nitrato reductase catalisa a reacção de redução do nitrato a nitrito. A sua imobilização num filme de polielectrólitos, sem perda da actividade, permite desenvolver um biossensor para nitrato. O princípio de funcionamento do biossensor encontra-se ilustrado na Figura 6.3 e baseia-se na contribuição da corrente electrocatalítica para a intensidade de corrente relativa à reacção de uma espécie electroactiva, que funciona como regenerador da enzima [204] e que neste caso se identifica com o metilviologénio. Esta espécie é reduzida à superfície do eléctrodo, originando uma intensidade de corrente proporcional à concentração de espécie em solução, segundo o esquema químico seguinte:



Por seu lado, o nitrato não reage à superfície do eléctrodo, mas a sua redução a nitrito é catalisada pela enzima:



onde NR_{red} e NR_{ox} representam as formas reduzida e oxidada da enzima, respectivamente. De modo a que a enzima possa continuar a catalisar a reacção, é necessário que seja regenerada, o que acontece por reacção com MV^+ :



Esta reacção origina novamente MV^{2+} , que fica disponível para sofrer reacção à superfície do eléctrodo. Assim, a intensidade de corrente da reacção de redução de MV^{2+} a MV^+ tem duas contribuições: uma proporcional à concentração de MV^{2+} em solução e outra de carácter

electrocatalítico. Quanto maior for a concentração de nitrato, maior será a quantidade de enzima que será necessário regenerar, originando uma corrente electrocatalítica maior. Deste modo, é possível determinar a concentração de nitrato em solução a partir da variação da intensidade de corrente relativa à redução de MV^{2+} [86, 204].

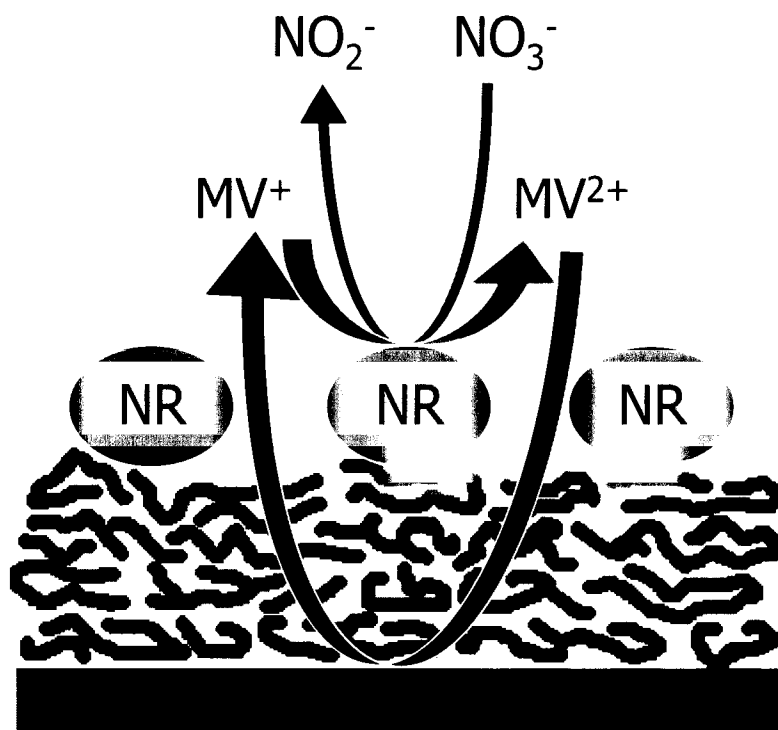


Figura 6.3: Esquema do funcionamento do biossensor construído através da imobilização de nitrato reductase num filme de polieletrólitos. A redução de nitrato a nitrito é catalisada pela nitrato reductase, que é posteriormente regenerada pelo metilviologénio (MV^+) resultante da redução de MV^{2+} presente em solução. Assim, a intensidade de corrente devida à reacção de redução de MV^{2+} será proporcional à quantidade de MV^{2+} em solução, adicionada da quantidade resultante da regeneração da enzima – corrente electrocatalítica.

1.2. Tentativa de construção do biossensor

Na tentativa de construir o biossensor, procurou-se imobilizar electrostaticamente a nitrato reductase sobre um filme de $(PSS+PAH)_2$, tirando partido da sua densidade de carga negativa para $pH = 7,5$ (o ponto isoeléctrico da nitrato reductase é 6,12 [89]), seguindo o procedimento descrito por Ferreyra e colaboradores. Em seguida, analisou-se o sistema por voltametria cíclica, em solução tampão fosfato 0,1 M, $pH = 7,5$, na presença de metilviologénio 1 mM e de nitrato em várias concentrações, entre 1 e 5 mM. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 6.4.

