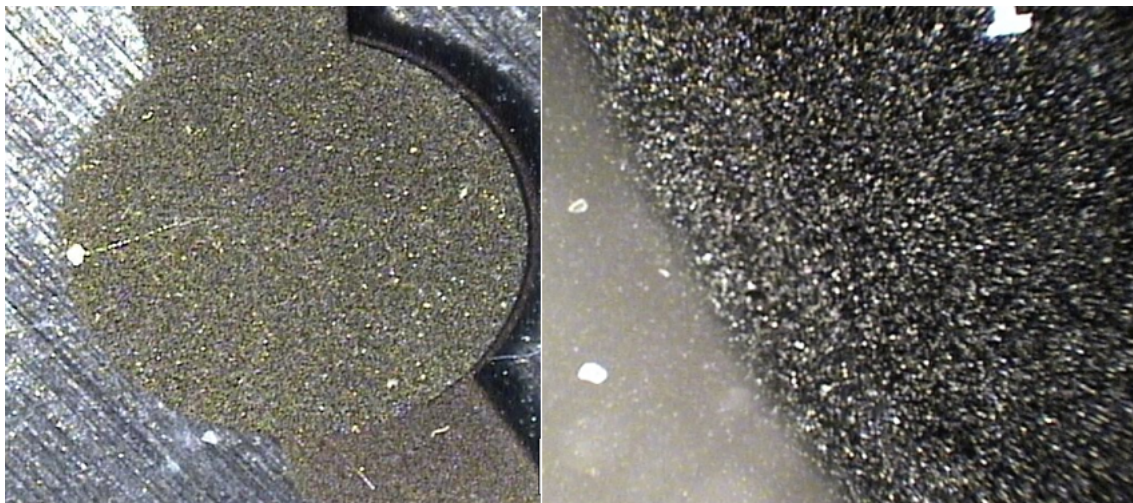




**Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica**

NOVOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA APLICAÇÕES ELECTROQUÍMICAS



Edilson Moura Pinto

Coimbra
2010

Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

**NOVOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS
PARA APLICAÇÕES ELECTROQUÍMICAS**

Dissertação de
Doutoramento em
Engenharia de Materiais
Por: Edilson Moura Pinto

Coimbra
2010

*Dedico este trabalho:
Aos meus pais Guiomar e Odillon.*

*“A verdadeira viagem da descoberta
consiste não em buscar novas paisagens,
mas em ter olhos novos”.*

Marcel Proust

AGRADECIMENTOS

É difícil classificar por ordem de importância quando muitos foram os que colaboraram para isto, e portanto, agradeço profundamente a todos os que me deram a oportunidade de concluir este trabalho, especialmente aqueles que me acolheram e que apostaram no seu sucesso.

Não poderia deixar de agradecer aos portugueses a oportunidade de desenvolver e concluir este feito através do suporte e apoio provido pela Fundação para a ciência e a tecnologia com a bolsa de doutoramento Ref. SFRH/BD/31483/2006 a mim concedida. Em especial gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Christopher Brett pelos anos de orientação, paciência, perseverança, pela confiança depositada, e também pela cobrança que me foi necessária e medida para a conclusão deste estudo.

Agradeço aos meus amigos e colegas de grupo e tantos outros que pouco ou muito tempo convivi, em especial a vocês, Rasita, Madica, Carlita, Xilps, Ricardo (sotore), Ricardo (Zero dois), Alexandra, Dora, Diana, Taty, Victor, Ana, Eidrian, Carlão e Andréia, levo saudades e recordações e agradeço a todos pelos momentos que passamos juntos, em especial, por preencherem um importante espaço na minha vida durante os anos de convivência que jamais serão esquecidos.

Agradeço em especial a Madalina Barsan pelas discussões científicas, trabalhos conjuntos e cooperação. A Prof^a Dra Ana pela disponibilidade e apoio na solução de muitos problemas; Ao amigo e mestre Prof. Dr. David Soares, por todas as portas abertas, pela amizade e apoio incondicionais no espaço e tempo. Ao Prof Dr. Omar Teschke pelo suporte técnico e discussões científicas, aos amigos Willerson Gomes, Luiz Bonougli e Carlos Lambert pelas ajudas incondicionais essenciais para a execução e finalização deste trabalho. Aos amigos, Victor e Isabel Diculescu pela ajuda incondicional e aos amigos Tony, Humberto&família, e Pepitz pelos apoios e amizades construídas e que certamente não se a pagarão com o passar dos anos.

Agradeço aos meus pais, que ao longo de suas vidas deram à nós seus filhos ainda que com muito sacrifício as condições necessárias para alcançarmos nossos objectivos, aos meus irmãos e irmãs e tios pelo suporte e ajuda necessária nos momentos de insucesso e de vitória. Finalmente, do fundo do coração à minha MMK, a quem o carinho, amor e presença foram determinantes para o sucesso e a busca pelos objectivos, sendo do seu modo, o motor impulsionador para os passos dados.

A todos vocês, o meu sincero muito obrigado...

RESUMO

Esta tese apresenta os resultados dos estudos de desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados para aplicação em electroquímica como materiais de eléctrodo. Os estudos focaram-se no desenvolvimento de filmes ultrafinos nanoestruturados de diversos materiais, construídos por diferentes métodos de deposição e que se destinam às aplicações em diferentes tipos de eléctrodo.

Foi dada atenção especial ao desenvolvimento de filmes nanoestruturados para revestimento de cristais piezoeléctricos de quartzo com vista à aplicação em microbalanças de quartzo electroquímicas (EQCM). Filmes nanoestruturados de carbono grafite foram depositados por pulverização catódica sobre cristais piezoeléctricos, produzindo materiais de eléctrodo com boas propriedades físicas e químicas. Da mesma forma, a técnica de deposição de filmes camada sobre camada, foi usada na construção de filmes ultrafinos automontados de ácido hialurónico (HA) e mioglobina (Mb).

Foi efectuado um estudo de electropolimerização de monómeros fenazínicos à base de vermelho neutro (NR), azul de metileno (MB) e verde de metileno (MG) sobre eléctrodos de cristais piezoeléctricos de quartzo revestidos de ouro, modificados com filmes ultrafinos de carbono e filmes polianiónicos e, eléctrodos compósitos de carbono.

Também foram estudados outros tipos de materiais nanoestruturados. Foram efectuados estudos de caracterização de eléctrodos de materiais compósito fabricados com pó de carbono grafite e acetato de celulose. Além disso, foram efectuados estudos de corrosão em filmes de cobre nanoestruturados depositados por pulverização catódica.

Todos os materiais foram caracterizados electroquimicamente por voltametria e por espectroscopia de impedância electroquímica. Também foram efectuados estudos de superfície por microscopia de força atómica e, nalguns casos, por microscopia Raman confocal e microscopia electrónica de varrimento com análise por energia dispersiva de raios-X.

Os estudos de caracterização demonstraram as potencialidades dos novos materiais como materiais de eléctrodo apresentando boa estabilidade. Alguns destes novos materiais são capazes de substituir eléctrodos metálicos em diversas aplicações, abrindo novas oportunidades para a investigação dos processos de eléctrodo e para a aplicação em sensores e biossensores electroquímicos.

ABSTRACT

This thesis presents the results of studies concerning the development of new nanostructured materials for application in electrochemistry as electrode materials. The studies focused on the development of nanostructured thin films of various materials using different deposition methods and specifically designed for applications in different types of electrode.

Special attention was paid to the development of nanostructured films for coating piezoelectric quartz crystals for applications in the electrochemical quartz microbalance (EQCM). Nanostructured thin films of graphitic carbon were deposited on piezoelectric crystals by the sputtering technique, producing electrode materials with good physical and chemical properties. Likewise, the layer by layer (LBL) technique was used to construct self assembled ultrathin films of hyaluronic acid (HA) and myoglobin (Mb).

Electropolymerization of the phenazine monomers neutral red (NR), methylene blue (MB) and methylene green (MG) was carried out on gold-coated piezoelectric quartz crystal electrodes modified with carbon, on polyanionic thin films and on carbon composite electrodes.

Other types of nanostructured material were also studied. Composite electrodes made with carbon graphite powder and cellulose acetate were characterized. Furthermore, corrosion studies of nanostructured thin copper films deposited by sputtering were done.

All materials were electrochemically characterized by voltammetry and by electrochemical impedance spectroscopy. The electrode surfaces were examined by atomic force microscopy and, in some cases, by confocal Raman spectroscopy and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis.

The characterization studies showed the potential of the new materials as stable electrode materials. Some of those new materials can replace metal electrodes in various applications, opening up new opportunities for the investigation of electrode processes and for application in electrochemical sensors and biosensors.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
NOTAÇÕES E SÍMBOLOS	ix
ABREVIATURAS.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Carbono como material de eléctrodo	3
1.2 Materiais compósitos de carbono	7
1.3 Filmes camada sobre camada.....	7
1.4 Filmes LBL de ácido hialurônico e mioglobina.....	9
1.5 Filmes electropolimerizados	12
1.6 Filmes nanoestruturados de cobre	14
1.7 Objectivos	16
2. FUNDAMENTOS	17
2.1 Introdução a microbalança de cristal de quartzo	19
2.1.1 Piezoelectricidade	20
2.1.2 Microbalança de cristal de quartzo	22
2.1.3 Equação de Zuerbrey	24
2.2 Técnicas electroquímicas	32
2.2.1 Introdução à electroquímica	32
2.2.2 Técnicas voltamétricas	36
2.2.3 Espectroscopia de impedância electroquímica	43
2.4 Microscopia Raman	51
2.5 Microscopia electrónica de varrimento e energia dispersiva de raios-X	58
2.6 Microscopia de força atómica	62
2.7 Pulverização catódica	66

3. EXPERIMENTAL	67
3.1 Reagentes e soluções	71
3.2 Instrumentação	73
3.3 Preparação dos eléctrodos	75
4. FILMES ULTRAFINOS DE CARBONO	82
4.1 Introdução	83
4.2 Voltametria cíclica	85
4.2.1 Determinação da janela de potencial	85
4.2.2 Microbalança e voltametria	88
4.2.3 Determinação da área electroactiva	91
4.3 Espectroscopia de impedância electroquímica	99
4.4 Caracterização da superfície por microscopia de força atómica	104
4.5 Microscopia Raman confocal	108
4.6 Conclusões	111
5. FILMES ULTRAFINOS LBL	113
5.1 Introdução	115
5.2 Construção dos filmes	117
5.3 Voltametria cíclica.....	121
5.3.1 Microbalança e voltametria.....	124
5.4 Espectroscopia de impedância electroquímica.....	125
5.5 Microscopia de força atómica	132
5.6 Conclusões	135
6. ELECTROPOLIMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS FENAZÍNICOS.....	137
6.1 Introdução	139
6.2 Voltametria cíclica	140
6.3 Espectroscopia de impedância electroquímica	145
6.4 Conclusões	150

7. ELECTROPOLIMERIZAÇÃO SOBRE FILMES ULTRAFINOS	151
7.1 Electropolimerização de azul de metileno sobre filmes de carbono	153
7.2 Electropolimerização de vermelho neutro sobre filmes LBL	159
7.2.1 Formação do PNR	159
7.2.2 Espectroscopia de impedância electroquímica	166
8.3 Conclusões	171
8. CARACTERIZAÇÃO DE ELÉCTRODOS COMPÓSITOS	173
8.1 Introdução	175
8.2 Eléctrodos de materiais compósitos	176
8.3 Microscopia electrónica de varrimento	177
8.4 Espectroscopia de impedância electroquímica	179
8.5 Conclusões	184
9. ESTUDO DE CORROSÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE COBRE	185
9.1 Introdução	187
9.2 Curvas de polarização	189
9.3 Espectroscopia de impedância electroquímica.....	191
9.4 Microscopia electrónica de varrimento.....	196
9.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X	198
9.6 Conclusões	199
10. CONCLUSÕES	201
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	208
ANEXO	219

NOTAÇÕES E SIMBOLOS

A	Área	m^2
C	Capacidade	F
C_{dl}	Capacidade da dupla camada	
C_f	Capacidade do filme	
C_t	Capacidade total	
D	Coefficiente de difusão	$m^2 s^{-1}$
e	Carga do electrão	C
E	Campo eléctrico	$V m^{-1}$
E	Potencial de eléctrodo	V
E°	Potencial padrão do eléctrodo	
E°'	Potencial formal	
E_p	Potencial de pico	
f	Frequência	Hz
f_0	Frequência fundamental do cristal de quartzo	
I	Intensidade de corrente eléctrica	A
I_p	Intensidade de corrente de pico	
j	Densidade de corrente eléctrica	$A m^{-2}$
R	Resistência	Ω
R_{ct}	Resistência à transferência de carga	
R_f	Resistência do filme	
R_p	Resistência de polarização	
R_Ω	Resistência da célula	
t	Tempo	s
T	Temperatura	$^\circ C$
v	Velocidade de reacção	$mol L^{-1} s^{-1}$
v	Velocidade de varrimento	$V s^{-1}$
Z	Impedância	Ω

Z'	Impedância (parte Real)	
Z''	Impedância (parte imaginária)	
Z_w	Impedância de Warburg	
α	Parâmetro de rugosidade de eléctrodos	
Γ	Concentração da espécie adsorvida	mol cm ⁻²
θ	$\exp[(nF/RT)(E-E^0)]$	–
μ	Modo de cisalhamento do cristal de quartzo	g cm ⁻¹ s ⁻¹
ρ	Densidade do cristal de quartzo	g cm ⁻³
σ	$\nu(nF/RT)$	–
ω	Frequência radial	rad s ⁻¹

ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de força atómica
BSA	Albumina sérica bovina
CA	Acetato de celulose
CPE	Elemento de fase constante
CV	Voltametria cíclica
DDAB	Brometo de didodecildimetilamonio
EDX	Energia dispersiva de raios-X
EIS	Espectroscopia de impedância electroquímica
EQCM	Microbalança electroquímica de cristal de quartzo
FRA	Analizador de resposta de frequência
HA	Ácido hialurónico
LBL	Camada sobre camada
MB	Azul de metileno
Mb	Mioglobina
MG	Verde de metileno
MPS	3-mercaptopropanosulfonato de sódio
NR	Vermelho neutro
OCP	Potencial em circuito aberto
PAA	Poli(alilamina)
PDDA	Poli(cloreto de dialildimetilamonio)
PMB	Poli(azul de metileno)
PMG	Poli(verde de metileno)
PNR	Poli(vermelho neutro)
QCM	Microbalança de cristal de quartzo
SCE	Eléctrodo de calomelano saturado
SEM	Microscopia electrónica de varrimento

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a crescente importância em nanotecnologia para melhorar a qualidade dos produtos e a eficiência de processos e de sensores, entre outros, o estudo de materiais nanoestruturados tem tido um aumento de interesse, em parte tornado possível com o desenvolvimento de novas técnicas de estudo e dos instrumentos correspondentes.

Como exemplo, a produção e utilização de cristais de quartzo como sondas sensíveis a variações de massa e de processos de eléctrodo à escala de nanogramas, tem sofrido um importante incremento nos últimos anos. Esta importante ferramenta encontra uma vasta gama de aplicações em estudos de formação de filmes ultrafinos, bem como em estudos electroquímicos, especialmente em estudos de processos onde ocorram variações de massa.

A microbalança de cristal de quartzo ou simplesmente, QCM (quartz crystal microbalance), é um instrumento que permite a medição das variações de frequência de oscilação de um cristal de quartzo oscilador e assim estabelecer uma relação com a variação da massa na superfície do oscilador [1-3]

O sistema opera geralmente numa gama de frequências entre 2 MHz e 20 MHz sendo que um cristal oscilador de 6 MHz permite aferir uma medida de massa da ordem de 3,45 ng para cada variação de 1 Hz. Os cristais de quartzo são utilizados há muitos anos como sensores de massa, aferindo variações resultantes de fenómenos de adsorção e desadsorção de espécies, em vácuo e na fase gasosa. Porém, este sistema apresenta-se como uma valiosa ferramenta para os estudos em fase líquida onde pode ser aplicado a uma vasta gama de aplicações [4,5].

Quando acoplada a um potenciostato, a QCM permite estudar *in-situ* e simultaneamente o processo de formação de uma película fina de um determinado material permitindo ainda a investigação das suas propriedades electroquímicas [6]. Neste caso, o sistema passa a ser chamado de microbalança de cristal de quartzo electroquímica, EQCM (do inglês: electrochemical quartz crystal microbalance).

Quando o cristal é utilizado em fase líquida com a adsorção de moléculas grandes, bicamadas ou polímeros na superfície como filmes não ligados rigidamente a superfície do eléctrodo, é provável a ocorrência de efeitos viscoelásticos, devido a uma onda de deslizamento que cai exponencialmente com a distância da superfície [7,8] sendo a resposta total a soma das contribuições das massa e da viscoelasticidade.

O sistema permite o estudo electroquímico de óxidos e hidróxidos de metais de transição, polímeros electroactivos, deposição e dissolução de metais e adsorção bem como estudo de formação de filmes auto-organizáveis [9-12]. A grande maioria dos cristais de quartzo comercializados é revestida de material metálico, sendo o ouro o metal mais utilizado devido à sua facilidade de fabricação e resistência à oxidação sob determinadas condições, o que dificilmente permite investigar a influência do material de eléctrodo e o seu método de deposição como filme fino.

Devido às suas propriedades termodinâmicas os metais são muito susceptíveis a converterem-se espontaneamente nos seus óxidos, reassumindo os seus estados de oxidação mais estáveis. Até mesmo metais nobres como o ouro ou platina apresentam limitações de ordem prática. Uma delas está directamente relacionada à sua dependência com o potencial aplicado, o que limita os estudos electroquímicos de alguns compostos, sem contar com a intrínseca propriedade de formação de complexos com outros compostos como os halogéneos a potenciais relativamente baixos, o que limita também os estudos electroquímicos de moléculas biológicas e orgânicas e suas associações com nanopartículas, entre outros [13,14].

Desta forma, um dos grandes desafios para a aplicação da EQCM é a produção de cristais de quartzo revestidos por diferentes materiais, que apresentem propriedades semelhantes aos materiais comumente utilizados de modo a permitir uma investigação à nano-escala dos processos que ocorrem na superfície. Uma vez alcançados estes objectivos, este sistema se constituirá um importante complemento a outros estudos electroquímicos e não electroquímicos de deposição de novos filmes de polímeros, de complexos metálicos redox, entre outros [15].

Como alternativa aos metais, o carbono - juntamente com filmes de polímeros com cadeia a base de carbono - surge como alternativa bastante promissora do ponto de vista prático. As suas mais variadas formas que apresentam propriedades de fácil

utilização, compatibilidade com moléculas biológicas entre outras, o tornam um material elegível para aplicações como material de eléctrodo [16].

1.1 Carbono como material de eléctrodo

O carbono é extensamente utilizado como material de eléctrodo devido às suas propriedades químicas, físicas e mecânicas. O carbono pode originar diferentes formas em termos de estrutura e diferentes microestruturas, umas com maior e outras com menor ordem. Pode-se citar, por exemplo, o carbono vítreo, espécies de carbono amorfo, as fibras de carbono e os nanotubos [17-25]. As espécies de carbono podem variar dimensionalidade de 0 a 3D e existir em diferentes formas físicas incluindo, além das já mencionadas, pó, fibras, espumas e compósitos. Por estas razões este material se apresenta muito atractivo para as aplicações em electroquímica.

Os eléctrodos de carbono são facilmente polarizáveis. No entanto, sua condutividade eléctrica é extremamente dependente do tratamento térmico e químico utilizado, depende também da sua composição, e número de átomos de elementos diferentes presentes na sua estrutura. Outra propriedade importante é o seu carácter anfóterico, ou capacidade de se comportar como um ácido ou como uma base dependendo de outras espécies presentes no meio. Esta propriedade permite ao carbono torna-se tanto doador quanto receptor de electrões, aproveitando-se das propriedades electroquímicas do outro material [26].

Nos materiais do tipo grafite o carbono apresenta uma estrutura baseada na hibridização de orbitais sp^2 com ligações C-C entre planos de 1,42 Å [27,28]. O electrão que não faz parte da ligação é então estabilizado por forças de Van der Waals com o electrão do átomo de carbono do plano adjacente, criando estruturas em forma de folhas de grafeno; o espaçamento entre as camadas é da ordem de 3,35 Å.

Devido à fraca ligação de Van der Waals entre os electrões e os átomos, este material apresenta um elevado grau de desordem na direcção perpendicular ao plano basal, enquanto os electrões fracamente ligados entre os planos adjacentes permite que a grafite seja um bom condutor eléctrico. Os empilhamentos das camadas permitem a

formação de espécies em formas hexagonais (α), romboédrica (β) e até cúbicas [27]. Na Figura 1.1 é apresentada a estrutura de grafite com base hexagonal.

Por sua vez o diamante é constituído de espécies de carbono com hibridização sp^3 , com quatro electrões de valência igualmente distribuídos pelas suas orbitais. Estas orbitais são caracterizadas por apresentarem o máximo de probabilidade ao longo do eixo que liga o centro do tetraedro ao vértice.

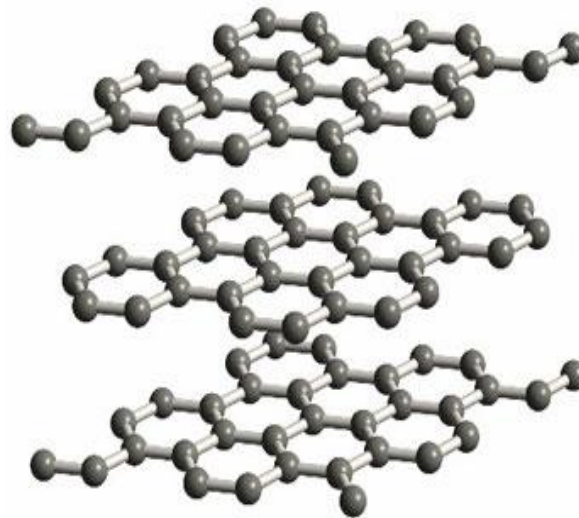


Fig. 1.1- Estrutura de um cristal de carbono grafite [27, 28].

Por esta razão esta forma de carbono apresenta uma estruturação tetraédrica com quatro ligações covalentes de 1,54 Å separadas por ângulos de 109,47°; todas estas propriedades conferem ao diamante a sua elevada resistência mecânica e estabilidade, e a sua baixa condutividade eléctrica [27,28]. Isto ocorre pelo facto de não haver electrões fracamente ligados e portanto disponíveis; porém tratamentos especiais como a dopagem ou introdução de defeitos na sua rede cristalina podem o tornar um semiconductor ou condutor [28].

O diamante apresenta uma estrutura do tipo cúbico de faces centradas e que pode ser visto como anéis de seis carbonos interligadas, tal como apresenta a Figura 1.2.

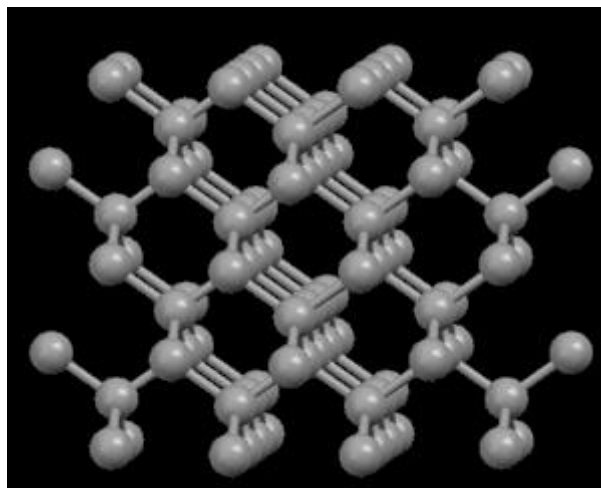


Fig. 1.2- Estrutura do carbono diamante [27, 28].

O carbono amorfo é composto por camadas de átomos de carbono formados na sua maioria por hibridização sp^2 ; porém esta forma apresenta também uma fracção significativa de átomos de carbono em sp^3 . Devidas às diferentes hibridizações que compõe a rede cristalina do carbono amorfo, este apresenta uma estrutura desorganizada como apresenta a Figura 1.3, porém as falhas na rede cristalina o tornam condutores.

A síntese dessas substâncias envolvendo o controlo do tamanho dos seus poros tem originado estruturas com importantes características catalíticas e de adsorção que podem ser aplicadas no desenvolvimento de eléctrodos e baterias [27].

Existem outras formas de carbono. No entanto, estas três constituem-se nas formas de carbono relevantes nos estudos descritos nesta tese, e portanto dá-se ênfase a estas uma vez que há um grande interesse na utilização de materiais à base de carbono para suas aplicações como material de eléctrodo.

A superfície do carbono possui estabilidade química em diferentes meios, sejam eles básicos ou extremamente ácidos [20, 24], existe a possibilidade de se trabalhar numa ampla gama de temperatura [29] e métodos de activação que permitem o desenvolvimento de estruturas com controlo da área superficial e distribuição dos poros, que determinam a estrutura e morfologia da interface eléctrodo/electrólito para aplicações electroquímicas [24, 25]. A actividade superficial elevada é reflectida nas ligações com hidrogénio e nos grupos carboxilo e hidroxilo que em casos especiais pode

ser convertido em grupos quinona. As reacções electroquímicas no carbono ocorrem mais lentamente que nos eléctrodos metálicos, sendo que a cinética de transferência do electrão depende da estrutura e do pré-tratamento da superfície do eléctrodo.

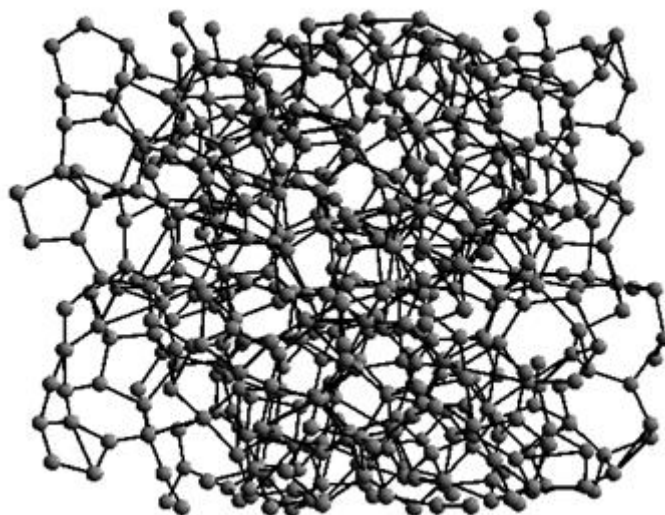


Fig. 1.3- Estrutura do carbono amorfo [27, 28].

A utilização deste material em eléctrodos de pequena dimensão (microeléctrodos) possibilita os estudos electroquímicos em meios que apresentam alta resistividade, como os solventes orgânicos e electrólitos pouco condutores. Além disso possibilita a investigação de processos cinéticos que ocorrem em dimensões de escala nanométrica [30].

Entre todas as formas de carbono empregue como material de eléctrodo, o carbono grafite se constitui na forma mais elementar e conhecida. Este material é extremamente mole e fácil de manusear e é um óptimo condutor de electricidade [31]. A grafite apresenta boa condutividade eléctrica aliada à fácil manipulação o que a torna uma espécie de carbono bastante interessante para os estudos electroquímicos, e por estas características neste trabalho foi dada ênfase à sua aplicação como material de eléctrodo.

1.2 Materiais compósitos de carbono

Os materiais compósitos são produzidos a partir de dois ou mais materiais constituintes, os quais possuem diferenças físicas e químicas significativas. Também se considera o compósito, um material cujas componentes estruturais encontram-se separadas em escala macroscópica ou microscópica no interior de uma matriz [32].

Geralmente os materiais compósitos são associados a peças e estruturas de alta resistência mecânica empregues na engenharia aeroespacial, tecnológica ou de construção. Porém recentemente foram desenvolvidos novos materiais de eléctrodos a base de carbono grafite e polímeros tal como o acetato de celulose e a poliuretana, com vista em aplicações como sensores electroquímicos. Estes sensores são utilizados, por exemplo, na determinação de fármacos [33] e como substratos para electropolimerização de filmes e de determinação de ácido ascórbico [33,34].

Eléctrodos feitos com materiais compósitos de carbono apresentam vantagens no fabrico, uma vez que podem ser moldados e dimensionados com relativa facilidade. Devido à natureza dos materiais utilizados, podem ser fabricados nas mais diferentes formas e dimensões de acordo com o interesse.

As possibilidades de aplicações destes materiais em sensores são imensas. No entanto, são necessários estudos para uma maior compreensão das suas propriedades, uma vez que eléctrodos feitos de materiais compósitos apresentam propriedades diferentes devido às formas e dimensões das partículas condutoras incorporadas nas matrizes e que respondem electroquimicamente de uma maneira diferente dos materiais maciços com superfícies uniformes [34].

1.3 Filmes camada sobre camada

Os filmes auto-montados, como o próprio nome diz, são materiais que podem formar películas sobre um substrato sem a necessidade de intervenção externa, seus processos de formação ocorrem por reacções e interacções espontâneas.

Entre muitas formas de construção de filmes automontáveis, podemos destacar a técnica de filmes conhecida como camada sobre camada, ou simplesmente LBL (do inglês: *Layer by Layer*). Esta técnica de construção de filmes foi inicialmente proposta

por Iler em 1966 [35], e baseia-se no princípio de interacções electrostáticas entre moléculas que se alternam num processo de adsorção sobre uma superfície de carga oposta.

Posteriormente e já nos anos 80, o processo foi otimizado com a possibilidade de deposição de multicamadas que, por sua vez, baseava-se nas interacções químicas entre moléculas, resultando em ligações covalentes entre as camadas que se formavam umas sobre as outras. A partir deste ponto surgiu o termo auto organização ou auto montagem (do inglês: “*self-assembly*”) para descrever o processo de construção autónoma de filmes de multicamadas [36].

Na década de 90, estudos de construção de filmes basearam-se na técnica por Iler, porém com o adicional de utilizar moléculas contendo grupos iónicos como compostos anfífilos e poli-electrólitos. Este modelo de construção de filmes provou ser mais simples que as anteriores e fez ressurgir o termo LBL [37].

Em linhas gerais na técnica de construção de filmes LBL um substrato sólido é tratado previamente e imerso por um determinado período de tempo numa solução aquosa contendo o material a ser depositado. Uma vez que o substrato imerso possui carga eléctrica oposta na sua superfície à das espécies em solução inicia-se um processo espontâneo de adsorção por atracção electrostática.

O conjunto substrato/filme depositado é então lavado e seco de forma a remover o excesso das espécies a sofrer adsorção e sequencialmente imerso numa outra solução contendo uma espécie de cargas opostas às do filme já formado sobre o substrato. Ao repetir-se este processo sucessivas vezes consegue-se construir filmes de multicamadas catiónicas e aniónicas alternadamente adsorvidas, conforme se deseja [38].

A deposição de filmes de multicamadas a partir de soluções de policatiões e polianiões pode ser efectuada manual ou mecanicamente através de sistemas automatizados, o que permite uma melhor repetibilidade nos processos de construção de filmes, eliminando assim defeitos e tornando-os mais uniformes [39].

Recentemente, vários métodos e abordagens para a imobilização de proteínas têm sido desenvolvidos com o intuito de se produzirem sensores com moléculas biológicas incorporadas de maneira a poder estudá-las, bem como as suas interacções com outras moléculas. Dentre as muitas técnicas que permitem o controlo da formação

de filmes sobre superfícies, a construção de filmes de monocamadas automontadas tem sido largamente utilizada [40]. A técnica LBL aparece como uma técnica muito promissora para este fim uma vez que permite o controlo em escala nanométrica do processo de formação dos filmes sobre os substratos, controlando as espessuras das camadas, rugosidade, hidrofobicidade e hidrofiliicidade, bastando para isto variar as condições de deposição dos filmes tal como pH, força iónica, funcionalidade e concentração dos compostos a serem depositados [41-44].

Devido a estas propriedades, a técnica LBL pode ser utilizada no processo de imobilização de enzimas e proteínas permitindo assim os seus estudos através de técnicas electroquímicas. A técnica de construção de filmes LBL apresenta como vantagens neste contexto, entre outras coisas, a possibilidade de se trabalhar com espécies químicas reactivas em volumes muito pequenos da ordem de alguns microlitros, de formar filmes sobre superfícies de qualquer geometria e de poder empregar solventes a base de água.

1.4 Filmes LBL de ácido hialurónico e mioglobina

Trabalhos recentes têm dedicado especial atenção aos estudos de proteínas e metaloproteínas contendo o grupo heme incorporado, seja ligado covalentemente ou não. Estes estudos são focados na capacidade destas proteínas sofrerem processos de oxidação e redução de iões ferro incorporados no heme [45].

Algumas dessas proteínas são portadores de electrões, outras estão envolvidas no transporte de oxigénio através de membranas activas, entre as quais as moléculas hemoglobina, mioglobina e citoglobina [46].

A mioglobina, (Mb) cuja estrutura química é apresentada na Figura 1.4, é uma proteína heme monomérica simples encontrada principalmente no tecido muscular, onde actua como armazenadora intracelular de oxigénio e ainda facilita a sua difusão pelo tecido muscular adjacente [46]. Tanto a mioglobina como a hemoglobina imobilizadas em diferentes filmes LBL sobre superfícies de eléctrodos, apresentam respostas voltamétricas reversíveis dos seus pares redox Fe (II) / Fe (III) [42, 44, 45, 47-50].

Durante muitos anos a deposição de multicamadas foi a principal técnica utilizada para a deposição de polieletrólitos sintéticos [51]. Porém, nos últimos anos esta técnica tem sido amplamente empregada para a construção envolvendo biopolímeros, em sua maioria polissacarídeos, entre os quais destaca-se o ácido hialurônico, HA, (hialuronato em pH fisiológico), que consiste em um polissacarídeo de cadeia linear [52].

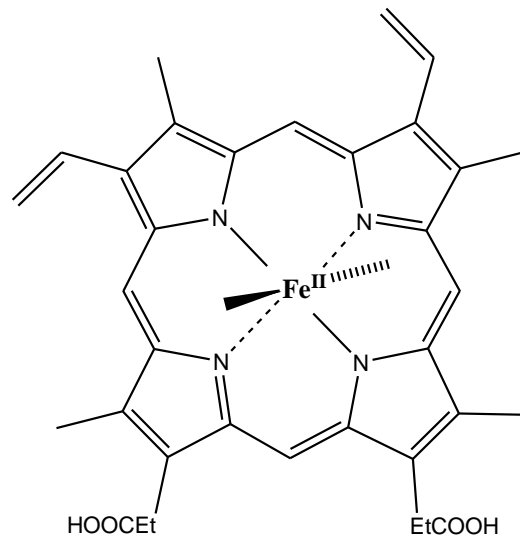


Fig. 1.4- Estrutura química do heme no interior da mioglobina

Este composto é um glicosaminoglicano natural não-sulfatado (GAGs), constituído por cadeias lineares de polímeros de polianiões com alternância de N-acetil-D-glucosamina e de resíduos de ácido β -D-glucurônico ligadas através de 1-3 e 1-4, respectivamente, como mostra a sua estrutura molecular na Figura 1.5. É altamente hidrofílico devido à presença de grupos hidroxilo e carboxilo. Apesar de sua hidrofiliidade, o HA é um poliácido fraco, com uma densidade de carga muito baixo, porque apresenta apenas uma carga para cada secção repetida dos dissacarídeos [53].

O hialuronato é também um componente essencial da matriz extracelular das cartilagens e tendões, para a qual contribui com resistência à tracção dando-lhe a elasticidade [46]. Muitas das funções fisiológicas e de biologia celular são baseadas no HA e em suas interações específicas com proteínas da matriz ou de proteínas de superfície celular [54].

Devido a essas propriedades, o ácido hialurônico tem sido amplamente utilizado como material em eléctrodos construídos pelo processo de montagem de filmes LBL, principalmente em conjunto com poli(alilamina) (PAA) [55] ou polilisina (PLL) [44, 57], formando filmes auto-montados, e em cápsulas medicinais [57-59].

Filmes de HA/quitosana também têm sido construídos nas mais diferentes superfícies [60] e a sua aplicação como suporte para a construção conjunta de filmes de da mioglobina tem despertado o interesse como material de eléctrodo de filmes de multicamadas para estudos electroquímicos [61, 62].

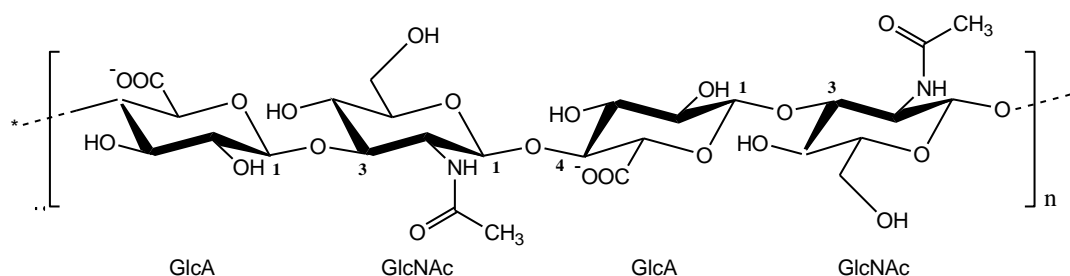


Fig. 1.5- Estrutura química do ácido hialurônico que consiste em um dissacarídeo de N-acetil-glucoseamine-D (GlcNAc) e ácido D-glucurônico (GlcA) ligados por ligações glicosídicas β 1-4; os dissacarídeos se ligam ao polímero por ligações β 1-3.

Para a fixação do HA sobre a superfície do substrato de ouro são utilizados dois compostos precursores, e que são o 3 mercapto-1-propansulfonato, MPS, cujo enxofre liga-se muito fortemente à superfície do ouro, enquanto a sua outra extremidade, de carga negativa, liga-se covalentemente ao poli (cloreto de dialildimetilamónio) (PDDA) que por sua vez apresenta carga positiva. Desta forma, estes dois compostos constituem-se nas moléculas fixadoras dos filmes de HA e Mb que a partir de então, passam a ser construídos intercaladamente camada sobre camada umas sobre as outras. As estruturas químicas destes dois compostos são apresentadas na Figura 1.6.

cuja estrutura química é apresentada na Figura 1.7 e que consiste num composto electroactivo usado para numa variada gama de aplicações. Este composto tem sido extensamente utilizado em estudos biológicos, médicos, químicos e electroquímicos. É usado como marcador para histologia e estudos virológicos, bem como medidor de pH e sensor para detecção de ADN [74-76].

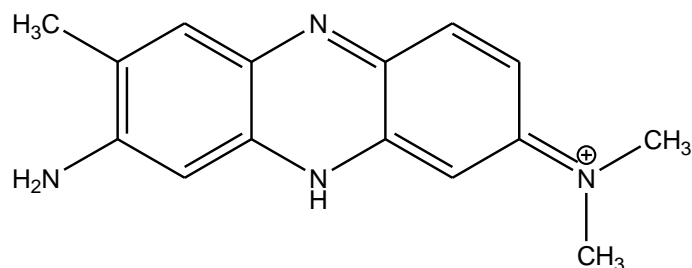


Fig. 1.7- Estrutura química dos monómeros de vermelho neutro (NR).

O comportamento electroquímico da NR é fortemente dependente do pH do meio em que opera, sendo indicado para estudos em soluções ácidas. A electropolimerização do NR tem sido estudada na última década e tem sido comprovada a sua capacidade de interacção com compostos e moléculas biologicamente activos. Filmes de poli (vermelho neutro) foram utilizados como mediadores de processo redox em biossensores electroquímicos [77-79].

Outro composto fenazínico utilizado na construção de filmes poliméricos electroactivos é o azul de metileno (MB) cuja estrutura química é apresentada na Figura 1.8. Este composto também é extensamente utilizado como indicador redox em estudos químicos e possui propriedades catalíticas [71,72].

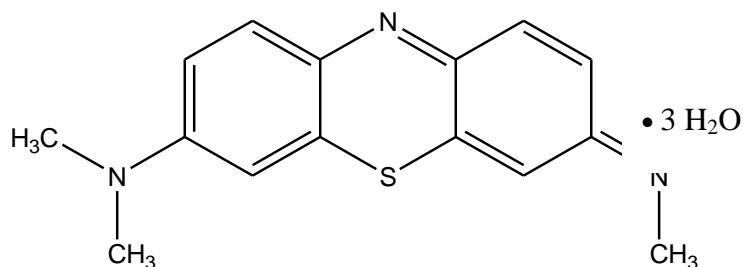


Fig. 1.8- Estrutura química dos monómeros de azul de metileno 3-hidrato (MB).

Igualmente empregue em estudos electroquímicos, o verde de metileno (MG) cuja estrutura química é apresentada na Figura 1.9, é utilizado principalmente na construção de biossensores de peróxido de hidrogénio com base na imobilização da enzima peroxidase em filmes de MG electropolimerizados sobre substratos de carbono vítreo [80] ou através da incorporação MG em uma membrana de Nafion [81].

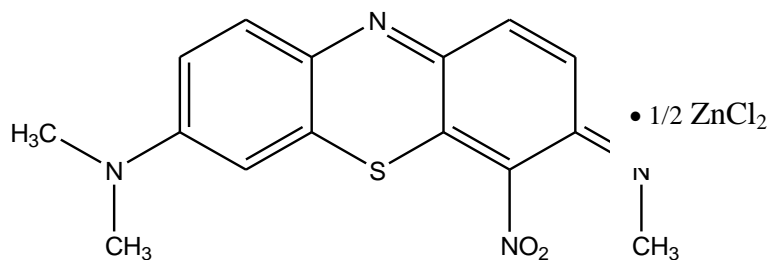


Fig. 1.9- Estrutura química dos monómeros metileno verde de sal de cloreto de zinco (MG).

Devido às suas propriedades individuais os polímeros de poli(vermelho neutro), poli(azul de metileno) e poli(verde de metileno) construídos através da electropolimerização de monómeros fenazínicos, NR, MB e MG, apresentam-se como alternativas elegíveis para o desenvolvimento de novos materiais de eléctrodos modificados com filmes ultrafinos.

1.6 Filmes nanoestruturados de cobre

O cobre é um metal de transição com propriedades bastante interessantes: ele pode ser utilizado puro ou em ligas metálicas o que lhe conferem excelentes propriedades químicas e físicas. É um excelente condutor eléctrico e é bastante maleável.