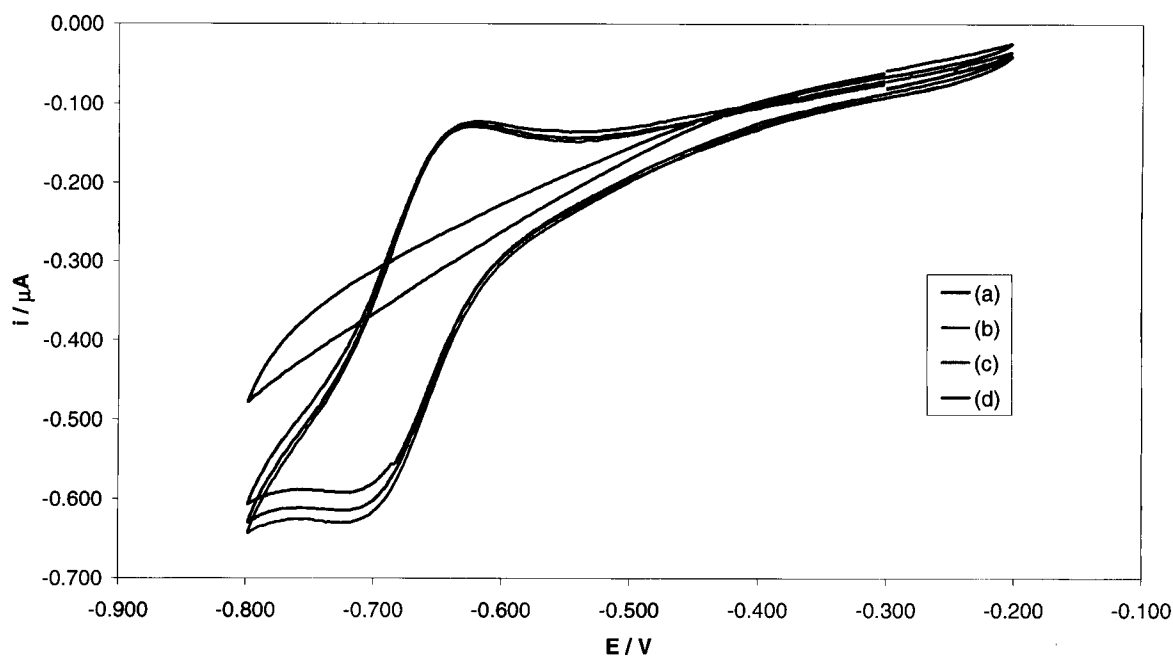
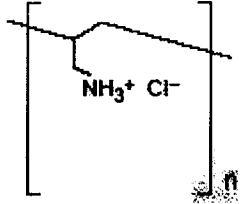
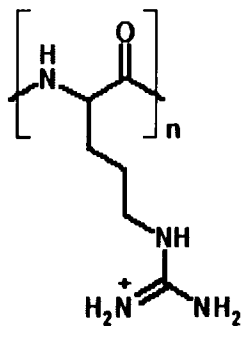


Figura 6.4: Voltamogramas cíclicos obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PAH)₂+NR em solução tampão fosfato 0,1 M, pH = 7,5, na ausência (a) e na presença ((b) a (d)) de MV²⁺ 0,26 mM, com diferentes concentrações de nitrato: 0 mM (b), 1 mM (c) e 5 mM (d). A velocidade de varrimento utilizada foi $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

O sinal voltamétrico devido à reacção do metilviologénio é perfeitamente observável entre -700 e -600 mV. No entanto, não se observa qualquer efeito catalítico. De facto, a adição de nitrato não provoca o aumento esperado [86] da intensidade de corrente de pico a cerca de -700 mV, observando-se, pelo contrário, uma ligeira diminuição, que deve estar relacionada com a pequena redução da concentração causada pela adição de solução de nitrato. Este facto poderá dever-se a uma imobilização pouco eficiente ou inexistente da enzima ou à perda da actividade da enzima na sua imobilização. Uma vez que a solução de nitrato reductase a partir da qual se tenta a sua deposição apresenta pH = 7,5 e que o pK_a da PAH é 7,8 [32], a densidade de carga superficial do filme, cuja camada terminal é precisamente PAH, pode ter sido reduzida devido à desprotonação de alguns grupos amónio. Uma menor densidade de carga positiva dificultaria a deposição electrostática da nitrato reductase, explicando a ausência de efeito electrocatalítico.

Para eliminar esta possibilidade, substituiu-se a PAH por outro polycatião com pK_a mais adequado: a poli(L-arginina), pArg, cuja fórmula de estrutura se encontra representada no Quadro 6.1. Este polycatião tem pK_a = 12, pelo que em contacto com soluções de pH = 7,5, apresenta os grupos protonados, exibindo carga positiva.

Quadro 6.1: Fórmulas de estrutura dos monómeros da poli(alilamina) e da poli(arginina).

	
<p>poli(alilamina) (PAH) pK_a ≈ 7,8 [32]</p>	<p>poli(arginina) (PArg) pK_a ≈ 12 [32]</p>

Tentou-se, então, a deposição de NR sobre um filme (PSS+PArg)₂ e o sistema preparado foi analisado por voltametria cíclica em solução de acetato de sódio 0,1 M, pH = 7,5, na ausência e na presença de metilviologénio 1 mM e de nitrato em várias concentrações, entre 1 e 5 mM. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 6.5.