Os filmes nanoestruturados de cobre desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados, com vasta aplicação na indústria moderna. Em geral são formados por grãos de dimensão nanométrica dispostos em várias direcções cristalográficas. O tamanho dos grãos geralmente depende das condições de deposição e

dos tratamentos efectuados nos filmes. Características como a rugosidade dos filmes estão associadas ao tamanho dos grãos. Deposição a alta temperatura tende a produzir filmes menos rugosos [82-84].

Há um crescente interesse no desenvolvimento de materiais com boas propriedades mecânicas e eléctricas: alguns destes trabalhos têm sido efectuados com o objectivo de produzir filmes nanoestruturados de cobre com propriedades melhoradas. Porém, o desenvolvimento de novos materiais que empreguem filmes ou estruturas de cobre nanocristalinos, exige o necessário entendimento dos processos de construção e dos efeitos da nano-cristalinidade nas suas outras propriedades, tais como a resistência à corrosão [85]. As aplicações destes estudos se estendem na indústria electrónica e mecânica, cujos desafios tecnológicos actuais demandam exigências de produção de materiais nanocristalinos em larga escala industrial.

Entre as técnicas e procedimentos empregues no desenvolvimento de novos filmes de cobre destaca-se a pulverização catódica. Esta técnica permite o controlo morfológico das superfícies construídas [86]. E neste aspecto, a fabricação de filmes ultra finos apresenta-se como uma técnica viável para a construção de filmes metálicos para as mais diversas aplicações [86].

Num trabalho recente, diferentes filmes finos baseados no sistema Cu-N foram depositados por pulverização catódica reactiva, utilizando baixas pressões parciais de nitrogénio e árgon, de razão de menos de 1:2 [86]. Foi possível incorporar nitrogénio em filmes finos de cobre, sem a formação de compostos Cu_xN , mas influenciando o tamanho dos grãos, o que impacta directamente nas propriedades mecânicas dos filmes de cobre.

Por estas razões os estudos e desenvolvimento de filmes nanoestruturados de cobre com vistas em aplicações como material de eléctrodo se apresenta como um desafio interessante.

1.7 Objectivos

Os objectivos do trabalho descrito nesta tese são o desenvolvimento e caracterização de novos materiais de eléctrodo nanoestruturados para aplicações como materiais de eléctrodo:

Neste contexto foram estudados novos filmes ultrafinos nanoestruturados de carbono grafite, filmes de multicamadas moleculares de polianiões e policatiões e filmes de polímeros electroactivos à base de monómeros fenazínicos sobre cristais de quartzo revestidos com filmes de ouro para uso em microbalanças de quartzo com e sem controlo electroquímico.

Também foram estudados novos eléctrodos compósitos construídos com acetato de celulose e carbono grafite, bem como estudos de corrosão de filmes ultrafinos nanoestruturados de cobre. Os materiais foram avaliados por diferentes técnicas de construção e de caracterização.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS

Neste capítulo serão descritos os fundamentos e as técnicas empregues neste estudo, será dada ênfase à descrição da técnica de microbalança de cristal de quartzo e à sua aplicabilidade. Será apresentado uma introdução sobre a QCM, incluindo os fundamentos da QCM, seus modos e parâmetros de funcionamento bem como os modelos teóricos que a descrevem.

Ressalta-se que nos estudos efectuados, a QCM-EQCM foi aplicada como instrumento de avaliação e para a construção dos filmes desenvolvidos. Em todos os casos os sistemas foram considerados pelo modelo de Saurbrey que será descrito posteriormente. Serão descritas as outras técnicas de caracterização dos materiais desenvolvidos, nomeadamente as técnicas electroquímicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância electroquímica e os seus fundamentos.

Serão abordadas apenas as informações relevantes mediante as técnicas de caracterização superficial de microscopia Raman confocal, microscopia electrónica de varrimento e microscopia de força atómica. Por último haverá uma breve explicação acerca da técnica de pulverização catódica utilizada para a construção dos filmes de carbono que serão apresentados nos Capítulos posteriores.

2.1. introdução à microbalança de cristal de quartzo

A microbalança de cristal de quartzo ou simplesmente QCM, é um instrumento composto por transdutores pizoeléctricos e um circuito oscilador, que acoplado a um sistema de medição permite aferir medidas de variações de massas na escala de nanogramas, o que corresponde a estudar variações de desadsorção e adsorção de mono camadas de filmes ultrafinos ou moléculas. É um instrumento valioso para os estudos de filmes auto-montáveis ou mesmo em aplicações como sensores (físico-químicos) e biossensores.

Nos últimos anos a microbalança tem atraído atenção considerável no meio científico pelo facto de poder ser aplicável a estudos de processos físicos e químicos ocorrentes em superfícies, possibilitando a realização de experiências *in-situ* com a obtenção de resultados em tempo real [3, 87]. A técnica é bastante versátil e pode ser conjugada com inúmeras outras técnicas ópticas e de estudo de superfície. A QCM torna-se uma ferramenta bastante poderosa quando acoplada a técnicas electroquímicas, recebendo o nome de microbalança electroquímica de cristal de quartzo (EQCM), abrindo assim uma janela de oportunidades nos estudos de fenómenos electroquímicos e de desenvolvimento de novos sensores, podendo ser utilizada tanto para o desenvolvimento quanto para a investigação dos processos de construção de filmes [3, 87].

2.1.1. Piezoelectricidade

A QCM tem como princípio de operação o efeito piezoelétrico dos cristais que a compõe. Este efeito é originário das propriedades anisotrópicas e intrínsecas de alguns minerais entre eles, o quartzo, que responde às perturbações mecânicas com a geração de um campo eléctrico. Quando um cristal de quartzo é pressionado numa das suas faces, este deforma-se e como resultado do rearranjo da sua rede cristalina, cargas opostas são induzidas nas suas faces, o que gera como consequência um campo eléctrico no interior do cristal.

Por simetria, o efeito contrário também ocorre, desta forma, quando aplicado uma diferença de potencial eléctrico nas suas faces, o cristal responde promovendo uma deformação na sua estrutura, e conseqüentemente na sua rede cristalina. Esta deformação, por sua vez, dependerá única e exclusivamente do sentido do campo eléctrico tal como apresenta a Figura 2.1.

Esse fenómeno é conhecido como piezoelectricidade, ou electricidade por pressão, que depende fundamentalmente de um ângulo especial de corte da rede cristalina, o chamado corte-AT, de $35^{\circ}10'$ em relação ao seu eixo óptico, tal como ilustra a Figura 2.2.

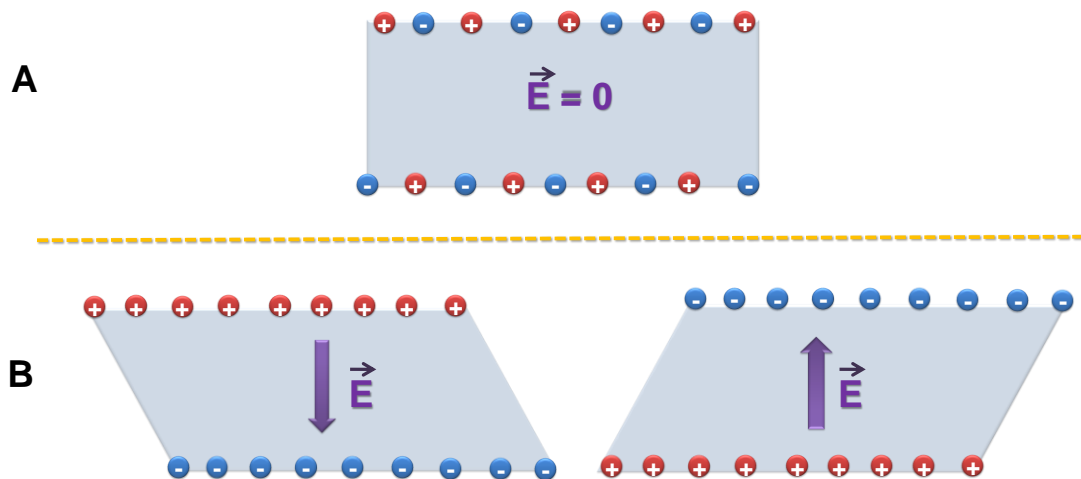


Fig. 2.1- Representação de uma secção de um cristal, demonstrando a dependência da sua deformação em função do sentido do campo eléctrico, onde A) representa a distribuição de carga nas superfícies de um cristal no seu estado estacionário e B) as modificações estruturais e a distribuição de cargas resultante das aplicações dos diferentes campos eléctricos.

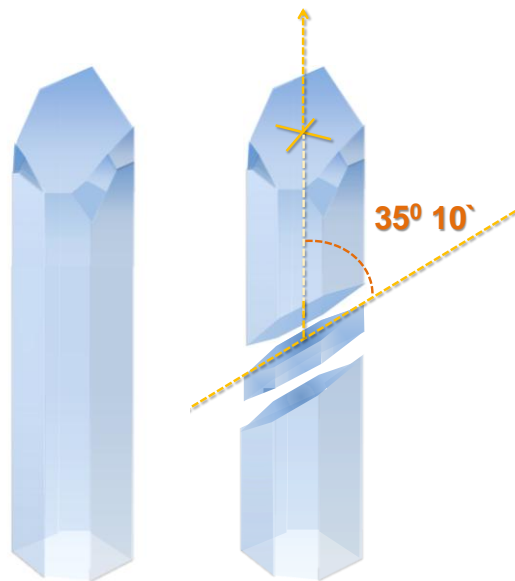


Fig. 2.2-Representação do corte AT de $35^{\circ} 10'$ em relação ao eixo óptico do cristal.

A piezoelectricidade foi primeiramente observada em cristais de quartzo por Pierre e Jacques Curie em 1880 [88] e desde então, a propriedade piezoeléctrica do quartzo é amplamente explorada para fins científicos e tecnológicos, permitindo o desenvolvimento de uma nova geração de sensores e componentes de alta precisão cujas

aplicações são inúmeras, por exemplo. biossensores, sensores químicos, aparelhos de ultra-som, sonar, medidores de pressão entre outros.

Em 1959, G. Sauerbrey apresentou um modelo matemático capaz de estabelecer uma relação entre a variação das massas rigidamente acopladas ao cristal e a variação de frequência de ressonância de um cristal de quartzo submetido a oscilações por aplicação de um sinal de corrente alternada [89]. Esta relação fundamentou matematicamente a descrição do fenómeno de aumento ou ganho de massa de filmes rígidos acoplados a uma superfície, permitindo assim o aparecimento da microbalança de cristal de quartzo.

2.1.2. Microbalança de cristal de quartzo

Uma microbalança de cristal de quartzo pode ser descrita como um sistema composto por um circuito electrónico oscilador acoplado a um disco de cristal de quartzo, em cujas faces são depositadas filmes condutores, geralmente de ouro.

Existem comercialmente inúmeras configurações e formatos de deposição de filmes metálicos que variam consoante os fins a que se destinam. Na Figura 2.3, é apresentado o esquema de um modelo de cristal de quartzo e filme metálico semelhante ao que foi utilizado neste trabalho.

Uma vez acoplado a um circuito oscilador, como demonstra a Figura 2.4, aplica-se uma corrente eléctrica que circula numa das faces do cristal induzindo nessa face e na outra cargas opostas. Isto provoca uma deformação orientada na rede cristalina do cristal que varia dependendo do sentido do campo eléctrico, como apresentado na Figura 2.1. Com o uso de um circuito oscilador electrónico pode-se impor um regime controlado no qual o cristal oscile à sua frequência de ressonância f_o [3,90-92].

Quando o sinal eléctrico possui as características de amplitude e frequência adequadas à geometria e propriedades do cristal, este passa a oscilar num modo ressonante. Sobre estas condições, o cristal piezoeléctrico oscila no que se chama modo de cisalhamento (propagação da onda perpendicularmente ao campo eléctrico) devido ao efeito piezoeléctrico reverso.

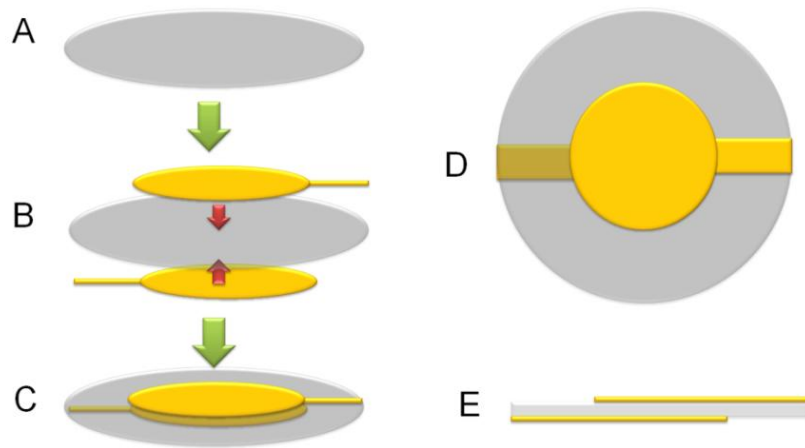


Fig. 2.3- Representação do cristal da QCM, onde (A) disco de cristal de quartzo corte-AT, B) representa a deposição do filme metálico sobre ambas as faces do cristal, (C) o cristal revestido pelos filmes metálicos depositados em ambos os lados, D) é a vista superior do cristal e E) a secção transversal do cristal.

Os cristais de quartzo podem operar numa gama de frequência muito elevada, da ordem de 10^6 Hz, o que garante uma alta precisão na determinação das variações de frequência; por exemplo: para um cristal de 6 MHz são possíveis determinações precisas de 0.5 Hz.

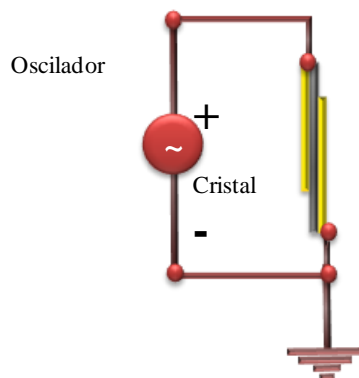


Fig.2.4- Modelo esquemático da QCM, representando a configuração do cristal ligado ao circuito oscilador.

Quando a QCM é acoplada a um potenciostato/galvanostato, a superfície condutora do cristal da agora EQCM pode ser utilizado como um eléctrodo de trabalho

(WE do inglês working electrode), e desta forma, o sistema passa a oferecer a possibilidade de registrar não somente as variações gravimétricas (massa) como também aferir medições de potencial de superfície e quantidade de carga envolvida na troca com o meio, como apresenta a Figura 2.5.

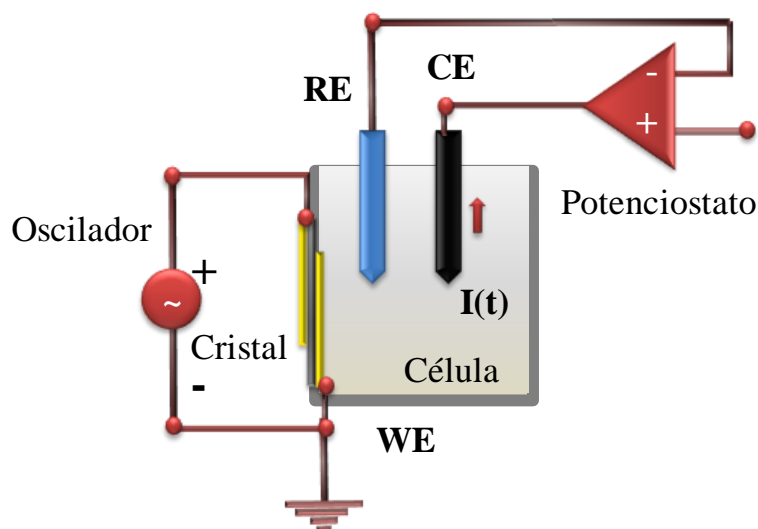


Fig.2.5- Modelo esquemático da EQCM. QCM é ligada ao potenciostato imerso em uma célula electroquímica na configuração de 3 eléctrodos.

2.1.3 Equação de Sauerbrey

A frequência de oscilação do cristal é parcialmente dependente da sua espessura e em condições normais de operação, todas as outras variáveis que influenciam o sistema podem ser consideradas constante; assim, uma mudança na espessura do cristal pode ser relacionada com uma mudança de frequência.

Esta análise foi feita por Sauerbrey e pode ser descrita por uma equação que relaciona as alterações de frequência de ressonância de um cristal com a variação de massa rigidamente acoplada [89-92]. Para deduzir a equação, será considerada a situação da Figura 2.6, onde A) apresenta um hipotético cristal de quartzo corte-AT de espessura L que encontra-se em repouso. Após a aplicação de uma força perpendicular ao eixo x , o cristal sofre uma deformação, e tem por resultado a compressão provocando uma deformação da rede cristalina que pode ocorrer em dois sentidos como demonstra a Figura 2.6B.

Esta deformação resulta numa acumulação de cargas nas suas faces, tal como descrito anteriormente e uma vez que se aplica uma corrente eléctrica alternada sobre uma das faces do cristal, faz-se surgir um campo eléctrico perpendicular ao eixo x. Este campo faz com que o cristal oscile em cada um dos sentidos alternadamente como ilustra a Figura 2.6C, que apresenta a superposição de estados de oscilações. A alternância controlada do campo eléctrico por imposição de um circuito oscilador faz com que o cristal oscile à sua frequência de ressonância f_0 .

Neste caso, pode-se considerar que a onda se propagará no cristal, o seu comportamento é descrito por uma função seno, como representado na Figura 2.6D.

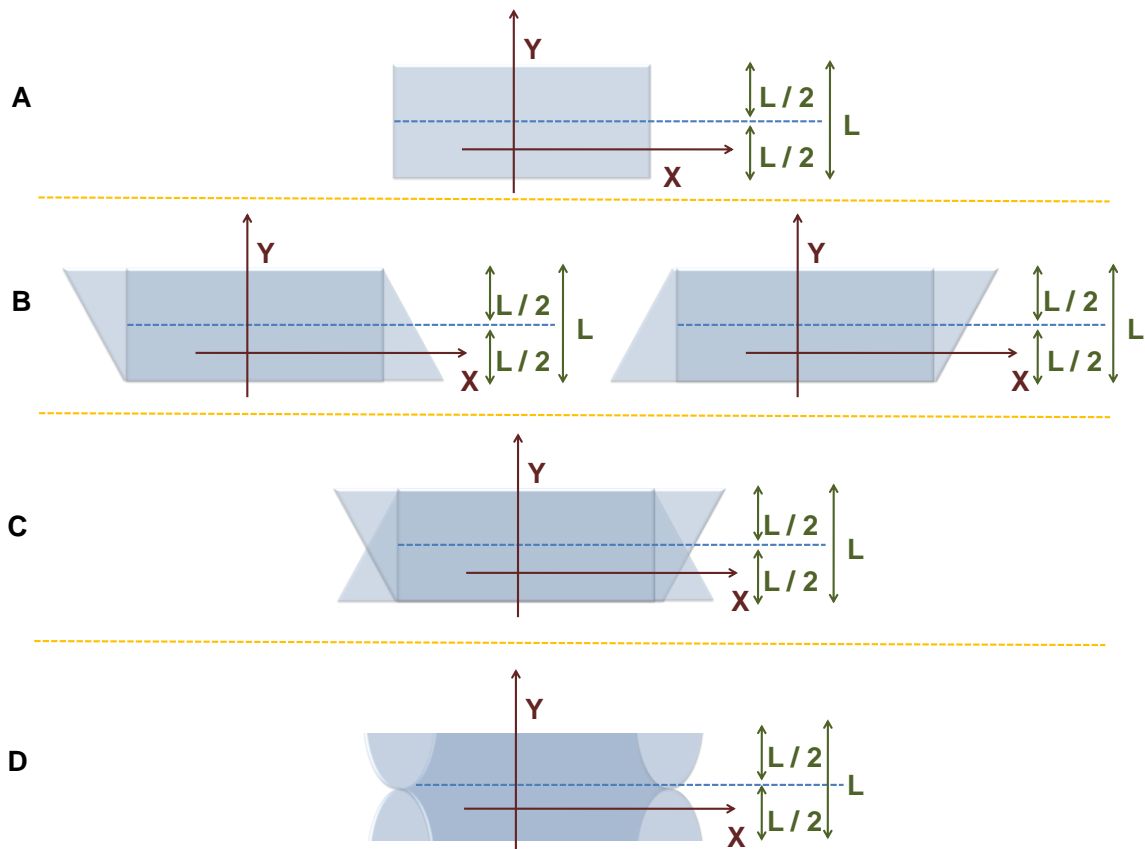


Fig.2.6- Representações do cristal de quartzo nos seus diferentes modos de oscilação, onde A) representa o hipotético cristal em estado estacionário de movimento estático, B) ilustra o movimento do cristal em ambos os sentidos, C) representa a superposição de estados e D) é a representação do cristal de quartzo oscilando na sua frequência de ressonância.