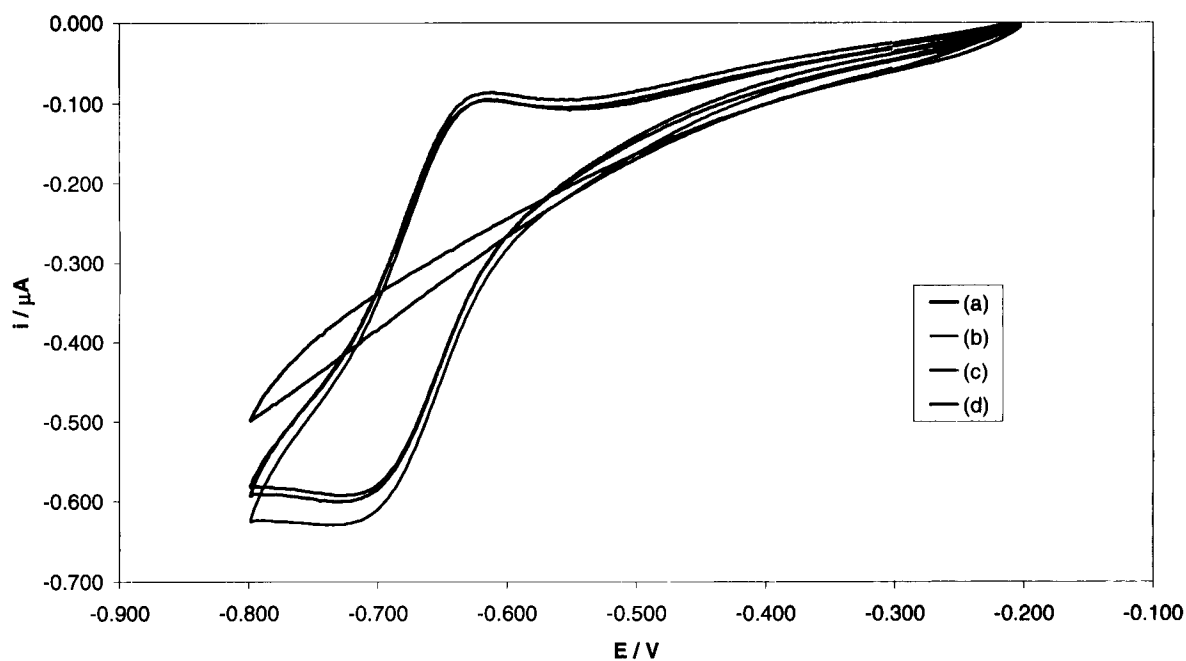


Figura 6.5: Voltamogramas cíclicos obtidos com um eléctrodo Au+cisteamina+(PSS+PArg)₂+NR em solução de acetato de sódio 0,1 M, pH = 7,5, na ausência (a) e na presença ((b) a (d)) de MV²⁺ 0,26 mM, com diferentes concentrações de nitrato: 0 mM (b), 1 mM (c) e 5 mM (d). A velocidade de varrimento utilizada foi $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Tal como tinha acontecido com o sistema analisado anteriormente, agora também não se observa nenhuma corrente electrocatalítica. Mais uma vez, os voltamogramas obtidos com

diferentes concentrações de nitrato em solução são praticamente iguais, com a excepção da ligeira diminuição da intensidade de corrente de pico a -700 mV que, como já foi referido, poderá ser devida ao efeito de diluição por adição de solução de nitrato.

Ferreira e colaboradores descreveram a imobilização electrostática de NR em filmes de polieletrólitos, por deposição alternada com poliviologénio, sem perda da actividade enzimática [86], provando que é possível construir o biossensor pretendido. De facto, não se encontram diferenças significativas entre os procedimentos usados, quer na preparação do eléctrodo modificado, quer na análise por voltametria cíclica. Sendo assim, é fundamental verificar a deposição da enzima no filme de polieletrólitos. Isso poderá ser feito utilizando microgravimetria com balança de cristal de quartzo, QCM, ou espectroscopia de infravermelho de reflexão-absorção com transformada de Fourier, FTIRRAS. É ainda necessário avaliar a actividade da enzima utilizada no processo de deposição, tendo em atenção as condições da análise electroquímica.

Uma vez conseguida a imobilização da nitrato reductase no filme de polieletrólitos, pretende-se avaliar a influência do número de camadas de enzima na intensidade de corrente medida. Embora se espere um aumento da contribuição electrocatalítica com o aumento da quantidade de enzima, à medida que o número de camadas aumenta torna-se mais difícil o acesso do metilviologénio à superfície do eléctrodo. Assim, é necessário encontrar um compromisso para o número de camadas de modo a melhorar a sensibilidade do biossensor.

II. Construção de filmes de policatión e nanopartículas de CdSe: construção de sensor para cianeto

A construção de filmes de polieletrólitos e nanopartículas já foi demonstrada por diversos autores [26, 27, 30, 205-215] e está a ser presentemente desenvolvida neste grupo [28]. A utilização de nanopartículas com determinadas funcionalidades pode permitir o desenvolvimento de sensores. Por exemplo, Yu *et al.* [95] descreveram a capacidade de um filme de polieletrólitos e nanopartículas de ouro na detecção de NO.

Recentemente, Jin *et al.* [216] descreveram a síntese de nanopartículas de CdSe que permitiam a detecção de cianeto em solução, com limite de detecção da ordem de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ e com baixa interferência de outros aniões inorgânicos, como NO_3^- , Cl^- e SCN^- . O processo de detecção baseava-se na diminuição da intensidade de fluorescência emitida pelas nanopartículas de CdSe na presença de cianeto, devido à ocorrência de transferência electrónica das nanopartículas para o anião cianeto.