Ao considerar-se a propagação regida por uma função seno, pode-se estabelecer uma relação entre o comprimento da onda, λ , e a espessura do cristal, L , pela equação:

$$\frac{\lambda}{2} = L \quad (2.1)$$

Por sua vez, a velocidade de propagação de uma onda num cristal (V_q) depende directamente da densidade (ρ) e do seu coeficiente de cisalhamento (μ) [93], de acordo com:

$$V_q = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (2.2)$$

onde V_q depende da frequência de ressonância, f_0 , e do comprimento de onda λ :

$$V_q = \lambda f_0 \quad (2.3)$$

Desta forma ao isolar λ da Eq.(2.2) e substituir em na Eq. (2.1) tem-se:

$$V_q = 2Lf_0 \quad \text{e} \quad f_0 = \frac{V_q}{2L} \quad \text{ou} \quad f_0 = \frac{V_q}{2} L^{-1} \quad (2.4)$$

Supondo a adsorção de um filme de espessura dL , como apresenta a Figura 2.7, pode-se estabelecer uma relação entre o acréscimo dL a uma variação de frequência df_0 conforme proposto por Sauerbrey [89]:

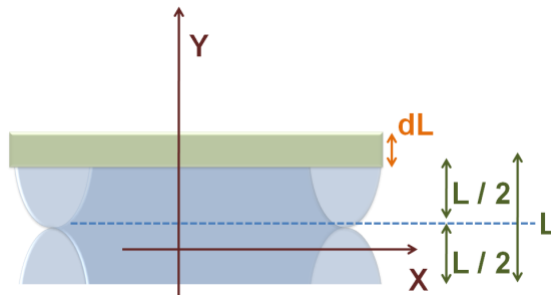


Fig.2.7- Ilustração da deposição de um filme de espessura dL sobre um cristal ressonante.

Tendo como base esta relação pode-se concluir:

$$df_0 = -\frac{V_q}{2} L^{-2} dL \text{ ou } df_0 = -\frac{V_q}{2L^2} dL$$

Sabendo-se da Eq.2.4 que $\frac{V_q}{2} = Lf_0$ pode-se afirmar que:

$$df_0 = -\frac{Lf_0}{L^2} dL \Rightarrow \frac{dL}{L} = \frac{df_0}{f_0} \quad (2.5)$$

A partir daqui, considerando-se as relações entre densidade, massa e volume :

$$\rho = \frac{dm}{dV} = \frac{dm}{dLA} \Rightarrow dL = \frac{dm}{\rho A}$$

pode-se substituir na equação 2.5 e obter:

$$f_0 = -L \frac{df_0}{dL} = -\frac{Ldf_0}{dm} \rho A \quad (2.6)$$

Substituindo L nas equações 2.4 e 2.5 tem-se:

$$f_0^2 = -\frac{V_q df_0}{2f_0 dm} \rho A \quad (2.7)$$

Da mesma maneira, substituindo a Eq. (2.1) em (2.7), tem-se:

$$f_0^2 = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \frac{df_0}{dm} \rho A \quad (2.8)$$

que pode ser escrito:

$$df_0 = -2f_0^2 \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \frac{1}{\rho A} dm \quad (2.9)$$

Ou como:

$$df_0 = -2f_0^2 \sqrt{\frac{1}{\mu\rho}} \frac{dm}{A} \quad (2.10)$$

Considerando-se df como uma variação de frequência Δf e dm como uma variação de massa Δm , obtém-se como resultado a equação de Sauerbrey Eq. (2.11).

$$\Delta f = -2f_0^2 \frac{1}{\sqrt{(\rho\mu)A}} \Delta m \quad (2.11)$$

onde:

f_0 = Frequência de ressonância do cristal / Hz

Δf = Variação de frequência / Hz

Δm = Variação de massa / g

A = Área piezoelétrica / cm²

ρ = Densidade do quartzo = 2,648 g cm⁻³

μ = Módulo de cisalhamento do cristal de quartzo corte AT = 2,947x10¹¹ g cm s⁻²

A partir da equação de Sauerbrey é possível correlacionar as variações de frequência de um sistema que opera com amplitudes constantes, com as variações de massa referentes. Na Figura 2.8 é apresentado um esquema que demonstra esta correlação onde apresenta-se em A) uma onda que varia no tempo, B) o resultado em variação de frequência no tempo para os intervalos de mudanças nas frequências correspondentes, bem como as modificações destas quanto ao aumento ou diminuição e em C) o análogo em variação de massa para cada intervalo de variação de frequência.

No entanto, apesar da equação de Sauerbrey descrever os fenômenos relacionados à adsorção de filmes rígidos, os primeiros osciladores apresentavam limitações operacionais restritas apenas aos meios gasosos não sendo possível operar em meios líquidos devido ao amortecimento provocado pelo mesmo.

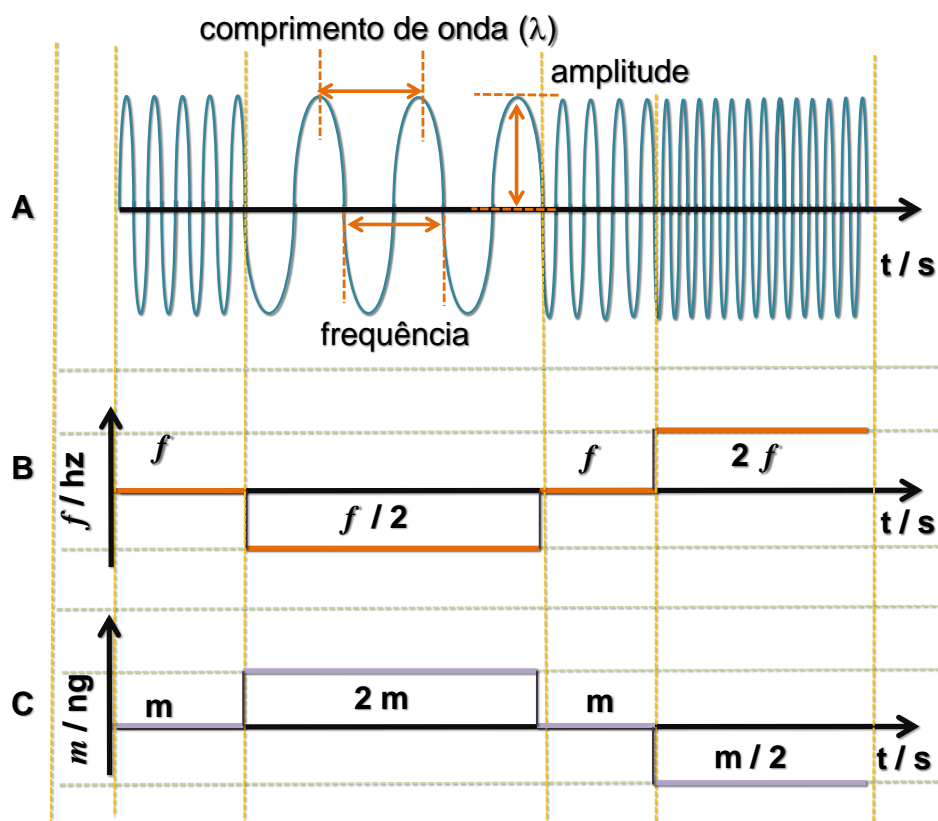


Fig. 2.8- Correlação entre variações de frequência de ressonância e massa para um hipotético cristal: A) uma onda que oscila em regimes diferentes de frequência, B) a resposta traduzida em variação de frequência no tempo e C) a variação em massa referente, obtida pela equação de Sauerbrey.

Porém, com o passar dos anos, o aparecimento de osciladores mais potentes capazes de operar na escala dos MHz, permitiu a operacionalidade da QCM em meios líquidos e fortemente viscosos. Ao mesmo tempo, a operação em líquidos demandou novas análises e estudos sobre a operação da QCM sendo necessário uma nova teoria mais abrangente que a teoria proposta por Sauerbrey.

Diante disto, Kanazawa e Gordon propuseram uma nova abordagem ao problema o qual descreve as variações de frequência de ressonância do cristal acoplado aos líquidos, cujos casos especiais não só apresentam variações de frequência como também de amplitude, o que resulta em modificações nas propriedades viscoelásticas dos filmes [94].

O modelo de Kanazawa é mais geral e leva em consideração as contribuições de dois outros parâmetros não previstos por Sauerbrey; a densidade e a viscosidade dos líquidos e é descrito na Eq. (2.12) demonstrada no Anexo.

$$\Delta f = - f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{\pi \rho \eta}} \quad (2.12)$$

onde:

f_0 = Frequência de ressonância do cristal / Hz

Δf = Variação de frequência / Hz

ρ = Densidade do quartzo = 2,648 g cm⁻³

μ = Módulo de cisalhamento do cristal de quartzo corte AT = 2,947x10¹¹ g cm s⁻²

η_l = Viscosidade do líquido

ρ_l = Densidade do líquido

A Figura 2.9 apresenta um sistema que opera em regimes diferentes, oscilando no ar e imerso em líquidos. O modelo hipotético apresentado serve para ilustrar a resposta de frequência da ressonância do cristal, f_0 , mediante a operação nos diferentes meios.

Na Figura 2.9, em (I) o sistema oscila no ar a uma frequência f_0 constante, entre $t=0$ e $t=5$, a partir deste momento em (II) o sistema é imerso num líquido de visco elasticidade diferente, o que interfere directamente na variação da frequência. Esta variação está relacionada com o aumento da viscosidade do meio que dificulta a oscilação do sistema e o torna mais “pesado”. Afere-se então uma variação de frequência Δf_1 que é descrita pela equação de Kanazawa.

Na fase (II), com o sistema imerso no líquido, a frequência mantém-se constante até $t = 10$ s quando se inicia um processo de deposição linear de um filme hipotético, caracterizando a fase (III). A variação Δf_2 relaciona-se à deposição de um filme rigidamente acoplado à superfície do cristal e por esta razão pode ser descrita pelo modelo de Sauerbrey. O processo de deposição é interrompido em $t = 16$ s e a frequência estabiliza-se.

Na fase (IV) após ser retirado do líquido o sistema passa a operar no ar e neste momento as diferenças de viscosidade e densidade dos meios obrigam-no a oscilar num novo regime que é descrito pelo modelo Kanazawa.

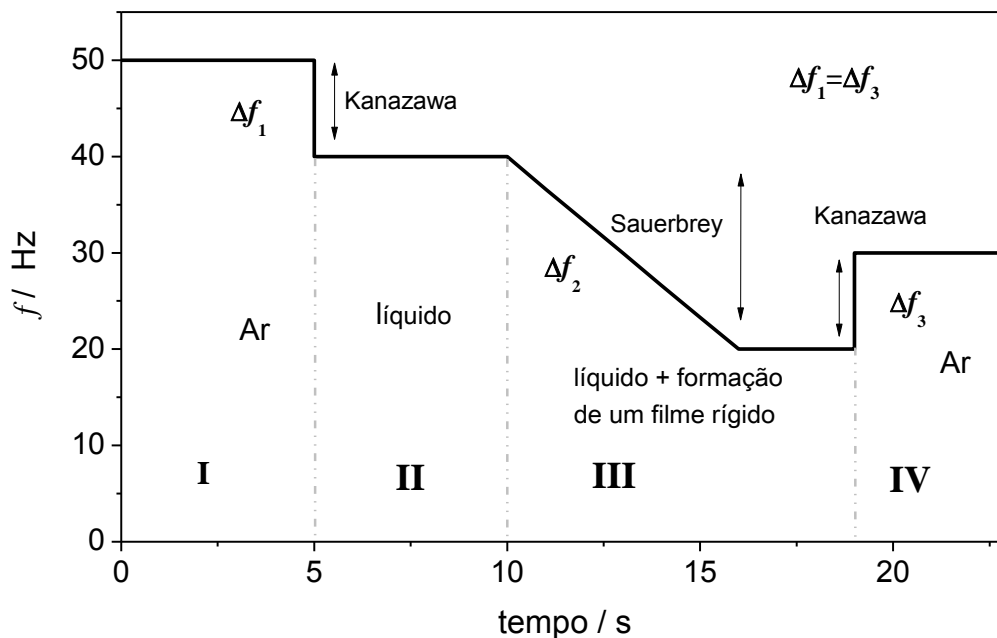


Fig. 2.9- Variação de frequência em função do tempo, para QCM, em diversos meios e ilustra os modelos de Sauerbrey e Kanazawa que as descrevem.

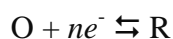
O modelo de Kanazawa é mais geral; porém, em ocasiões especiais o modelo de Sauerbrey é suficiente e pode descrever os fenómenos de adsorção e desadsorção de massas sobre os cristais. Devido aos modos e condições de operação, neste trabalho só foram considerados sistemas regidos pelo modelo de Sauerbrey. Para todos os estudos o modelo apresentou-se suficiente para descrever os fenómenos de adsorção e desadsorção de espécies.

2.2. Técnicas electroquímicas

2.2.1. Introdução à electroquímica

A electroquímica estuda as relações entre correntes eléctricas e reacções químicas que ocorrem em sua grande maioria na interface de um condutor eléctrico (eléctrodo) e num condutor iónico (electrólito), mas que também podem ocorrer nas interfaces de dois sólidos.

Em geral nestes processos ocorrem transferências de cargas (electrões) de uma espécie para outra, e que podem ser compreendidas pela representação de uma meia reacção:



onde O representa a espécie oxidada que recebe n electrões reduzindo-se para a espécie R. Os pares oxidados e reduzidos tem a si associadas energias necessárias para a ocorrência dos seus processos, está relacionada ao potencial do eléctrodo e é chamada de energia redox, expressa por E_{redox} , [1].

Num estado de equilíbrio os electrões da superfície de um eléctrodo possuem energias distribuídas no nível de Fermi, a chamada energia de Fermi, E_F , no entanto, se aplicada uma diferença de potencial positiva ou negativa, esta promoverá uma perturbação provocando os saltos dos electrões de um estado para o outro, como ilustra a Figura 2.10, que representa o salto de electrões de um processo de redução e oxidação. Estas reacções representadas recebem o nome de reacções redox, e as suas importâncias na electroquímica são imensas, pois mediante este tipo de reacções levam-se a cabo os processos que consomem ou geram electricidade.

Pode-se dizer que um processo electroquímico são reacções redox nas quais a energia libertada por uma reacção espontânea é convertida em electricidade, ou ao contrário, a electricidade é usada para obrigar a ocorrência de uma reacção química não espontânea.

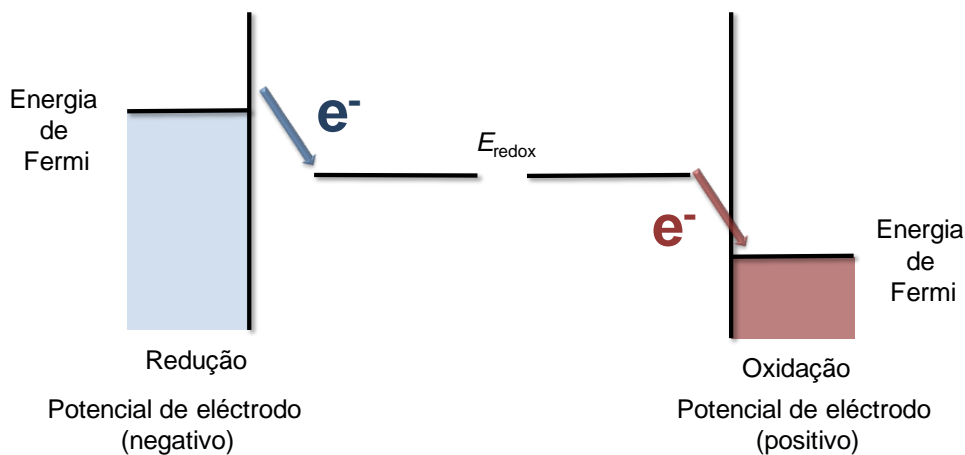


Fig.2.10- Representação do processo de transferência electrónica ocorrendo na interface eléctrodo electrólito [1].

Célula electroquímica

A célula electroquímica consiste no conjunto célula/ eléctrodos/ electrólitos, onde são processados todos os estudos electroquímicos, os formatos e dimensões bem como composições variam de acordo com a necessidade do estudo, porém em todos os casos só há dois tipos distintos de células electroquímicas as galvânicas e as electrolíticas.

As células galvânicas são as células onde as reacções redox produzem energia eléctrica. As duas metades da reacção de redução de óxido são separadas, de modo que a transferência de electrões dá-se através de um circuito externo. Pode-se dizer que nesta célula a energia química é convertida em energia eléctrica. As células electrolíticas são aquelas onde ocorre electrólise, ou seja, a energia eléctrica é convertida em energia química. A energia eléctrica proveniente de uma fonte externa provoca reacções químicas.

Para os estudos electroquímicos apresentados nos capítulos subsequentes utilizou-se células que podem ser usadas como galvânicas ou electrolíticas compostas por três eléctrodos, um eléctrodo de trabalho (WE), o qual estuda as reacções electroquímicas e cujo potencial é controlado pelo segundo eléctrodo, o de referência (RE) e por último um eléctrodo auxiliar (CE) no qual flui a corrente eléctrica que passa

através do electrólito até ao eléctrodo do trabalho. Estes são mergulhados numa solução electrolítica que liga os eléctrodos e permite a mobilidade das espécies e com isto, a condução das correntes eléctricas. Uma célula electroquímica modelo é apresentada na Figura 2.11.

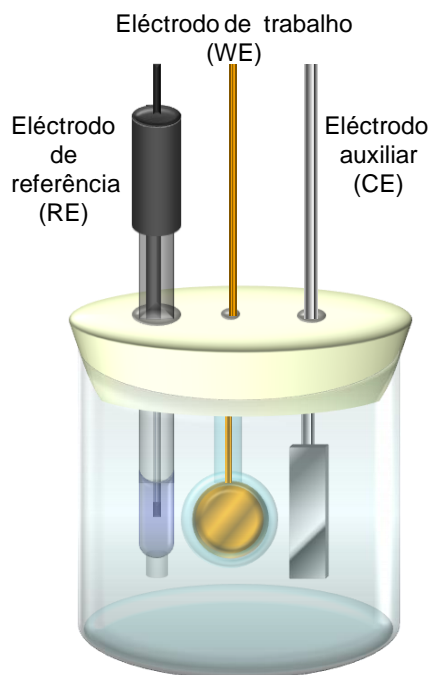


Fig.2.11- Esquema básico de uma célula electroquímica composta por 3 eléctrodos, de referência, RE, de trabalho, WE e auxiliar, CE, imersos numa solução electrólito.

Transporte de massa

Uma reacção electroquímica resulta sempre numa mobilização de espécies electricamente carregadas entre o meio e a superfície do eléctrodo, bem como a interacção entre as espécies presentes na solução e a própria superfície do eléctrodo.

Esta mobilização de espécies é fundamental para a electroquímica pois permite a ocorrência dos fenómenos por ela descritos, a isto dá-se o nome de transporte de massa, que basicamente pode ser categorizado por três diferentes tipos, apresentados individualmente mediante as suas características.

Transporte de massa – Migração: Processo no qual iões se movem numa solução sob a influência de um campo eléctrico. Este tipo de transporte de massa pode ser considerado o processo primário pelo qual o transporte de massa interior da solução de uma célula electroquímica ocorre. As atracções e repulsões entre os iões em solução e os eléctrodos são tanto menores quanto maior a concentração total do electrólito.

Transporte de massa – Difusão: Difusão é o movimento livre das espécies numa solução devido às diferenças de gradientes de concentrações entre as regiões mais concentradas e as menos concentradas.

Transporte de massa – Convecção: Processo no qual os iões se movem numa solução sob a influência de forças mecânicas. Assim, agitação da solução ou rotação do eléctrodo tendem a diminuir a polarização de concentração. Em casos especiais a convecção ocorre espontaneamente, resultado das diferenças de temperatura e ou da densidade dos líquidos e espécies que compõe o meio.

Nas experiências onde se trabalha com grandes volumes de electrólito e de concentrações de ordem molar de electrólito inerte é possível negligenciar a ocorrência da migração. Por sua vez, quando há convecção a difusão ocorre apenas numa região próxima à superfície do eléctrodo chamada de camada de difusão, estando limitada à sua espessura. Sendo que o fenómeno de transporte de massa de maior relevância o da difusão de espécies, que ocorre na proximidade da superfície do eléctrodo, na camada de difusão como apresenta a Figura 2.12.

A transferência de carga é directamente dependente da difusão, na Figura 2.12 em i) as espécies O_i e R_i encontram-se dissolvidas na solução, a mobilidade destas espécies em direcção à superfície do eléctrodo sendo dependente do coeficiente de transferência de massa associado à difusão e descrito pelas leis de Fick [1,95].

As alterações na superfície provocadas pelo rearranjo de cargas e espécies promove a formação da dupla camada, cujas características modificam e influenciam todos os processos de transferência de carga, alterando a cinética das reacções. Nesta região onde as espécies O_{ii} e R_{ii} sofrem rearranjo químico, constata-se uma maior diferença de potencial entre as interfaces nesta região que pode ser representada por

circuito eléctrico onde a dupla camada possui características de um condensador, uma vez que as interfaces apresentam cargas acumuladas e no interior da camada apresenta-se o campo eléctrico.

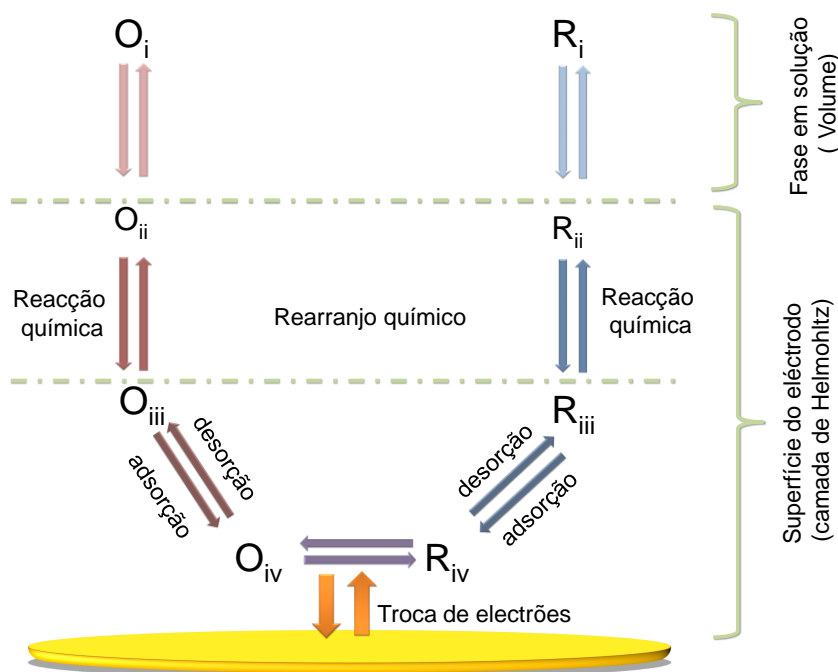


Fig.2.12- Representação esquemática de um processo de transferência de electrões, no diagrama apresenta-se a sequência dos processos envolvidos onde i) representa as espécies em fase de volume, ii) espécies na superfície do electrodo, iii) espécies reorganizadas quimicamente e iv) espécies reorganizadas adsorvidas e troca electrónica [1].

Nas etapas seguintes as espécies iniciam os processos de adsorção ou desadsorção recebendo ou doando electrões para o electrodo, convertendo-se de um estado para o outro. O fluxo de electrões de uma espécie para o electrodo de trabalho tem a si associada uma corrente eléctrica que quando se relaciona com o processo de oxidação é convencionalmente positiva, corrente anódica, I_a . Neste caso o electrodo funciona como um receptor de electrões [1]. No processo inverso, onde ocorre uma reacção de redução, o electrodo de trabalho fornece electrões, originando uma corrente eléctrica negativa, corrente catódica, I_c .

2.2.2. Técnicas voltamétricas

A voltametria consiste na medição da corrente eléctrica que flui de um eléctrodo para outro passando por electrólito e que resulta da aplicação de um potencial eléctrico definido, ambos corrente e potencial variam com o tempo. Este processo origina duas correntes eléctricas distintas, a saber:

Corrente faradaica: Corrente relacionada com a transferência de carga, expressa por I_F . Esta corrente pode ser originada pela transferência de electrões resultante de uma reacção de oxidação ou de redução. Este processo obedece à lei de Faraday que determina que a quantidade dos reagentes formados ou consumidos no eléctrodo é proporcional à corrente [1,95].

Corrente não faradaica ou capacitiva: Esta corrente está relacionada com a reorganização das moléculas e iões na região interfacial do eléctrodo (dupla camada) expressa por I_C . É também chamada de corrente capacitiva devido à semelhança da interface eléctrodo / solução com um condensador. Por razões termodinâmicas ou cinéticas, poderá existir uma faixa de potenciais onde processos faradaicos deixarão de ocorrer em ambos ou em apenas um dos eléctrodos. Logo que se aplica um potencial a um eléctrodo, surge uma corrente capacitiva que decai rapidamente.

Sendo assim, a corrente total I_t registada é então o somatório das duas correntes a capacitiva I_c e a faradaica I_f e pode ser expressa por:

$$I_t = I_c + I_f = C_{dl} \frac{dE}{dt} + I_f \quad (2.13)$$

onde C_{dl} é a capacidade da dupla camada e a variação do potencial com o tempo é a velocidade de varrimento $\frac{dE}{dt}$ v dado por $V s^{-1}$.

Voltametria cíclica

A voltametria consiste na aplicação de potencial desejado ao eléctrodo de trabalho (WE), para isso utiliza-se um potenciostato, equipamento que controla o

potencial do WE em relação a um de referência (RE). O instrumento pode variar o potencial aplicado de diversas maneiras.

A voltametria cíclica permite realizar estudos cinéticos e mecanísticos de espécies electroactivas. A partir da interpretação do voltamograma obtido, pode-se obter informações quanto aos potenciais em que ocorrem os processos de transferência de electrões de uma dada espécie electroactiva, bem como identificar os fenómenos de adsorção ou desadsorção da mesma, determinar as suas constantes de velocidade, reversibilidade da reacção redox, número de electrões envolvidos entre outros parâmetros os quais tornam esta técnica bastante promissora e com aplicações em muitos estudos [1,95].

O varrimento de potencial, é também usado para provocar a adsorção ou desadsorção de espécies de interesse de estudo mediante a variação do potencial e a corrente eléctrica capacitiva derivada da acumulação de carga da dupla camada. Em geral os varrimentos de potencial são realizados de duas maneiras distintas. Uma no sentido positivo do potencial e outra no sentido negativo. No caso do estudo de varrimento linear ou cíclico, o potencial aplicado ao WE, varia linearmente com o tempo podendo ser representado pela seguinte expressão:

$$E(t) = E_i \pm vt \quad (2.14)$$

onde, E_i = potencial inicial, $E(t)$ = potencial a tempo t e v = velocidade de varrimento

A Figura 2.13 apresenta um hipotético programa de potencial de um varrimento cíclico, partindo de um tempo inicial em zero até o fim do varrimento onde a direcção do varrimento é assinalada pelas setas e representam a intercalação dos sucessivos potenciais positivo e negativos. Partindo do potencial inicial E_i chega-se a um máximo positivo, E_{max} , posteriormente varre-se na direcção negativa até um potencial mínimo negativo, E_{min} , e finalmente até um potencial final E_{final} constante.

A Figura 2.14 apresenta um voltamograma cíclico representativo de um processo reversível onde, (cinética rápida) E_{pc} e E_{pa} são os respectivos potenciais dos picos catódicos e anódicos, I_{pc} e I_{pa} são as intensidades de corrente de pico catódica e anódica.

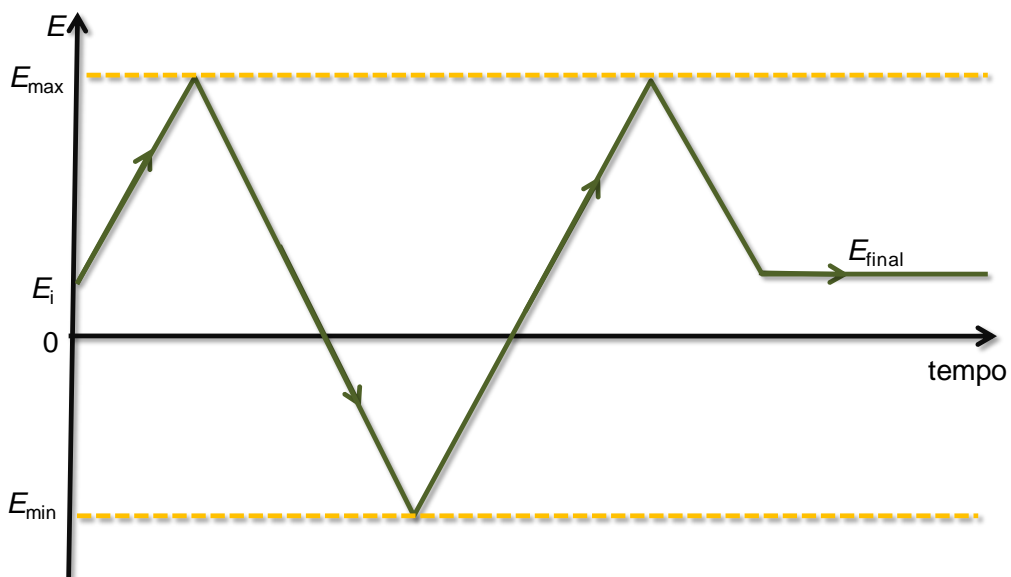


Fig. 2.13- Representação do gráfico do potencial aplicado vs tempo em voltametria cíclica [1].

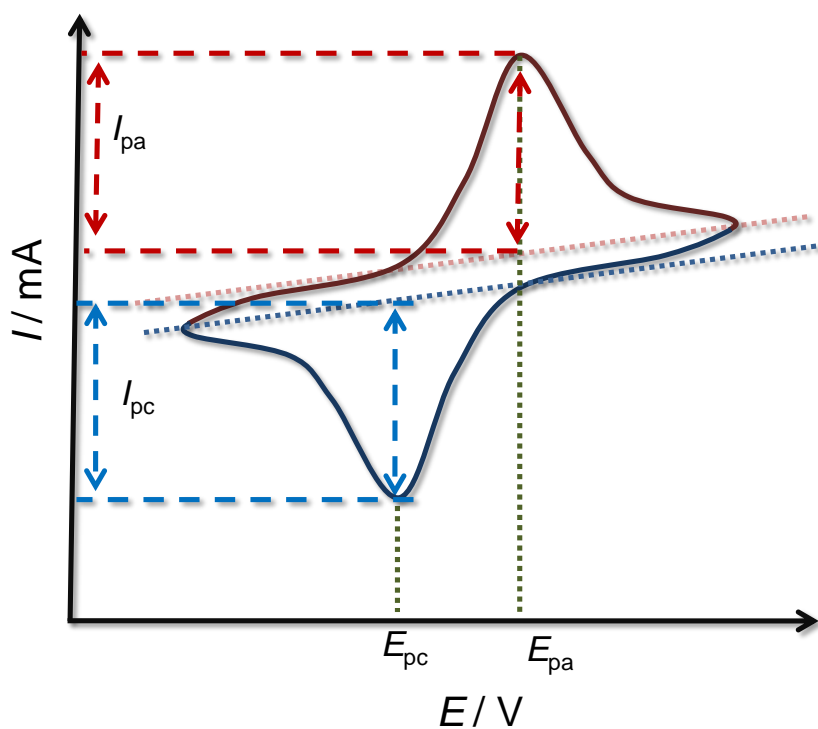


Fig. 2.14- Voltamograma cíclico para uma reacção reversível.

A largura e altura dos picos de um determinado processo podem depender da velocidade de varrimento, concentração do electrólito e do material de eléctrodo [1] e num voltamograma típico pode-se obter inúmeros picos. A análise das amplitudes, larguras, potenciais dos picos e de suas dependências mediante a velocidade de varrimento, permitem investigar os processos de difusão, adsorção entre outros, possibilitando a caracterização do eléctrodo [95].

As reacções químicas desencadeadas pelas variações de potenciais podem ser classificadas quanto à sua reversibilidade de duas maneiras: reversíveis, irreversíveis e quasi-reversíveis, descritas posteriormente:

Processos reversíveis: Uma reacção é reversível quando o produto inicial de oxidação ou de redução formado durante o varrimento pode ser facilmente reduzido ou oxidado, bastando para isso inverter o sentido do varrimento. Por outras palavras, as concentrações das espécies oxidadas (O) e reduzidas (R) na superfície dos eléctrodos estão em equilíbrio segundo a equação de Nernst [1]. Nestas condições, os seguintes parâmetros caracterizam o voltamograma cíclico do processo redox:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D_0 [R]^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.15)$$

onde:

n = Número de electrões.

A = Área do eléctrodo / cm^2 .

C = Concentração / mol cm^{-3}

D = Coeficiente de difusão / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

ν = Velocidade de varrimento / V s^{-1} .

De acordo com a equação, a corrente é directamente proporcional à concentração e aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varrimento. Para uma reacção reversível:

$$I_p \propto \nu^{1/2}, E_p \text{ é independente de } \nu$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 56,6/n \text{ mV}$$

$$E_{p,a} - E_{p,c} = 57,0/n \text{ mV}$$

$$|I_{p,c}/I_{p,a}| = 1$$

Processos irreversíveis: Para processos irreversíveis, os picos são reduzidos em tamanho, pouco definidos em alguns casos e ainda apresentam potenciais de picos muito distantes entre si. São também caracterizados por um deslocamento do potencial de pico que depende da velocidade de varrimento:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha_c n' F} \left[0.78 - \ln \frac{k_0}{D^{1/2}} \right] + \ln \left(\frac{\alpha_c n' F n}{RT} \right)^{1/2} \quad (2.16)$$

onde n' é o número de electrões transferidos na etapa determinante, α_c é o coeficiente de transferência de carga electroquímica para o processo catódico. Assim, o E_p ocorre em potenciais superiores a E° , com o sobrepotencial relacionado à k_0 , a constante de velocidade padrão e α_c . A reacção electroquímica (oxidação ou redução) que ocorre na interface tem uma corrente de pico em amperes determinada por:

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n (\alpha_c n')^{1/2} A D_0^{1/2} [R]_\infty v^{1/2} \quad (2.17)$$

A corrente de pico de corrente é ainda proporcional à concentração da espécie electrocativa de menor valor (dependendo do valor de α_c). Assumindo $\alpha_c = 0,5$, a relação dos picos reversível à irreversível é de 1,27. Os outros parâmetros determinados são:

$$|E_p - E_{p/2}| = 47.7 / (\alpha n') \text{ mV}$$

$$|dE_p/d \lg v| = 29.6 / (\alpha n') \text{ mV}$$

E_p dependente de v .

O terceiro tipo de processos é intermédio e ocorre quando a velocidade relativa da transferência electrónica comparada com a correspondente ao transporte de massa é insuficiente para manter o equilíbrio de Nernst à superfície do eléctrodo [1]. Estas reacções são chamadas de quasi-reversíveis. Para sistemas quasi-reversíveis (com $10^{-1} > k_0 > 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$) a corrente é controlada tanto pela cinética quanto pelo transporte de massa. A forma do voltamograma cíclico é uma função da relação $k_0 / (\pi v n F D / RT)^{1/2}$. Conforme se aumenta a razão, o processo aproxima-se do processo reversível. Para

valores menores, o sistema exibe um comportamento irreversível. Em geral, os voltamogramas de um sistema quasi-reversível são mais alargados e apresentam uma maior separação dos potenciais de pico em relação a um sistema reversível. Os voltamogramas obtidos para os 3 tipos de processos são apresentados na Figura 2.15.

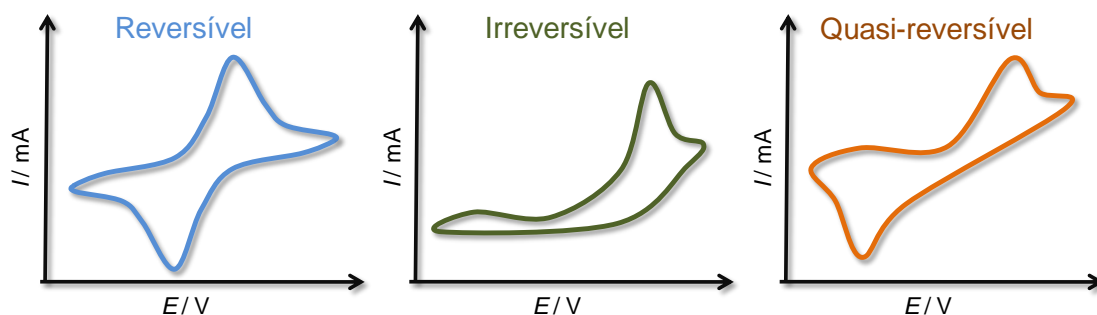


Fig. 2.15- Representações esquemáticas dos voltamogramas cíclicos obtidos para os processos reversíveis, Irreversíveis e quasi-reversíveis.

Na voltametria de varrimento linear, o potencial aplicado ao eléctrodo de trabalho também varia linearmente com o tempo (Figura 2.16), mas não se inverte o sentido do varrimento.

Além da voltametria cíclica outras técnicas voltamétricas podem ser aplicadas aos estudos electroquímicos, são elas:

Impulso diferencial: Na voltametria de impulso diferencial, impulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eléctrodo de trabalho.

Onda quadrada: A voltametria de onda quadrada é uma técnica voltamétrica de impulso onde a forma do pico de corrente resultante é proveniente da sobreposição de impulsos de potencial de amplitude a , a uma escada de potenciais de largura dE_s (incremento de potencial) e duração $2t$ (período).

As medidas de corrente são feitas no final dos impulsos directos e reversos e o sinal obtido, após derivação, é dado como uma intensidade da corrente resultante, sem

no entanto detectar as correntes capacitivas. O pico voltamétrico resultante apresenta posição, largura e altura características do tipo de sistema redox avaliado.

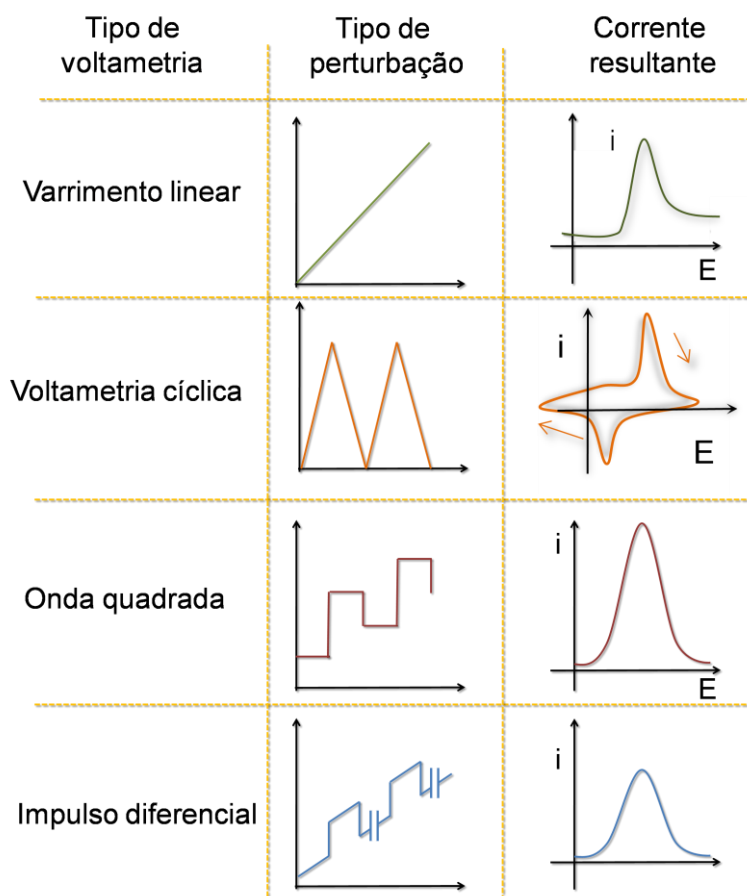


Fig. 2.16- Esquema básico representando os diferentes tipos de voltametria consoante aos seus tipos de perturbação e os resultados de correntes resultantes.

Neste trabalho foram utilizadas principalmente duas técnicas voltamétricas, a voltametria cíclica e a voltametria linear de curvas de Tafel, posteriormente descritas.

2.2.3 Espectroscopia de impedância electroquímica

Nesta secção será apresentada uma pequena introdução e fundamentos teóricos da técnica de espectroscopia de impedância electroquímica a qual foi empregue em todos os estudos de desenvolvimento e caracterização de materiais com aplicação, sensores estudados e abordados neste trabalho. A técnica de espectroscopia de

impedância electroquímica, EIS, é uma poderosa ferramenta para a caracterização de sistemas electroquímicos e nos estudos de caracterização dos materiais. A técnica é largamente empregue nos estudos das propriedades estruturais e electrónicas de filmes finos, com importância relevante na micro e nanoelectrónica, óptica, tecnologia de semicondutores e em estudos de corrosão.

A técnica tem como princípio a avaliação da intensidade e diferença de fase do potencial ou da corrente alternada, sendo uma destas a variável controlada e a outra a resposta do sinal que se pretende medir [96]. O sistema electroquímico estudado pode ser modelado com uma associação condensador/indutor/resistência e a variação de comportamento em função da frequência f revela informações importantes acerca dos mecanismos electroquímicos. Os estudos de EIS são efectuados numa vasta gama de frequências, podendo variar desde mHz até dezenas de kHz, de forma que diferentes processos físicos e químicos podem ser separados pelas suas constantes de tempo. Aplicada aos estudos de materiais de sensores e biossensores esta técnica permite a análise de processos electroquímicos que ocorrem na interface eléctrodo/solução electrolítica possibilitando os estudos dos fenómenos interfaciais [96].

A resistência eléctrica é estabelecida pela lei de Ohm que define a resistência em relação à tensão e corrente:

$$R = \frac{E}{I} \quad (2.18)$$

Embora esta seja uma relação bem conhecida, a sua utilização é limitada a uma resistência eléctrica ideal, o que significa dizer que obedece à lei de Ohm em todos os níveis de tensão e corrente e ainda, apresentam corrente e tensão em fase quando submetido a uma perturbação de corrente alternada AC. Porém um circuito composto não apenas de resistências torna-se necessário um conceito mais complexo. Que é o da impedância eléctrica.

O conceito de impedância é muito difundido na electrónica, onde originalmente é aplicado para descrever a resposta dos circuitos eléctricos compostos por condensadores, resistências e indutores. As medições de impedância de um circuito

eléctrico possibilitam estimar, com pouca margem de erros, os valores de cada um dos componentes interligados (resistências, condensadores indutores) sem a necessidade de se saber os seus valores absolutos ou mesmo de medi-los individualmente. Este conceito tem aplicação directa na electroquímica, uma vez que permite uma analogia entre os fenómenos eléctricos e os electroquímicos. Isto porque fenómenos que ocorrem nas interfaces eléctrodo/electrólito resultam no movimento e na separação de cargas, porém, apresentam um acréscimo aos seus análogos eléctricos, os fenómenos electroquímicos que envolvem fenómenos de transporte de massa e difusão de espécies.