Assim, propor-se-á a construção de filmes de polielectrólitos e nanopartículas de CdSe, sintetizadas segundo o procedimento descrito por Jin *et al.* [216], de modo a dotar o filme da capacidade de detecção de anião cianeto, desenvolvendo assim um novo sensor.

Bibliografia

- [1] G. Decher e J.B. Schlenoff (Eds.), *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] J.P. Conde, *Química*, **2005**, *97*, 57-59.
- [3] R.P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new world of Physics", *Engineering and Science*, **1960** (disponível em <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>).
- [4] <http://nanonet.rice.edu/intronanosci/index.html>.
- [5] J. Siegel, *Science*, **2005**, *310*, 63-64
- [6] S.P. Fletcher, F. Dumur, M.M. Pollard, B.L. Feringa, *Science*, **2005**, *310*, 80-82.
- [7] Y. Shirai, A.J. Osgood, Y. Zhao, K.F. Kelly, J.M. Tour, *Nano Letters*, **2005**, *5*, 2330-2334.
- [8] <http://www.nano.gov/html/facts/faqs/html>.
- [9] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1025-1102.
- [10] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 293-346.
- [11] K. Grieve, P. Mulvaney, F. Grieser, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2000**, *5*, 168-172.
- [12] L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, O.N. de Oliveira Jr., *Quim. Nova*, **2001**, *24*, 228-235.
- [13] V.M. Mirsky, *Trends Anal. Chem.*, **2002**, *21*, 439-450.
- [14] G. Decher, *Science*, **1997**, *277*, 1232-1237.
- [15] R.K. Iler, *J. Colloid Interface Sci.*, **1966**, *21*, 569-594.
- [16] J.B. Schlenoff, S.T. Dubas, T. Farhat, *Langmuir*, **2000**, *16*, 9968-9969.
- [17] N. Kato, P. Schuetz, A. Fery, F. Caruso, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 9780-9787.
- [18] F. Caruso, D.N. Furlong, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *Langmuir*, **1998**, *14*, 4559-4565.
- [19] Y. Lvov, K. Ariga, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6117-6123.
- [20] R. Heuberger, G. Sukhorukov, J. Vörös, M. Textor, H. Möhwald, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 357-366.
- [21] K. Glinel, A. Laschewsky, A.M. Jonas, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 11246-11252.
- [22] P.Y. Vuillaume, K. Glinel, A.M. Jonas, A. Laschewsky, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3625-3631.
- [23] K. Ariga, Y. Lvov, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2224-2231.
- [24] V.E. Campbell, P.A. Chiarelli, S. Kaur, M.S. Johal, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 186-190.

- [25] N. Alberto, *Imobilização de Corantes em Filmes de Multicamadas para a Construção de Sensores Ópticos 2D*, tese de Seminário Científico em Química Analítica – Licenciatura em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2003.
- [26] M. Carrara, J.J. Kakkassery, J.-P. Abid, D.J. Fermín, *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, 571-575.
- [27] N.A. Kotov, I. Dékány, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 13065-13069.
- [28] M. Chirea, V. García-Morales, J.A. Manzanares, C. Pereira, R. Gulaboski, F. Silva, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 21808-21817.
- [29] E. Kharlampieva, S.A. Sukhishvili, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9950-9956.
- [30] E.C. Hao, T.Q. Lian, *Langmuir*, **2000**, *16*, 7879-7881.
- [31] H. Bubert e H. Jenett (Eds.), *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [32] S.V.P. Barreira, *Superfícies Funcionalizadas: Preparação, Caracterização por Espectroscopia Vibracional, Propriedades e Aplicações*, tese de Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2004.
- [33] A.M.O. Brett, C.M.A. Brett, *Electroquímica. Princípios, Métodos e Aplicações*, Almedina, Coimbra, 1996.
- [34] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2ª ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [35] J.J. Harris, M.L. Bruening, *Langmuir*, **2000**, *16*, 2006-2013.
- [36] Y. Lvov, G. Decher, H. Möhwald, *Langmuir*, **1993**, *9*, 481-486.
- [37] J.M.C. Lourenço, P.A. Ribeiro, A.M.B. Rego, F.M.B. Fernandes, A.M.C. Moutinho, M. Raposo, *Langmuir*, **2004**, *20*, 8103-8109.
- [38] C. Picart, Ph. Lavalle, P. Hubert, F.J.G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J.-C. Voegel, *Langmuir*, **2001**, *17*, 7414-7424.
- [39] T.R. Farhat, J.B. Schlenoff, *Langmuir*, **2001**, *17*, 1184-1192.
- [40] V. García-Morales, T.H. Silva, C. Moura, J.A. Manzanares, F. Silva, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, *569*, 111-119.
- [41] S.V.P. Barreira, V. García-Morales, C.M. Pereira, J.A. Manzanares, F. Silva, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 17973-17982.
- [42] T.H. Silva, V. Garcia-Morales, C. Moura, J.A. Manzanares, F. Silva, *Langmuir*, **2005**, *21*, 7461-7467.
- [43] V. Pardo-Yissar, E. Katz, O. Lioubashevski, I. Willner, *Langmuir*, **2001**, *17*, 1110-1118.

- [44] T.H. Silva, S.V.P. Barreira, C. Moura, F. Silva, *Port. Elect. Acta*, **2003**, *21*, 281-292.
- [45] H. Varela, M. Malta, R.M. Torresi, *Quim. Nova*, **2000**, *23*, 664-679.
- [46] J. Kankare, *Langmuir*, **2002**, *18*, 7092-7094.
- [47] J. Schmitt, T. Grünwald, G. Decher, P.S. Pershan, K. Kjaer, M. Lösche, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 7058-7063.
- [48] J.B. Schlenoff, H. Ly, M. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7626-7634.
- [49] J.B. Schlenoff, S.T. Dubas, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 592-598.
- [50] M.L. Bruening, D.M. Sullivan, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 3832-3837.
- [51] M.F. Durstock, M.F. Rubner, *Langmuir*, **2001**, *17*, 7865-7872.
- [52] H.H. Rmaile, T.R. Farhat, J.B. Schlenoff, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 14401-14406.
- [53] R.v. Klitzing, B. Tieke, *Adv. Polym. Sci.*, **2004**, *165*, 177-210.
- [54] J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *302*, 91-101.
- [55] J.-P. Diard, N. Glandut, C. Montella, J.-Y. Sanchez, *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, *578*, 247-257.
- [56] X. Arys, A. Laschewsky, A.M. Jonas, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3318-3330.
- [57] X. Arys, P. Fischer, A.M. Jonas, M.M. Koetse, A. Laschewsky, R. Legras, E. Wischerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1859-1865.
- [58] <http://www.chem.fsu.edu/multilayers>.
- [59] M. Onoda, K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, **1995**, *78*, 4456-4462.
- [60] A.C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M.F. Rubner, B.R. Hsieh, *J. Appl. Phys.*, **1996**, *79*, 7501-7509.
- [61] O. Onitsuka, A.C. Fou, M. Ferreira, B.R. Hsieh, M.F. Rubner, *J. Appl. Phys.*, **1996**, *80*, 4067-4071.
- [62] F.v. Ackern, L. Krasemann, B. Tieke, *Thin Solid Films*, **1998**, *327-329*, 762-766.
- [63] L. Krasemann, B. Tieke, *Mater. Sci. Eng., C*, **1999**, *8-9*, 513-518.
- [64] D.M. Sullivan, M.L. Bruening, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 281-287.
- [65] L. Krasemann, B. Tieke, *J. Membr. Sci.*, **1998**, *150*, 23-30.
- [66] A. Toutianoush, B. Tieke, *Mater. Sci. Eng., C*, **2002**, *22*, 459-463.
- [67] D.M. Sullivan, M.L. Bruening, *J. Membr. Sci.*, **2005**, *248*, 161-170.
- [68] Z. Zhu, X. Feng, A. Penlidis, *Mater. Sci. Eng., C*, **2006**, *26*, 1-8.
- [69] A. Toutianoush, B. Tieke, *Mater. Sci. Eng., C*, **2002**, *22*, 135-139.
- [70] A. Toutianoush, W. Jin, H. Deligöz, B. Tieke, *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, *246*, 437-443.
- [71] A.A. Antipov, G.B. Sukhorukov, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *111*, 49-61.

- [72] C. Gao, S. Leporatti, S. Moya, E. Donath, H. Möhwald, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 915-920.
- [73] K. Köhler, D.G. Shchukin, H. Möhwald, G.B. Sukhorukov, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 18250-18259.
- [74] G. Ibarz, L. Dahne, E. Donath, H. Mohwald, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 4059-4062.
- [75] K. Köhler, D.G. Shchukin, G.B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 9546-9550.
- [76] A.A. Antipov, G.B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Langmuir*, **2003**, *19*, 2444-2448.
- [77] V.V. Lulevich, O.I. Vinogradova, *Langmuir*, **2004**, *20*, 2874-2878.
- [78] W. Tong, W. Dong, C. Gao, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 13159-13165.
- [79] B.-S. Kim, O.V. Lebedeva, K. Koynov, H. Gong, G. Glasser, I. Lieberwith, O.I. Vinogradova, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 5214-5222.
- [80] B.-S. Kim, O.I. Vinogradova, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 8161-8165.
- [81] C. Déjugnat, G.B. Sukhorukov, *Langmuir*, **2004**, *20*, 7265-7269.
- [82] T. Mauser, C. Déjugnat, G.B. Sukhorukov, *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, *25*, 1781-1785.
- [83] W. Tong, C. Gao, H. Möhwald, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 335-340.
- [84] W.S. Choi, H.Y. Koo, J.-H. Park, D.-Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16136-16142.
- [85] T. Hoshi, H. Saiki, S. Kuwazawa, C. Tsuchiya, Q. Chen, J. Anzai, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 5310-5315.
- [86] N.F. Ferreyra, L. Coche-Guérente, P. Labbé, E.J. Calvo, V.M. Solís, *Langmuir*, **2003**, *19*, 3864-3874.
- [87] J. Hodak, R. Etchenique, E.J. Calvo, K. Singhal, P.N. Bartlett, *Langmuir*, **1997**, *13*, 2708-2716.
- [88] E.J. Calvo, F. Battaglini, C. Danilowicz, A. Wolosiuk, M. Otero, *Faraday Discuss.*, **2000**, *116*, 47-65.
- [89] T. Hoshi, H. Saiki, J.-i. Anzai, *Talanta*, **2003**, *61*, 363-368.
- [90] G.B. Sukhorukov, M.M. Montrel, A.I. Petrov, L.I. Shabarchina, B.I. Sukhorukov, *Biosens. Bioelectron.*, **1996**, *11*, 913-922.
- [91] J.-I. Anzai, Y. Kobayashi, T. Hoshi, H. Saiki, *Chem. Lett.*, **1999**, 365-366.
- [92] L.-P. Lu, S.-Q. Wang, X.-Q. Lin, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, *519*, 161-166.
- [93] H. Shi, Z. Song, J. Huang, Y. Yang, Z. Zhao, J.-I. Anzai, T. Osa, Q. Chen, *Mater. Sci. Eng., C*, **2005**, *25*, 433-435.