A impedância electroquímica é geralmente medida pela aplicação de uma perturbação de potencial sinusoidal ao eléctrodo superimposta num potencial fixo e mede a corrente resultante que passa através dela. Um sinal contendo a frequência de perturbação bem como as suas harmónicas. Este sinal pode ser analisado como uma soma de funções sinusoidais através de uma série de Fourier.

A perturbação é de pequena amplitude, o que faz com que o sistema trabalhe próximo ao seu estado de equilíbrio, o que diferencia a EIS das outras técnicas de varrimento linear de potencial ou degrau de potencial [1,95, 96]. Deste modo, a resposta da célula é quase linear tendo resultado num potencial sinodal, com uma resposta de corrente da mesma frequência, porém de fase diferente tal como ilustra a Figura 2.17.

O facto de a perturbação ser pequena traz vantagens em termos da solução das equações matemáticas, por exemplo, torna possível empregar a técnica para a análise de etapas de um mecanismo de uma determinada reacção, mas também torna possível usar formas limite destas equações, além de permitirem a investigação de fenómenos electroquímicos próximos ao estado de equilíbrio. Desta forma aplica-se uma variada gama de frequência mediante o tipo de estudo que se pretende [1, 95-98].

A medição da diferença de fase e de amplitude (i.e. impedância) entre a perturbação e a resposta permite a análise do processo de eléctrodo em relação às contribuições da difusão, da cinética, da dupla camada, de reacções homogéneas acopladas etc. Verificam-se importantes aplicações nos estudos de corrosão, de membranas, de sólidos iónicos, de electrólitos sólidos, de polímeros condutores, e de interface líquido/líquido.

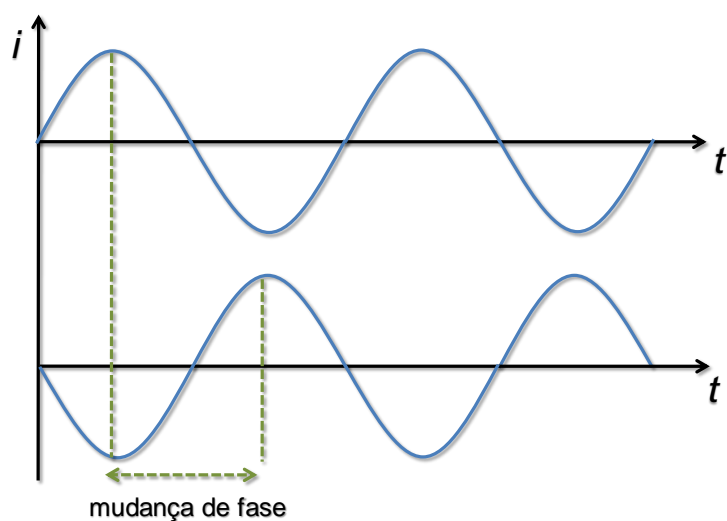


Fig. 2.17- Representação da resposta a uma perturbação de potencial no tempo e a corrente resultante da mesma frequência, desfasada no tempo.

A análise dos dados de impedância electroquímica pode ser feita mediante a utilização de diferentes métodos, como o uso de circuitos eléctricos análogos ou circuitos equivalentes, mas também podem interpretar-se os resultados através de modelos matemáticos.

A aplicação de circuitos equivalentes tem como fundamento as semelhanças entre o comportamento da célula electroquímica e um circuito eléctrico, composto tipicamente por resistências e condensadores. Na sua maioria os fenómenos estudados em electroquímica ocorrem em regiões de frequências bem determinadas, baixas e altas frequências 0.01 Hz - 100 kHz. No entanto, em determinados casos, também são observados fenómenos relacionados a indutâncias em regiões de frequências muito altas > 100 kHz [1, 95]

A representação mais simples de um circuito equivalente baseia-se na consideração do comportamento semelhante à dupla camada eléctrica de um eléctrodo, modelo de dupla camada [1] i.e um condensador de placas paralelas, somado a uma resistência na interface eléctrodo/solução. Deste modo é possível uma representação da interface por uma associação em paralelo entre uma resistência, R_{ct} e um condensador, C_{dl} , devido à contribuição dos processos faradaicos e capacitivos.

A soma dos efeitos resistivos em associação com a célula electroquímica, a migração dos iões e todas as dissipações provocadas pelo sistema é representado por uma resistência R_{Ω} , também chamada de resistência da célula. Por outro lado, o elemento capacitivo gera um desfasamento entre a corrente e o potencial. Desta forma, uma representação comum para a impedância em sistemas compostos por resistências e condensadores é feita no plano complexo, no qual a impedância apresenta uma componente real (resistiva) e imaginária (capacitiva).

A utilização de modelos matemáticos, consiste em escolher um modelo para o mecanismo da reacção e os parâmetros cinéticos, deduzir a expressão da impedância e comparar com a experiência. Esta estratégia pode ser exemplificada, considerando a aplicação de um sinal perturbador sinusoidal de forma:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.19)$$

onde ω representa a frequência da perturbação (rad s^{-1}). A resposta é:

$$I(t) = \frac{E_0}{|Z|} \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.20)$$

onde φ é o ângulo de fase entre a perturbação e a resposta. O factor de proporcionalidade, Z , entre a perturbação e a resposta e a impedância eléctrica do sistema. A impedância caracterizada pela amplitude e ângulo de fase, pode ser descrita como:

$$Z = Z' + iZ'' \quad (2.21)$$

$$Z' = (E_0/I_0) \cos \varphi \quad (2.22)$$

$$Z'' = (E_0/I_0) \sin \varphi \quad (2.23)$$

e então:

$$\{(Z')^2 + (Z'')^2\}^{1/2} = |Z| = E_0/I_0 \quad (2.24)$$

Qualquer célula electroquímica pode ser representada em termos de um circuito eléctrico equivalente, exemplificado pelo *circuito de Randles* (Figura 2.18), que inclui os seguintes parâmetros:

- A dupla camada: um condensador de capacidade C_{dl}
- A impedância do processo faradaico Z_f
- A resistência não compensada, R_{Ω} , que é a resistência da solução entre os eléctrodos de trabalho e de referência.

A impedância Z_f pode ser subdividida em dois modos equivalentes:

- Subdivisão numa resistência, R_s , em série com uma pseudo-capacidade, C_s .
- Subdivisão numa resistência de transferência de carga, R_{ct} , e uma impedância que mede a dificuldade de transporte de massa das espécies electroactivas, chamada a impedância de Warburg, Z_w .

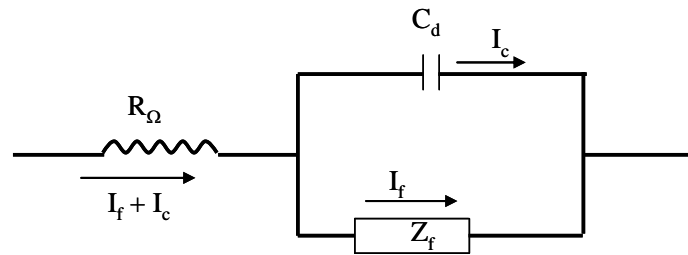


Fig. 2.18- Circuito eléctrico equivalente de uma célula electroquímica para um processo de eléctrodo simples.

A forma mais comum de representação dos dados é o diagrama em plano complexo (Figura 2.19), também conhecido como Nyquist, onde se representa Z'' em função de Z' . Uma alternativa de representação é o diagrama de Bode onde se representa $\log|Z|$ ou φ vs. $\log(\omega)$. Para o circuito equivalente de Randles completo de uma reacção de transferência de carga simples, separando os componentes de impedância em fase e fora dela, pode mostrar-se que:

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}}{(\sigma\omega^{1/2}C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (2.25)$$

$$-Z'' = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2 + \sigma^2 C_d + \sigma \omega^{-1/2}}{(\sigma \omega^{1/2} C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad (2.26)$$

Estes componentes estão representados no gráfico no plano complexo, ou espectro de impedância da Figura 2.1, também chamado de gráfico de Sluyters ou Cole-Cole. É interessante considerar duas formas-limite das Eq: (2.22) e (2.23):

$$\omega \rightarrow 0$$

$$Z' = R_{\Omega} + R_{ct} \sigma \omega^{-1/2} \quad (2.27)$$

$$Z'' = -\sigma \omega^{-1/2} - 2\sigma^2 C_d \quad (2.28)$$

Este limite de baixa frequência é uma linha recta de inclinação 45° , que extrapolada para o eixo real dá uma intercepção de $(R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d)$. A linha corresponde a uma reacção controlada somente por difusão e a impedância é a impedância de Warburg, sendo o ângulo de fase $\pi/4$.

No limite de altas frequências o controlo é puramente cinético e $R_{ct} \gg Z_w$. A analogia eléctrica é uma combinação paralela RC . Assim as Eq. (2.21) e (2.22) tornam-se:

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (2.29)$$

$$Z'' = -\frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (2.30)$$

Conforme pode ser observado nas Eq. (2.29) e (2.30), na região de altas frequências a componente real da impedância tende a R_{Ω} , enquanto nas regiões de baixa frequência tende a $R_{\Omega} + R_{ct}$. Ao avaliar este comportamento é possível inferir como obter informações sobre a resistência da célula na região de altas frequências e na região de baixas frequências sobre os processos de eléctrodo (resistência à transferência de carga). Por outro lado, eliminando a frequência nas expressões anteriores obtém-se a

relação entre a componente imaginária e a componente real da impedância e assim obtém-se:

$$\left(Z' - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (2.31)$$

Com isto o gráfico de Z'' em função de Z' resultante da expressão anterior assume um comportamento circular com raio de $R_{ct}/2$ e centro em $Z' = R_{\Omega} + R_{ct}/2$ e $Z'' = 0$, de R_{Ω} ($\omega \rightarrow \infty$) e de $R_{\Omega} + R_{ct}$ ($\omega \rightarrow 0$) Ver Figura 2.19.

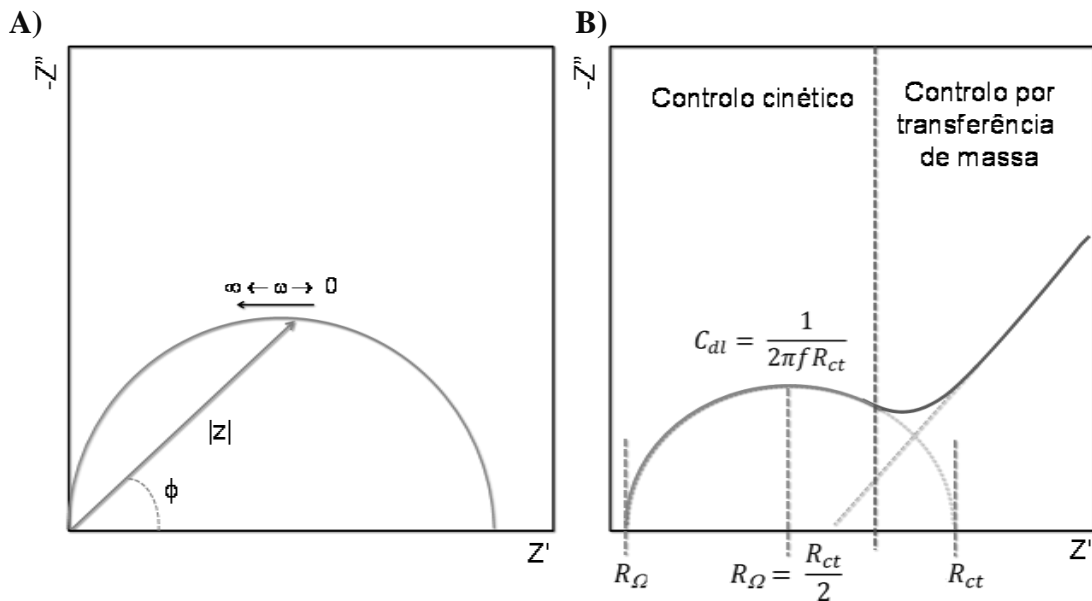


Fig. 2.19. Espectros de impedância no plano complexo, onde A) expressa o modelo vectorial de construção do gráfico, B) a representação de um espectro hipotético obtido para sistema electroquímico simples onde se descreve as regiões de actuação dos distintos processos e os parâmetros obtidos a partir do espectro.

Neste contexto, a representação gráfica Z'' , componente imaginária da impedância, vs Z' , componente real da impedância pode fornecer informações sobre as possíveis naturezas dos elementos que constituem a impedância total do sistema [1,95-100]. Os diagramas de Bode, representações de $\log |Z|$, e ϕ , ângulo de fase vs $\log \phi$, onde ϕ é a frequência, são de grande importância para a interpretação de dados provenientes da EIS, pois as informações obtidas a partir destes gráficos podem ser

complementares às obtidas nos diagramas de plano complexo. As alterações no módulo da impedância indicam os efeitos da resistência à transferência de carga no sistema.

A rugosidade e a porosidade, geralmente encontradas quando se utilizam eléctrodos sólidos, dão lugar ao chamado elemento de fase constante (CPE). Em sistemas reais, o CPE manifesta-se como um condensador não ideal; no caso de uma interface bloqueada este elemento é descrito por:

$$Q_{CPE} = -\frac{1}{b(i\omega C)^\alpha} \quad (2.32)$$

onde b é uma constante de proporcionalidade. Para eléctrodos porosos ou com falhas superficiais apresentam o parâmetro de rugosidade α inferiores a 1 com o mínimo de 0,5, já os eléctrodos polidos podem apresentar $\alpha = 1$.

2.3. Microscopia Raman

A microscopia Raman é uma técnica fotónica de alta resolução que é indicada para a análise e determinação química e estrutural de moléculas. A técnica é usada para estudar as vibrações, rotações ou outros fenómenos de baixa frequência de quase qualquer composto orgânico ou inorgânico, permitindo assim a sua caracterização em apenas alguns segundos, razão pela qual esta técnica foi utilizada neste trabalho, que teve por objectivo determinar a composição das espécies de carbono sobre substratos metálicos depositados sobre cristais de quartzo de corte-AT.

A técnica baseia-se na análise da luz dispersa por um material (amostra) quando uma luz monocromática incide sobre este. Uma pequena fracção desta luz dispersa-se não elasticamente mudando de frequência, a qual por sua vez varia de material para material devido às suas assinaturas características e não depende da frequência da luz incidente. O efeito Raman, princípio de onde se fundamenta a técnica, recebe o nome do cientista que o descreveu, o físico Indiano Chandrasekhara Venketa Raman e cujos estudos que levaram a esta importante descoberta, foram inspirados em ensaios

efectuados por Rayleigh, porém as observações efectuadas pelo Raman diferiram substancialmente das de Rayleigh.

Rayleigh afirmava que a cor azul dos mares era resultado da reflexão da cor característica do céu na água, por sua vez, Raman comprovou experimentalmente que a cor dos mares era proveniente de uma característica própria da matéria, explicado como uma dispersão da luz resultante da interacção das moléculas de água e da luz. O trabalho de Raman rendeu-lhe o prémio Nobel, baseado no seu famoso artigo de 1928 publicado na revista Nature [101]. As análises de microscopia Raman baseiam-se na incidência de um raio de luz monocromático de frequência ν_0 sobre a amostra. Naturalmente a luz dispersa após a interacção com a amostra possui a mesma frequência da luz incidente porém, uma pequena fracção desta luz dispersa-se com uma frequência diferente devido às interacções luz - matéria.

A luz dispersa que mantém as características da incidente com frequência ν_0 é conhecida como espalhamento de Rayleigh, e não inclui nenhuma informação sobre a amostra alvo. Por outro lado, por sofrer uma variação na frequência, o espalhamento Raman apresenta uma frequência distinta da incidente e portanto transporta informação característica da interacção entre a matéria e a luz e dá-nos informações acerca da composição molecular da amostra.

As frequências, $^+\nu_f$ e $^-\nu_f$ são as frequências Raman, características da natureza química e do estado físico da amostra, e não dependem da radiação incidente. As variações de frequência observadas por Raman são equivalentes às variações de energia. Os iões e átomos ligados quimicamente para formar moléculas e redes cristalinas estão submetidos a constantes movimentos vibracionais e rotacionais. Desta forma, estas oscilações realizam-se a frequências bem determinadas e que variam de acordo com as massas das partículas intervenientes e do comportamento dinâmico das ligações existentes.

Assim, individualmente cada movimento vibracional e rotacional corresponderá um determinado valor de energia molecular, tal como demonstra o diagrama energético

apresentado na Figura 2.20, onde os níveis de energia são representados pelas faixas coloridas na horizontal.

Quando os fótons incidentes apresentam energia $h\nu_0$ (onde h é a constante de Plank) muito maior que a diferença de energia entre dois níveis vibracionais, ou rotacionais de uma molécula, chocam com ela, a maior parte atravessa-a. Porém, uma pequena fracção destes fótons é dispersa, normalmente na fracção de 1 fóton para cada 10^{11} fótons [101, 102].

Esta dispersão pode ser interpretada como um processo no qual o fóton incidente leva a molécula a um nível de energia vibracional (ou rotacional) superior não permitido., Desta forma abandona-o rapidamente e decai para um nível permitido, emitindo assim um fóton; neste caso a frequência à qual o fóton será libertado dependerá directamente do salto energético realizado pela molécula.

Porém, se o resultado da interacção fóton-molécula for um fóton disperso à mesma frequência que o fóton incidente, pode-se concluir que o choque é elástico e que nem o fóton nem a molécula sofrem variações no seu estado energético. Assim, a molécula regressa ao seu estado energético inicial, e da mesma maneira o fóton mantém a sua frequência inicial ν_0 , caracterizando-se assim uma dispersão de Rayleigh [102].

Por outro lado, se o resultado da interacção fóton-molécula resultar num fóton disperso a uma frequência distinta da incidente, o choque será não elástico, o que significa que parte da energia da radiação incidente é absorvida e dispersa pela molécula, ou seja ocorre uma interacção entre a molécula e os fótons incidentes, e neste caso podem ser caracterizados os seguintes fenómenos.

Se o fóton dispersado apresenta uma frequência menor que a da incidente, produz-se uma transferência de energia do fóton para a molécula, que depois de saltar ao estado de energia não permitido, volta a um estado de energia permitido, maior que o apresentava inicialmente; o fóton dispersa-se assim a uma frequência $\nu_0 - \nu_f$ e assim produz-se a dispersão Raman Stokes.

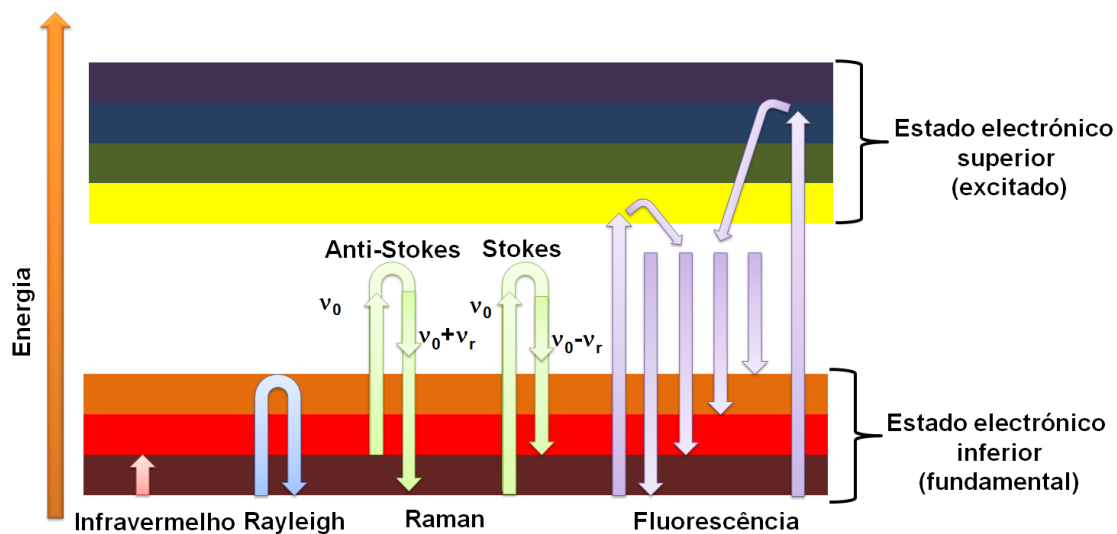


Fig. 2.20- Diagrama energético representando nas faixas horizontais os distintos estados vibracionais e as transições entre estados de energia para as diferentes interações luz-matéria.

Se o fóton dispersado apresenta uma frequência maior que a incidente, produz-se uma transição de energia da molécula para o fóton e isto significa que a molécula não se encontrava no seu estado vibracional fundamental anterior ao choque e sim, num de maior energia que depois do choque, cede energia ao fóton, que passa à frequência $\nu_0 + \nu_r$ e produz assim a dispersão Raman anti-Stokes.

Cada material apresenta um característico valor ν_r que depende das suas estruturas poliatómicas e da natureza de cada uma das ligações químicas que compõe o material. O sistema representa estes fenómenos e representa-os como a intensidade óptica dispersa em função do número de onda normalizado por ν . O número de onda normalizado é uma magnitude proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda e expressa-se em unidades de cm^{-1} tal como representa a Eq. (2.33):

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \text{ cm}^{-1} \quad (2.33)$$

A Figura 2.21 mostra um espectro Raman hipotético o qual apresenta a banda principal de Rayleigh e as duas bandas secundárias, correspondentes às de Raman Stokes e Anti-Stokes, dispostas simetricamente e ambos os lados da banda principal.

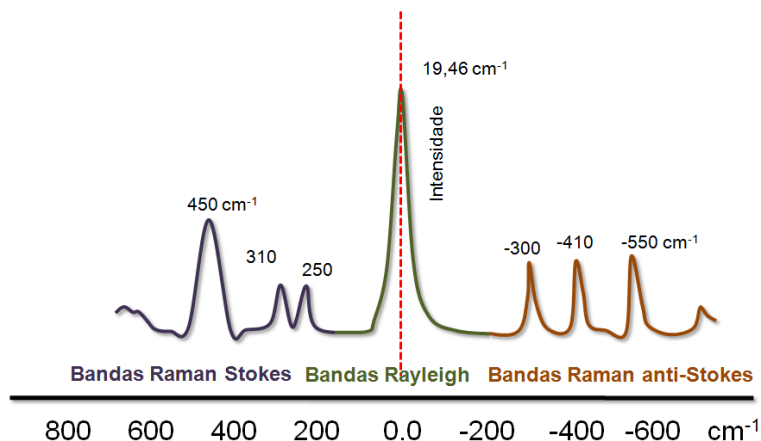


Fig. 2.21- Representação de um espectro mostrando as das Bandas de Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti Stokes.

É importante lembrar que o deslocamento das frequências Raman não depende da frequência de incidência ν_0 e por isso pode-se tomar por abcissa apenas os espectros correspondentes ao deslocamento de frequências situados na banda de Rayleigh como origem do eixo tal como demonstra a Figura 2.22.

Assim pode-se representar no eixo das abcissas apenas a diferença entre a frequência Raman e a excitação do laser, normalizada pela velocidade da luz.

$$\nu = \frac{\nu - \nu_0}{c} \text{ cm}^{-1} \quad (2.34)$$

Por definição, 99% das moléculas encontra-se num estado vibracional de menor energia à temperatura ambiente, segundo a lei de Maxwell-Boltzman. Portanto, a probabilidade de que ocorram transferências de energia capazes de induzir o aparecimento de dispersões Raman-Stokes é muito maior que a de anti-Stokes. Isto quer dizer que a intensidade da dispersão Raman-Stokes é por volta de cem vezes maior que

a de Raman-anti-Stokes e portanto, convencionou-se medir apenas o efeito Raman-Stokes e a parte positiva do eixo tal como demonstrado na Figura 2.22.

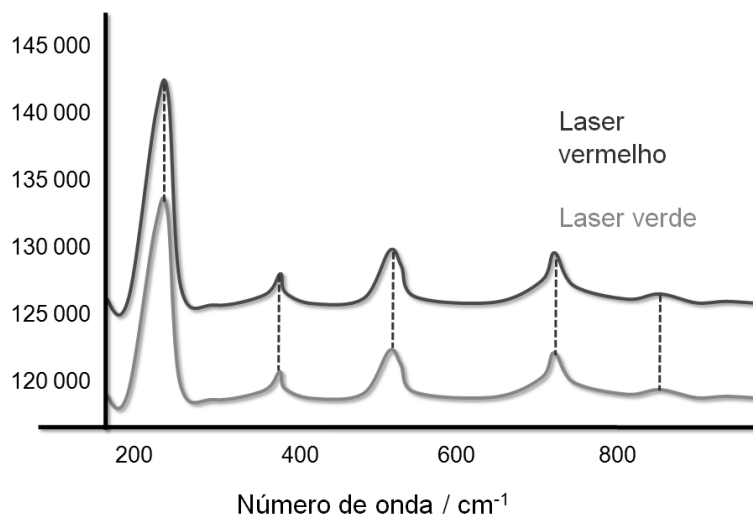


Fig. 2.22- Representação de um espectro Raman hipotético obtido pela incidência de lasers de vermelho e verde onde se observa as bandas de Raman com picos nas mesmas frequências, variando apenas as suas intensidades.

Em casos especiais, devido à natureza química do material analisado, somado com o efeito Raman, produz-se fluorescência, mas que pode mascarar as bandas de Raman. Nestes casos indica-se efectuar o estudo das bandas anti-Stokes, onde nestas frequências o efeito Raman é fraco. Porém, o efeito de fluorescência também pode mascarar as bandas anti-Stokes nas regiões desta banda sobrepostas às bandas Stokes.

O microscópio Raman

O microscópio-espectroscópio Raman semelhante ao utilizado neste estudo consiste num emissor de luz monocromática (laser) ligado por fibra óptica a um microscópio e conjunto de lentes. O laser é direccionado para incidir na amostra-alvo uma luz monocromática. Após a incidência da luz dispersada na amostra, essa é colectada por um conjunto de lentes e espelhos que por sua vez, direccionam-na para um filtro monocromador, separando-a espacialmente e espectralmente.

A partir daí, novamente por uma ligação de fibra óptica, a luz dispersada colectada é enviada para um espectrógrafo e CCD (do inglês: charge-coupled device), um dispositivo que converte o sinal recebido (fótons da luz dispersada) em sinal eléctrico.

Em condições normais de análise, por períodos de incidência de luz não muito longos e sobre amostras não fotossensíveis, a espectroscopia Raman pode ser considerada uma técnica não destrutiva e que não requer muita preparação para que possa ser efectuada, a Figura 2.23, apresenta o esquema básico de um espectrómetro Raman semelhante ao que foi utilizado neste trabalho.

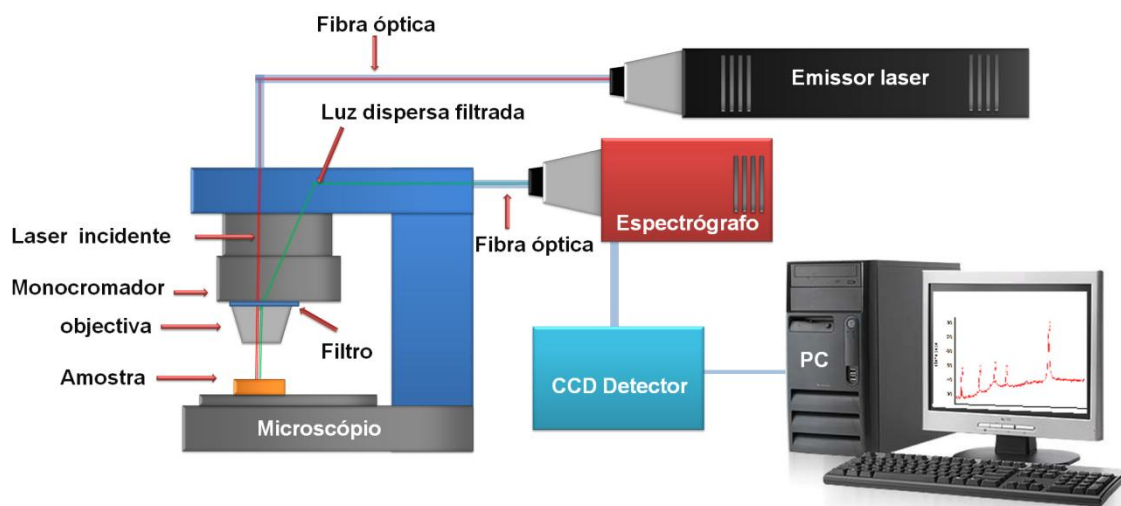


Fig.2.23- Representação esquemática de um sistema microscópio-espectrómetro Raman simplificado.

2.4. Microscopia electrónica de varrimento e espectroscopia de energia dispersiva de raios – X

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) é uma técnica de caracterização microestrutural bastante versátil e encontra vasta aplicação em diversos campos, particularmente em engenharia dos materiais, ciências dos materiais, metalurgia e geociências entre outras.

Este microscópio especial é usado para analisar as superfícies através da incidência de um feixe de electrões controlados e assim gerar uma imagem topográfica, com uma definição centenas de vezes superior ao que seria obtido por um microscópio óptico que utiliza apenas a luz do espectro visível.

Associada à técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX ou EDS), este instrumento torna-se uma poderosa ferramenta especialmente indicada para os estudos e caracterizações de materiais. Enquanto na SEM o sistema analisa as respostas das interações superficiais entre a amostra e o feixe de electrões, construindo as imagens (micrografias) com a colecta dos electrões secundários e retro espalhados, ao EDX provêm informações acerca das emissões de raios-X resultantes da interacção da amostra com o feixe de electrões incidente, construindo o espectro característico dos elementos presentes na amostra.

Assim a EDX permite análises quantitativas e qualitativas dos elementos químicos presentes na superfície da amostra. Embora as técnicas utilizem o mesmo equipamento para operação, um microscópio electrónico de varrimento, estas duas técnicas são bem distintas e complementares.

A aplicação conjugada do EDX e SEM é de grande importância na caracterização de superfícies. Enquanto o SEM proporciona a geração de micrografias precisas das amostras, o EDX permite a sua imediata identificação e determinação das concentrações. Neste trabalho foram efectuados estudos por SEM e EDX cujo objectivo foi a caracterização de superfícies e análise de composições de amostras.

Os resultados obtidos são apresentados nos respectivos capítulos que serão posteriormente descritos.

Microscópio electrónico de varrimento

O microscópio electrónico de varrimento (SEM) produz imagens da superfície de uma amostra em alta resolução. Na Figura 2.24 pode-se ver um esquema básico do funcionamento de um SEM, o qual emprega feixes de electrões produzidos pelo aquecimento de um filamento capilar de tungsténio (eléctrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV [103, 104].

Os feixes gerados são filtrados após atravessarem uma cavidade (orifício) seleccionando apenas a passagem dos feixes paralelos. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eléctrodo positivo) atrai fortemente os electrões gerados, resultando numa aceleração em direcção ao eléctrodo positivo.

A correcção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes electromagnéticas que alinham os feixes em direcção à abertura da objectiva, os electrões fluem mantendo uma trajectória definida sem se dispersarem para outras direcções ao passar por um controlador de varrimento os feixes.

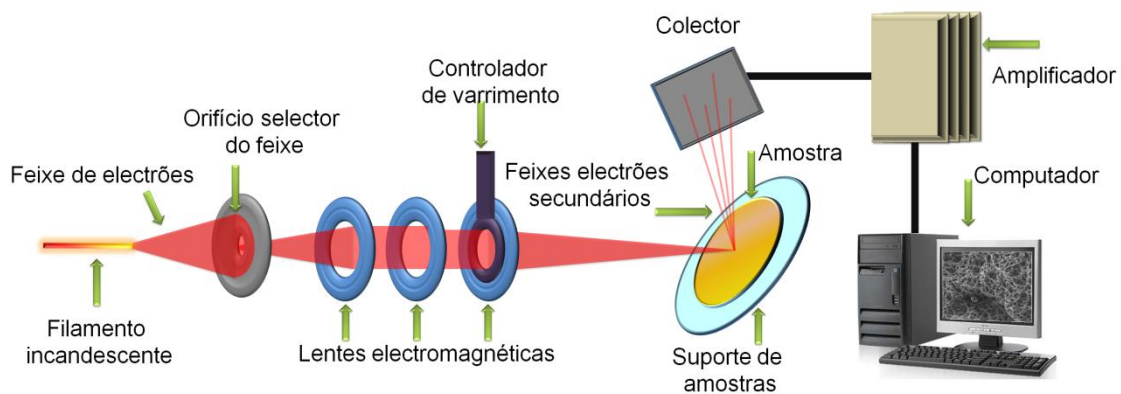


Fig. 2.24- Esquema básico apresentando a trajectória do feixe de electrões no microscópio electrónico de varrimento.

Ao incidir sobre uma superfície condutora o feixe de electrões interage com esta libertando electrões secundários. Estes por sua vez são captados por um receptor e o sinal é amplificado e convertido em imagem, que processada num computador gera uma micrografia, ou uma imagem proveniente do microscópio e que pode ter uma resolução máxima de 10 nm, com uma ampliação da ordem de magnitude de dezenas de milhares de vezes [103].

As imagens fornecidas pelo SEM são na verdade, uma transcodificação da energia emitida pelos electrões, ao contrário da radiação de luz dos microscópios comuns. O sistema trabalha em vácuo e com exclusão de humidade, em casos especiais, quando as amostras apresentam baixa condutividade é necessário a metalização da

superfície por deposição de uma fina camada de um metal, para evitar a acumulação de cargas eléctricas na amostra.

Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

Quando o feixe de electrões incide sobre a superfície de uma amostra, os electrões das camadas mais externas (ou de níveis de energia superiores) são excitados. Como resultado os electrões saltam para níveis energéticos mais elevados e ao regressarem para o estado fundamental emitem fotões de comprimento de onda de raios-X, com energias características a cada átomo [104].

Os fotões são assim identificados consoante a sua energia, bem como contabilizados no fotodetector de raios-X. O sistema não é muito diferente de um SEM, Figura 2.24, excepto no seu detector específico para raios-X.

A Figura 2.25 apresenta um hipotético espectro EDX de uma amostra onde são apresentados os picos característicos de cada elemento, mediante o número de contagens e energia característica. Uma vez detectada a emissão dos raios-X, o instrumento processa as informações e gera um espectro semelhante ao da Figura 2.25, relativo ao número de contagens de fotões em função da energia expressa em keV.

Desta forma os elementos químicos presentes na amostra podem ser identificados bem como as suas concentrações parciais. Através do espectro de EDX é possível não só identificar o elemento químico correspondente a cada pico apresentado, como o tipo de emissão de raios-X de cada um, a Figura 2.26 é os diferentes níveis de energia (K, L, M e N) acessíveis aos electrões [104,105].

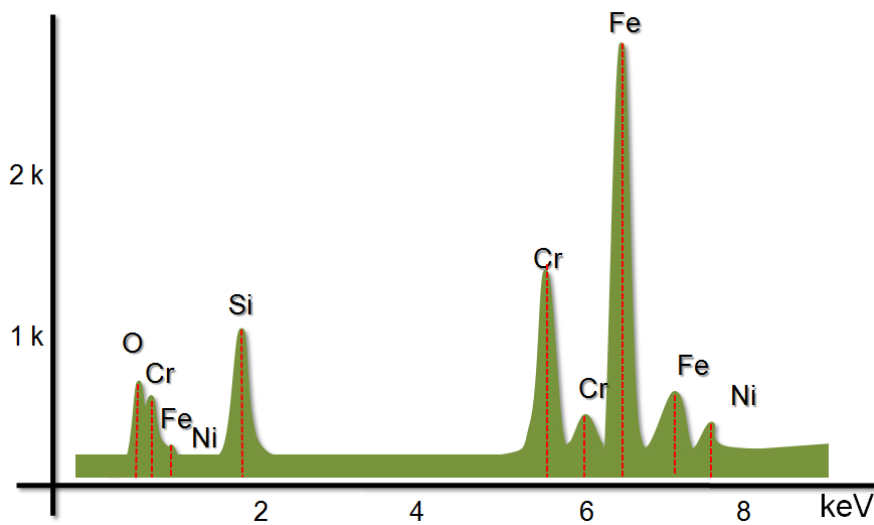


Fig. 2.25- Representação de um espectro de EDX para uma amostra hipotética na figura são demonstrados picos característicos de O, Cr, Fe, Ni, Si representados pelo número de contagens pela energia.

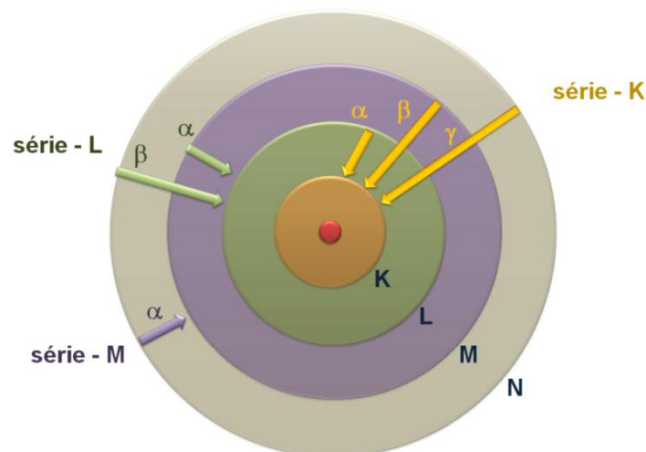


Fig. 2.26- Os elementos de um espectro de EDX são identificados com base no teor energético dos raios-X emitidos pelos electrões que regressam de seus estados excitados para o fundamental saltando de níveis de energia mais altos para os mais baixos. A figura apresenta os níveis de energia (K, L, M e N) e os tipos de raios-X emitidos de cada uma expressos pelas letras (α , β e γ).

A técnica de EDX permite determinar se o raios-X correspondente a um determinado pico é proveniente da camada K, L, M e que tipo de emissão por exemplo da camada L para a K será identificado como K- α . O pico correspondente aos raios-X emitidos de M para K são identificados como K- β [104,105], como se observa na Figura 2.26.

2.5. Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica ou AFM é uma técnica de análise de superfície bastante útil por permitir analisar a superfície de materiais e caracterizar as suas propriedades morfológicas e estruturais. A técnica deriva do microscópio de efeito de túnel (STM) desenvolvido por Binnig e Rohrer em 1982 [106]. O instrumento permitia o estudo não-destrutivo de superfícies de materiais com uma resolução à escala atômica até então inimaginável.

A técnica baseia-se num estudo por varrimento de superfície de uma amostra em traçado por linhas paralelas, captadas por um transdutor que transforma o sinal em imagem topográfica da amostra. Para o STM a obtenção da imagem topográfica é obtida pela medição da variação de corrente de electrões que rompem a barreira de potencial imposta pelo efeito de túnel, o que exige que a amostra analisada seja condutora.

O microscópio de força atômica actua sobre a interacção física entre a ponta de varrimento e a superfície em duas formas distintas que serão explicadas posteriormente. As técnicas de STM e AFM permitem a obtenção de imagens em duas e três dimensões das superfícies estudadas. Como vantagens adicionais, não requerem a preparação das amostras por recobrimento por materiais condutores, o que permite a análise de amostras biológicas vivas sem retirá-las dos seus meios e sem prejuízo pela perda das suas propriedades.

A técnica de AFM apresenta ainda várias outras características que a tornam bastante útil para estudos de materiais. O AFM permite estudar não apenas materiais condutores, como é o caso do STM, mas também todo o tipo de material inclusive, amostras isoladoras, já que o método não utiliza corrente de túnel para produzir imagens.

Ela pode ser usada em ambientes diversificados, inclusive na atmosfera, à temperatura ambiente na presença do ar ou até mesmo em líquidos, sendo a sua resolução compatível com a do STM.

Por estas razões, neste trabalho a microscopia de força atômica foi utilizada com o objectivo de estudar as diferentes superfícies de amostras, caracterizando-as quanto às suas morfologias e rugosidades.

Princípios básicos

O AFM tem por princípio fundamental a medida das deflexões de uma haste (cantilever de 100 - 200 nm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada uma ponta ou tip (do inglês). O sistema opera sobre o controlo de actuadores piezoeléctricos que permitem a movimentação vertical e horizontal da sonda de varrimento com uma precisão nanométrica.

Ao varrer a superfície de uma amostra a ponta do AFM sofre a deflexão que passa ser registada por um laser incidente e um fotodetector que capta os mínimos movimentos do cantilever. As deflexões registadas pelo conjunto laser-fotodetector são resultantes das forças que agem entre a sonda e a amostra. Os modos de obtenção de imagens, também chamados modos de varrimento ou modo de operação, actuam fundamentalmente medindo e alterando a distância mantida entre sonda e amostra e os modos de movimento da ponta sobre a superfície estudada.

Ao varrer a superfície em perfis pré definidos pode-se assim gerar e obter uma imagem precisa das estruturas e morfologia da superfície. A Figura 2.27, apresenta um esquema básico de funcionamento de um AFM. O sistema pode ser operado de três modos distintos.

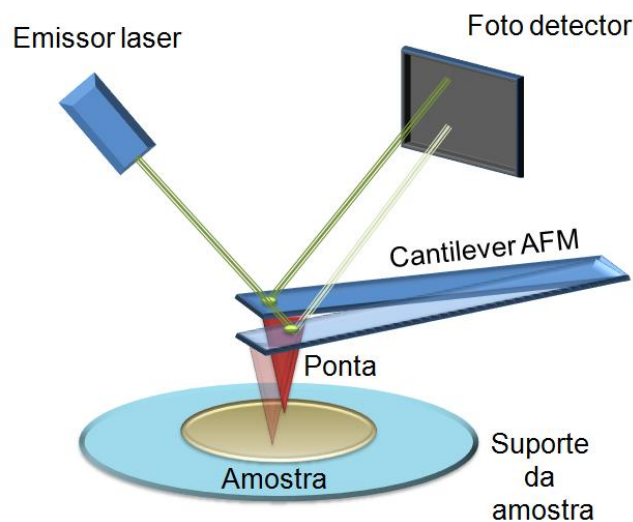


Fig. 2.27- Representação básica do princípio de funcionamento de um AFM e os seus componentes fundamentais.

Modo de contacto: No modo contacto, a haste é mantida a uma distância de alguns poucos Å da superfície da amostra. Este modo faz uso da repulsão electrónica entre os átomos da amostra e da ponta para provocar a deflexão da haste e como o próprio nome diz, a ponta toca levemente a superfície da amostra produzindo imagens com alta resolução. A força entre a ponta e a superfície é mantida constante durante a digitalização, mantendo assim uma deformação também constante. Este método é indicado para estudos em amostras rígidas, pois pode penetrar nas camadas de líquidos sobre a amostra e efectuar apenas o registo da superfície sólida. No entanto, análises por modo de contacto podem danificar filmes sensíveis, como membranas, colagénios, polímeros e até mesmo filmes rígidos como metálicos.