- [94] H. Shi, Z. Song, J. Huang, Y. Yang, Z. Zhao, J.-I. Anzai, T. Osa, Q. Chen, *Sens. Actuators, B*, **2005**, *109*, 341-347.
- [95] A. Yu, Z. Liang, J. Cho, F. Caruso, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1203-1207.
- [96] S.V.P. Barreira, F. Silva, *Langmuir*, **2003**, *19*, 10324-10331.
- [97] X. Yang, S. Johnson, J. Shi, T. Holesinger, B. Swanson, *Sens. Actuators, B*, **1997**, *45*, 87-92.
- [98] G.W. Gokel, W.M. Leevy, M.E. Weber, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 2723-2750.
- [99] M.A. Rahman, N.-H. Kwon, M.-S. Won, M.-H. Hyun, Y.-B. Shim, *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 3660-3665.
- [100] G. Decher, J.-D. Hong, J. Schmidt, *Thin Solid Films*, **1992**, *210/211*, 831-835.
- [101] F. Caruso, K. Niikura, D.N. Furlong, Y. Okahata, *Langmuir*, **1997**, *13*, 3422-3426.
- [102] C.D. Bain, J. Evall, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 7155-7164.
- [103] C. Miller, P. Cuendet, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 877-886.
- [104] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 321-335.
- [105] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3559-3568.
- [106] J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokkink, *Langmuir*, **1992**, *8*, 2560-2566.
- [107] J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokkink, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *367*, 49-57.
- [108] C.D. Bain, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 7164-7175.
- [109] E. Katz, D.D. Schlereth, H.-L. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *367*, 59-70.
- [110] S.-H. Lee, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Langmuir*, **2000**, *16*, 10482-10489.
- [111] Ph. Lavalle, C. Gergely, F.J.G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J.C. Voegel, C. Picart, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4458-4465.
- [112] S. Han, B. Lindholm-Sethson, *Electrochim. Acta*, **1999**, *45*, 845-853.
- [113] S.L. Clark, M.F. Montague, P.T. Hammond, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7237-7244.
- [114] R.A. McAloney, M. Sinyor, V. Dudnik, M.C. Goh, *Langmuir*, **2001**, *17*, 6655-6663.
- [115] S.T. Dubas, J.B. Schlenoff, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8153-8160.
- [116] R. Steitz, W. Jaeger, R.v. Klitzing, *Langmuir*, **2001**, *17*, 4471-4474.
- [117] R. Steitz, V. Leiner, R. Siebrecht, R. v. Klitzing, *Colloids Surf., A*, **2000**, *163*, 63-70.
- [118] M. Salomäki, T. Laiho, J. Kankare, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 9585-9590.
- [119] O. Mermut, C.J. Barrett, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 2525-2530.
- [120] A.F. Xie, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3175-3176.
- [121] H.H. Rmaile, J.B. Schlenoff, *Langmuir*, **2002**, *18*, 8263-8265.

- [122] S.T. Dubas, J.B. Schlenoff, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3736-3740.
- [123] H.L. Tan, M.J. McMurdo, G. Pan, P.G. Van Patten, *Langmuir*, **2003**, *19*, 9311-9314.
- [124] M. Salomäki, I.A. Vinokurov, J. Kankare, *Langmuir*, **2005**, *21*, 11232-11240.
- [125] G. Ladam, P. Schaaf, F.J.G. Cuisinier, G. Decher, J.-C. Voegel, *Langmuir*, **2001**, *17*, 878-882.
- [126] F. Caruso, K. Niikura, D.N. Furlong, Y. Okahata, *Langmuir*, **1997**, *13*, 3427-3433.
- [127] J.G. Franchina, W.M. Lackowski, D.L. Dermody, R.M. Crooks, D.E. Bergbreiter, K. Sirkar, R.J. Russell, M.V. Pishko, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 3133-3139.
- [128] J.J. Kakkassery, J.-P. Abid, M. Carrara, D. Fermín, *Faraday Discuss.*, **2004**, *125*, 157-169.
- [129] A.H. Liu, J. Anzai, *Langmuir*, **2003**, *19*, 4043-4046.
- [130] A.H. Liu, Y. Kashiwagi, J. Anzai, *Electroanalysis*, **2003**, *15*, 1139-1142.
- [131] A. Laschewsky, E. Wischerhoff, S. Denzinger, H. Ringsdorf, A. Delcorte, P. Bertrand, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 34-38.
- [132] A. Cruz, *Preparação e caracterização de filmes de polieletrólitos modificados para reconhecimento molecular*, tese de Seminário Científico em Química Analítica – Licenciatura em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2005.
- [133] A. Baba, F. Kaneko, R.C. Advincula, *Colloids Surf., A*, **2000**, *173*, 39-49.
- [134] E.J. Calvo, A. Wolosiuk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8490-8497.
- [135] B.D. Vogt, E.K. Lin, W.-l. Wu, C.C. White, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 12685-12690.
- [136] M. Raposo, O.N. Oliveira Jr, *Braz. J. Phys.*, **1998**, *28*, 392-404.
- [137] T.R. Farhat, J.B. Schlenoff, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, *5*, B13-B15.
- [138] W. Jin, A. Toutianoush, B. Tieke, *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, *246*, 444-450.
- [139] X. Liu, M.L. Bruening, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 351-357.
- [140] H.H. Rmaile, J.B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6602-6603.
- [141] J.J. Harris, J.L. Stair, M.L. Bruening, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1941-1946.
- [142] L. Krasemann, B. Tieke, *Langmuir*, **2000**, *16*, 287-290.
- [143] K. Lebedev, P. Ramírez, S. Mafé, J. Pellicer, *Langmuir*, **2000**, *16*, 9941-9943.
- [144] B.W. Stanton, J.J. Harris, M.D. Miller, M.L. Bruening, *Langmuir*, **2003**, *19*, 7038-7042.
- [145] J.M.M. Peeters, M.H.V. Mulder, H. Strathmann, *Colloids Surf., A*, **1999**, *150*, 247-259.
- [146] W. Jin, A. Toutianoush, B. Tieke, *Langmuir*, **2003**, *19*, 2550-2553.

- [147] T.R. Farhat, J.B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4627-4636.
- [148] J.J. Harris, P.M. DeRose, M.L. Bruening, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1978-1979.
- [149] J. Dai, A.W. Jensen, D.K. Mohanty, J. Erndt, M.L. Bruening, *Langmuir*, **2001**, *17*, 931-937.
- [150] T. Ikeda, R. Schmehl, P. Denisevich, K. Willman, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 2683-2691.
- [151] D.A. Gough, J.K. Leypoldt, *Anal. Chem.*, **1979**, *51*, 439-444.
- [152] G. Ladam, P. Schaad, J.C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, F. Cuisinier, *Langmuir*, **2000**, *16*, 1249-1255.
- [153] F. Caruso, E. Donath, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 2011-2016.
- [154] N.G. Hoogeveen, M.A. Cohen-Stuart, G.J. Flier, M.R. Böhmer, *Langmuir*, **1996**, *12*, 3675-3681.
- [155] H. Riegler, F. Essler, *Langmuir*, **2002**, *18*, 6694-6698.
- [156] G.J. Kellog, A.M. Mayes, W.B. Stockton, M. Ferreira, M.F. Rubner, S.K. Satija, *Langmuir*, **1996**, *12*, 5109-5113.
- [157] M. Lösche, J. Schmitt, G. Decher, W.G. Bouwman, K. Kjaer, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 8893-8906.
- [158] F. Caruso, H. Lichtenfeld, E. Donath, H. Möhwald, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2317-2328.
- [159] R.P. Janek, W.R. Fawcett, *Langmuir*, **1998**, *14*, 3011-3018.
- [160] X. Cui, D. Jiang, P. Diao, J. Li, R. Tong, X. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *470*, 9-13.
- [161] T. Komura, T. Yamaguchi, H. Shimatani, R. Okushio, *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 597-606.
- [162] B. Lindholm-Sethson, *Langmuir*, **1996**, *12*, 3305-3314.
- [163] J.R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [164] B. Rodgers, <http://www.consultrsr.com/resources/eis/cpe2.htm>.
- [165] E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening, I. Rubinstein, *Langmuir*, **1993**, *9*, 2974-2981.
- [166] T. Hepel, J. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, *133*, 752-757.
- [167] O. Chailapakul, R.M. Crooks, *Langmuir*, **1995**, *11*, 1329-1340.
- [168] E. Sabatani, I. Rubinstein, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6663-6669.
- [169] C. Amatore, J.M. Savéant, D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *147*, 39-51.

- [170] H.O. Finklea, D.A. Snider, J. Fedyk, E. Sabatani, Y. Gafni, I. Rubinstein, *Langmuir*, **1993**, *9*, 3660-3667.
- [171] Y. Liu, M. Zhao, D.E. Bergbreiter, R.M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8720-8721.
- [172] P. Ramírez, S. Mafé, A. Alcaraz, J. Cervera, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13178-13187.
- [173] J.L. Stair, J.J. Harris, M.L. Bruening, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 2641-2648.
- [174] R. Steitz, V. Leiner, K. Tauer, V. Khrenov, R.v. Klitzing, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **2002**, *74*, s519-s521.
- [175] T.J. Halthur, P.M. Claesson, U.M. Elofsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 17009-17015.
- [176] A.I. Petrov, A.V. Gavryushkin, G.B. Sukhorukov, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 868-875.
- [177] S.T. Dubas, J.B. Schlenoff, *Langmuir*, **2001**, *17*, 7725-7727.
- [178] D. Kovacevic, S. van der Burgh, A. de Keizer, M.A.C. Stuart, *Langmuir*, **2002**, *18*, 5607-5612.
- [179] R.S. Vartapetian, E.V. Khozina, J. Kärger, D. Geschke, F. Rittig, M.M. Feldstein, A.E. Chalykh, *Colloid Polym. Sci.*, **2001**, *279*, 532-538.
- [180] J. Kuta, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, *59*, 110-112.
- [181] L.M. Peter, W. Dürr, P. Bindra, H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, *71*, 31-50.
- [182] R.A. McAloney, V. Dudnik, M.C. Goh, *Langmuir*, **2003**, *19*, 3947-3952.
- [183] B. Kolaric, W. Jaeger, R.v. Klitzing, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 5096-5101.
- [184] H. Dautzenberg, J. Kriz, *Langmuir*, **2003**, *19*, 5204-5211.
- [185] M. Salomäki, P. Tervasmäki, S. Areva, J. Kankare, *Langmuir*, **2004**, *20*, 3679-3683.
- [186] Ph. Lavalley, C. Picart, J. Mutterer, C. Gergely, H. Reiss, J.-C. Voegel, B. Senger, P. Schaaf, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 635-648.
- [187] S.S. Shiratori, M.F. Rubner, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4213-4219.
- [188] C.J. Slevin, A. Malkia, P. Liljeroth, M. Toiminen, K. Kontturi, *Langmuir*, **2003**, *19*, 1287-1294.
- [189] J. Zhao, C.R. Bradbury, S. Huclova, I. Potapova, M. Carrara, D.J. Fermín, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 22985-22994.
- [190] S. Zhang, W. Yang, Y. Niu, C. Sun, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, *523*, 209-217.
- [191] S.T. Dubas, C. Iamsamai, P. Potiyaraj, *Sens. Actuators, B*, **2006**, *113*, 370-375.
- [192] S. Zhang, W. Yang, Y. Niu, C. Sun, *Sens. Actuators, B*, **2004**, *101*, 387-393.

- [193] M. Onda, Y. Lvov, K. Ariga, T. Kunitake, *Biotechnol. Bioeng.*, **1996**, *51*, 163-167.
- [194] E.J. Calvo, R. Etchenique, L. Pietrasanta, A. Wolosiuk, C. Danilowicz, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 1161-1168.
- [195] N. Ferreyra, L. Coche-Guérente, P. Labbé, *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 477-484.
- [196] S. Zhang, N. Wang, Y. Niu, C. Sun, *Sens. Actuators, B*, **2005**, *109*, 367-374.
- [197] S. Zhang, N. Wang, H. Yu, Y. Niu, C. Sun, *Bioelectrochemistry*, **2005**, *67*, 15-22.
- [198] A.V. Nabok, F. Davis, A.K. Hassan, A.K. Ray, R. Majeed, Z. Ghassemlooy, *Mater. Sci. Eng., C*, **1999**, *8-9*, 123-126.
- [199] F. Caruso, E. Rodda, D.N. Furlong, K. Niikura, Y. Okahata, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 2043-2049.
- [200] M. Yamada, S.S. Shiratori, *Sens. Actuators, B*, **2000**, *64*, 124-127.
- [201] J.H. Kim, S.H. Kim, S. Shiratori, *Sens. Actuators, B*, **2004**, *102*, 241-247.
- [202] Y. Umezawa, H. Aoki, *Anal. Chem.*, **2004**, 321A-326A.
- [203] P. Schön, T.H. Degefa, S. Asaftei, W. Meyer, L. Walder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 11486-11496.
- [204] L.M. Moretto, P. Ugo, M. Zanata, P. Guerriero, C.R. Martin, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 2163-2166.
- [205] S. Zhang, J. Chen, X. Li, *Nanotechnology*, **2004**, *15*, 477-479.
- [206] J. Schmitt, G. Decher, W.J. Dressick, S.L. Brandow, R.E. Geer, R. Shashidhar, J.M. Calvert, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 61-65.
- [207] Y. Lvov, K. Ariga, M. Onda, I. Ichinose, T. Kunitake, *Langmuir*, **1997**, *13*, 6195-6203.
- [208] M. Gao, B. Richter, S. Kirstein, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 4096-4103.
- [209] F. Caruso, H. Möhwald, *Langmuir*, **1999**, *15*, 8276-8281.
- [210] J.W. Ostrander, A.A. Mamedov, N.A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1101-1110.
- [211] T. Sennerfors, G. Bogdanovic, F. Tiberg, *Langmuir*, **2002**, *18*, 6410-6415.
- [212] N.E. Cant, H.-L. Zhang, K. Critchley, T.A. Mykhalyk, G.R. Davies, S.D. Evans, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 13557-13562.
- [213] V. Ruiz, P. Liljeroth, B.M. Quinn, K. Kontturi, *Nano Letters*, **2003**, *3*, 1459-1462.
- [214] V. Zucolotto, K.M. Gattás-Asfura, T. Tumolo, A.C. Perinotto, P.A. Antunes, C.J.L. Constantino, M.S. Baptista, R.M. Leblanc, O.N. Oliveira Jr., *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, *246*, 397-402.

- [215] H.A. Santos, M. Chirea, V. García-Morales, F. Silva, J.A. Manzanares, K. Kontturi, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 20105-20114.
- [216] W.J. Jin, J.M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, *522*, 1-8.