Modo não-contacto: No modo de não-contacto, a ponta é mantida a uma distância de algumas dezenas de Å da superfície da amostra, a ponta não toca a amostra ao contrário, a ponta é posta a oscilar controladamente a uma frequência determinada, em geral entre 0,1 e 1,0 MHz e a haste é posta a oscilar intencionalmente a uma frequência ligeiramente acima da sua frequência de ressonância. A força total entre a ponta e a amostra oscila em torno de 10-12 N. Desta forma, obtêm-se maior sensibilidade nas medidas, permitindo a medição de forças de Van der Waals e electrostáticas.

Este modo de operação é indicado para estudos em amostras moles (membranas, polímeros entre outros), já que estas não sofrem danos superficiais e ainda se pode efectuar inúmeros varrimentos sobre uma mesma área. Porém, tem como desvantagem a baixa resolução decorrente da grande distância entre a ponta e a amostra.

Modo contacto intermitente: No modo contacto intermitente, a haste oscila próximo à sua frequência de ressonância, o sinal captado pelos fotodetectores mede a amplitude de oscilação, que deve ser mantida constante. Os actuadores piezoeléctricos controlam a distância entre a amostra e a ponta e neste caso, a ponta toca suavemente a superfície da amostra, eliminando assim o característico atrito presente no modo contacto. Esse modo soluciona os problemas de restrições de ambos os outros modos uma vez que a superfície da amostra sofre pouquíssimas modificações e é possível ainda obter-se imagens com boa resolução. Este modo é indicado para estudos em materiais

biológicos, polímeros e amostras demasiadamente rugosas que geralmente provocam danos às pontas.

Cálculo da rugosidade média

Neste trabalho foram efectuados apenas estudos de AFM aplicando o modo de contacto. Os estudos foram direccionados para avaliar as características morfológicas e superficiais dos filmes construídos sobre cristais de quartzo tendo como substratos filmes finos metálicos. Em todos os estudos apresentados neste trabalho, determinou-se a rugosidade média das superfícies. A Figura 2.28 apresenta o perfil médio obtido para o cálculo da rugosidade média.

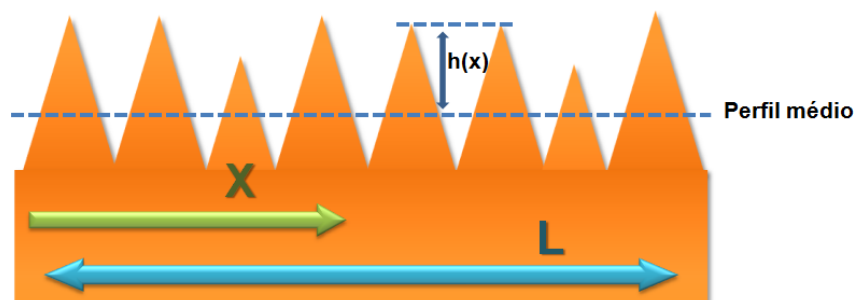


Fig.2.28- Modelo esquemático dos parâmetros utilizados no cálculo da rugosidade média na superfície de uma amostra hipotética.

A rugosidade média R_a é então definida pela equação:

$$R_a = \left(\frac{1}{L}\right) \int_0^L |h(x)| dx \quad (2.35)$$

onde L representa o comprimento total da área estudada, x uma fracção desta área. O perfil médio é definido pela linha tracejada que corta a figura a qual estabelece uma relação de igualdade entre as áreas preenchidas acima da linha e as não preenchidas abaixo dela ao longo do comprimento da amostra e $h(x)$ corresponde à altura da estrutura [106,107].

2.6. Pulverização catódica

A pulverização catódica (do inglês - Sputtering) é uma técnica amplamente aplicada na deposição filmes finos sobre substratos sólidos e actua em vácuo sobre atmosfera controlada. Actua pelo uso da troca de momento resultante das colisões entre os iões de gases e os átomos do material [108,109]. Além do interesse na indústria electrónica esta técnica desperta também o interesse no campo científico pois permite a construção controlada de filmes e colabora substancialmente para os estudos e desenvolvimentos dos novos materiais.

A técnica permite uma deposição controlada e uniformizada das espessuras dos filmes sobre os substratos, bem como do controlo das estruturas dos filmes. O bombardeamento iónico estimula o crescimento epitaxial dos filmes facilitando a mobilidade atómica. Pode-se destacar a melhoria na adesão dos filmes nos substratos, bem como a obtenção de filmes de baixa rugosidade eliminando a necessidade de polimentos ou tratamentos superficiais.

Normalmente não envolve o uso de espécies poluentes e trabalha em condições de temperaturas de deposição relativamente baixas. A ionização directa dos átomos do material a depositar providencia benefícios anteriormente só conseguidos em substratos aquecidos.

Dado o facto de operar sobre controlo em baixíssimas pressões, da ordem de alguns mPa, a técnica permite a construção de filmes sem a característica contaminação pelo hidrogénio incorporado na rede cristalina comuns nos processos de electrodeposição. A técnica possibilita também sintetizar materiais de elevada pureza [108-112].

Por estes motivos, a técnica de pulverização catódica foi escolhida para ser o método de construção dos filmes ultrafinos metálicos e de carbono estudados neste trabalho com o objectivo de serem aplicados como revestimentos de cristais de quartzo corte - AT. Nesta secção será feito um breve resumo desta técnica.

A técnica de pulverização catódica consiste num sistema que trabalha em atmosfera controlada no interior de uma câmara sobre pressão negativa, onde se aplica uma diferença de potencial de algumas centenas de Volts entre um suporte contendo o

material que se deseja depositar (alvo ou cátodo) e o suporte dos substratos (o ânodo). Sobre a condição de controlo de gases no interior da câmara, estabelece-se o rompimento do dieléctrico do interior da câmara e uma descarga eléctrica gera uma atmosfera de plasma, ou gás ionizado.

Nestas condições, os iões gerados pela descarga do plasma são acelerados e orientados mediante a actuação de um campo eléctrico induzido. No processo ocorre a troca de momento linear e consequentemente energia mecânica entre os iões do gás injectado, agora ionizados, e os átomos constituintes do material do alvo. Ao chocarem com o cátodo, os iões arrancam da superfície os átomos do alvo, disparando-os em todas as direcções e depositando-os em todas as superfícies livres. Simultaneamente, libertam ainda mais electrões aumentando o gradiente de ionização do gás na câmara.

Estes processos inerentes às colisões estão dependentes não só da energia e massa dos iões incidentes, mas também do respectivo ângulo de incidência e de alguns dados intrínsecos ao material do alvo; tais como: massa dos átomos, textura, orientação e estrutura electrónica do alvo [108,109]. As partículas pulverizadas a partir do alvo são predominantemente átomos no estado fundamental, sendo a contribuição iónica $\leq 5\%$ [110,111]. Os processos de colisão elástica são os mais importantes já que os iões incidentes interagem com os átomos da superfície durante $\sim 10^{-14}$ s; período relativamente superior ao tempo de relaxação dos electrões de condução ($\sim 10^{-19}$ s).

A pulverização efectua-se mediante um mínimo de energia das partículas incidentes, que em geral se situa na gama de 5 a 50 eV. Deste modo é possível transferir aos átomos do alvo energia suficiente para vencerem as forças de ligação que os mantêm presos. Na Figura 2.29 encontra-se um esquema básico de uma câmara de deposição. Há uma gama variada de modelos de câmara de pulverização catódica, inclusive com múltiplos alvos que permitem a deposição controlada de filmes compostos de diferentes materiais. A câmara apresentada na figura consiste num modelo simplificado, apenas para ilustração.

Ao introduzir magnetos na base do alvo, confina-se o plasma a uma região da câmara, isto ocorre devido à actuação do campo magnético cujas linhas de campo criadas induzem os electrões a descreverem órbitas helicoidais e com isto aumentam as

probabilidades de colisões entre os electrões e os átomos do gás. Nestas colisões os electrões perdem velocidade e inevitavelmente imobilizam-se antes de atingir o alvo, porém são novamente acelerados por acção de um campo eléctrico. Este facto permite reduzir significativamente as tensões de trabalho para valores entre 200 - 600 V. Como resultados obtém-se um incremento na taxa de deposição e decréscimo na pressão de trabalho [112,113].

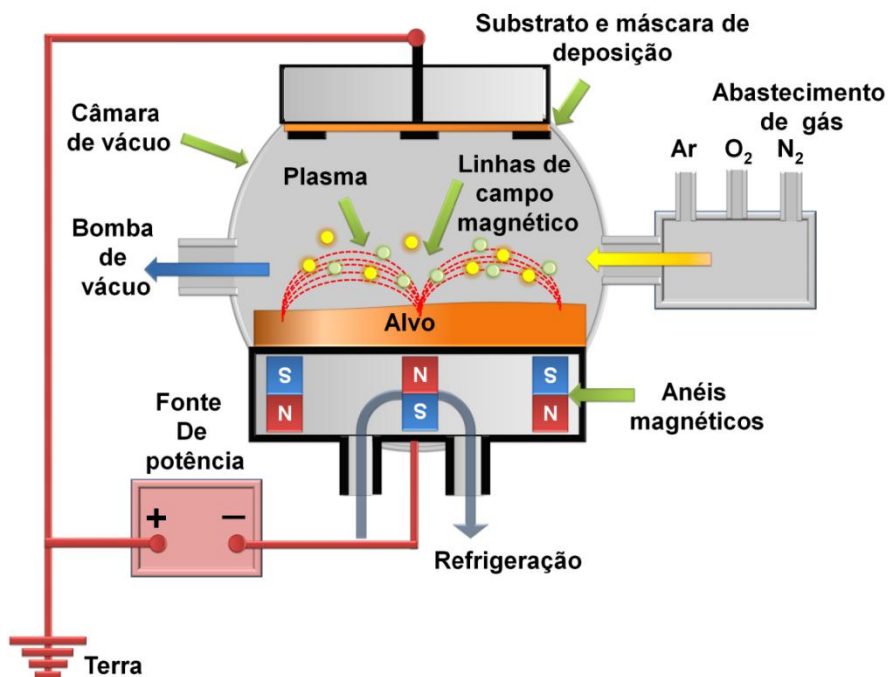


Fig. 2.29-Representação de um modelo básico de um sistema de deposição por pulverização catódica.

Devido ao estado energético em que se encontram após a ejeção, os átomos dos elementos que constituem o alvo tornam-se bastante reactivos combinando-se facilmente com os gases, por esta razão a câmara é abastecida geralmente com gases nobres e trabalha sobre condições de pressões relativamente baixas, geralmente inferiores a 10^{-3} Pa. Por outro lado, basta controlar o fluxo dos gases para ocorrer uma reacção química entre os elementos projectados pelo alvo e o gás reactivo.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados nos estudos: reagentes e soluções e os métodos de preparação dos eléctrodos. Serão também apresentados os instrumentos utilizados para a construção e caracterização dos filmes utilizados como materiais de eléctrodo.

3.1 Reagentes e soluções

A limpeza dos cristais de quartzo revestidos com filmes de ouro foi efectuada utilizando-se *solução de piranha*, 3:1 de H₂SO₄ 95-97%: H₂O₂. (Riedel deHaën - Alemanha) o processo consistiu na imersão das amostras na solução por um período de 10 minutos.

Todas as soluções foram preparadas utilizando água Milli-Q Millipore nanopure (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). As experiências foram realizadas à temperatura ambiente ($25 \pm 1 \text{ }^\circ \text{C}$).

Para os estudos de determinação da área electroactiva foram utilizadas soluções contendo 5 mM cloreto de hexamminruténio (III) (Riedel-de-Haën - Alemanha), e outras com 5 mM hexacianoferrato de potássio (II) (Fluka - Suíça), na presença de O₂ dissolvido. Ambas em electrólito suporte de 0,1 M de cloreto de potássio, KCl (Riedel deHaën - Alemanha).

Para a deposição dos filmes de carbono por pulverização catódica foram utilizadas amostras de carbono grafite 99.9995%, densidade $\sim 1,9 \text{ g/cm}^3$ bono Oryx Advanced Materials (Fermont- CA). Para a preparação dos filmes LBL de {HA/Mb} apresentados no capítulo 5, foi utilizada a proteína mioglobina (Mb), extraída de coração equino de pureza mínima de 90%, teor mínimo de ferro de 0,2% (Sigma), sódio 3-mercaptop-1-propaneoulfonato (MPS) (90%) e poli (cloreto de dialildimetilamónio) (PDDA), de baixo massa molecular (35% em massa) em água, ambos compostos

Aldrich, também foi utilizado sal de sódio de ácido hialurônico, extraído a partir de *Streptococcus equi. Sp.* (Fluka - Suíça).

As soluções foram preparadas em solução tampão acetato 0,05 M + KBr 0,1 M pH 5,0, preparada pela mistura de acetato de sódio 0,05 M com 0,05 M de ácido acético (ambos Riedel deHaën, Alemanha) e KBr (Merck - Alemanha). A solução KBr foi escolhida para substituir o comumente utilizado electrólito KCl, devido às limitações operacionais dos eléctrodos de substrato de Au aos potenciais mais positivos que +0,8 V vs SCE no qual a formação do complexo cloreto de ouro (AuCl_4^-) resulta na dissolução do filme metálico quando submetidos aos sucessivos ciclos [114].

Para os estudos de electropolimerização de corantes fenazínicos foram empregues os monómeros de corante vermelho neutro (NR), teor 65%, monómeros de corante azul de metileno (MB) (ambos Aldrich - Alemanha) e sal cloreto de metileno verde de zinco (MG) (Fluka - Suíça). As soluções tampões usadas para a electropolimerização dos filmes consistiam em soluções tampão fosfato de potássio salina 0,025 M (KBPs) pH 5,5, preparada a partir de fosfato de hidrogénio (Riedel deHaën - Alemanha) e hidrogénio di-fosfato de potássio 3-hidratado (Panreac - Espanha) com a adição de cloreto de potássio 0,1 M (Fluka - Suíça).

Para a electropolimerização do (MG), foram utilizadas seis diferentes soluções tampão, numa faixa de pH entre 5,5 e 9,3. As soluções KPBS, pH 5,5 e 7,0, foram preparadas com a adição de 0,1 M de KCl e 0,1 M de nitrato de potássio (Riedel deHaën, Alemanha) e soluções salinas e de tetraborato de sódio 0,025 M preparadas a partir de tetraborato de sódio di-hidratado 10 (Merck - Alemanha) e hidróxido de sódio (Riedel-de-Haën, Alemanha), com adição de 0,1 M KCl (tetraborato de sódio salina pH 9,33) e com adição de KNO_3 0,1 M (salina borato de sódio pH 9,2).

Na preparação do MB, foram utilizadas quatro soluções tampão: a solução 0,1 M de fosfato de sódio (NaPBS) foi preparada a partir de hidrogénio di-sódio fosfato 2-hidratado (Riedel deHaën - Alemanha) e monofosfato de sódio monobásico (Sigma-Aldrich - Alemanha) com a adição de 0,05 M de cloreto de sódio (Riedel deHaën - Alemanha) (NaPBS pH 8,1) com a adição de 0,05 M de sulfato de sódio (Merck - Alemanha) (NaPBS pH 8,2). Todos os corantes neste estudo foram utilizados na concentração de 1 mM e dissolvidos em soluções tampão.

Os electrólitos utilizados para a caracterização dos eléctrodos de filmes fenazínicos e fenotiazínicos foram as soluções de 0,1 M KCl, 0,1 M NaCl, 0,1 M de cloreto de lítio (Panreac - Espanha) e outras sete soluções tampão com o pH entre 1,06 e 7,05. As soluções tampão de pH 1,06 e 2,07 foram preparadas pela mistura de KCl com ácido clorídrico (37% Riedel deHaën- Alemanha) e soluções tampão pH 3,4 e 4,5 foram preparadas pela mistura de acetato de sódio com ácido acético (ambos Riedel deHaën - Alemanha). As outras três soluções tampão utilizadas foram de 0,025 M KPBS + 0,1 M KCl, com pH 5,5, 6,0 e 7,0. Todas as soluções foram preparadas em água Milli-Q Millipore nanopure (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) e reagentes analíticos foram utilizados para a preparação de todas as soluções.

Para os estudos de corrosão dos filmes ultrafinos de cobre foram efectuados em electrólito de 0,5 M de cloreto de potássio, KCl (Riedel deHaën, Alemanha).

3.2 Instrumentação

Cristais de quartzo: Neste trabalho foram utilizados cristais de quartzo modelo KVG (Alemanha) de 6 MHz de diâmetro de 1 cm^2 com 0,03 cm de espessura, área útil de $0,28 \text{ cm}^2$ e factor de correlação massa / frequência de 3,45 ng / Hz.

Eléctrodos: Como eléctrodo de referência (RE) foram utilizados eléctrodos de calomelano saturado (SCE) Radiometer (Dinamarca) e como eléctrodo de controlo um eléctrodo de folha de platina de $1,0 \text{ cm}^2$ com 0,05 cm de espessura.

Potenciostato galvanostato: Os estudos voltamétricos foram efectuados utilizando-se um potenciostato/galvanostato μ -Autolab (Metrohm-Autolab, Holanda), controlado pelo software GPES Autolab.

Espectroscopia de impedância electroquímica: As experiências de espectroscopia de impedância electroquímica foram efectuadas utilizando um analisador de resposta de frequência modelo Solartron 1250, acoplado a uma interface

electroquímica 1286 Solartron (Solartron Analítica, UK ZPlot usando software 3.1) Os estudos foram efectuados aplicando-se uma perturbação de 10 mV rms numa faixa de frequência 65,5 kHz -0,01 Hz, com 10 valores de frequência por década, todo o sistema opera acoplado, controlado e monitorizado por um PC.

Microbalança de cristal de quartzo: Os estudos gravimétricos realizados neste trabalho foram efectuados utilizando uma microbalança electroquímica de cristal de quartzo (EQCM) não comercial. O sistema foi ligado ao contador de frequência modelo HP 53132 de 225 kHz (EUA) conectado e controlado por um PC com software próprio.

Microscopia de força atômica: Para a microscopia de força atômica foi utilizado um microscópio de força atômica multimodo TM controlado por um controlador electrónico digital Nanoscope Instruments (Veeco Instruments, EUA). O sistema é dotado de uma nanosonda TM de nitreto de silício, com cantilever em forma de V, de 100 mm de comprimento, com constante de mola de $0,58 \text{ N m}^{-1}$. Todas as imagens apresentadas neste trabalho foram gravadas em AFM modo de contacto no ar e à temperatura ambiente.

Microscopia electrónica de varrimento e EDX: As imagens captadas pelo microscópio electrónico de varrimento foram obtidas através de um instrumento Philips XL-30 FEG equipado com um sistema termo iónico campo SEM com um canhão de electrões controlados electronicamente. Todas as imagens foram capturadas usando energias de incidências de 15 keV.

Espectroscopia Raman: Para as experiências de espectroscopia Ramam foi utilizado um aparelho modelo WITec (Wissenschaftliche Instrument and Technology – Alemanha) modelo CV 200, acoplado a um CCD do mesmo fabricante e controlado por um computador pessoal.

Medidor de pH: As medidas de determinação e controlo de pH foram efectuadas num medidor de pH CRISON 2001 micro pH-meter (Crison, Espanha) à temperatura ambiente.

3.3 Preparação dos eléctrodos

Limpeza das amostras

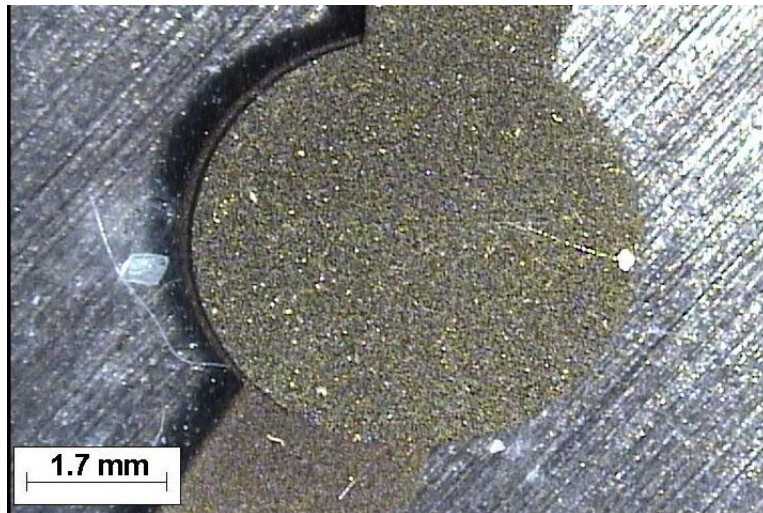
Antes de efectuar a deposição dos filmes de carbono e de filmes LBL de {HA/Mb}, as amostras de cristal de quartzo recobertas com filmes metálicos de ouro foram submetidas a limpeza em solução de piranha por um período de 10 minutos. Posteriormente as amostras foram lavadas em água Milli-Q ultra pura e secas em jactos de nitrogénio gasoso. Os processos de deposição de cada um dos tipos de filmes são apresentados:

Deposição dos filmes de carbono

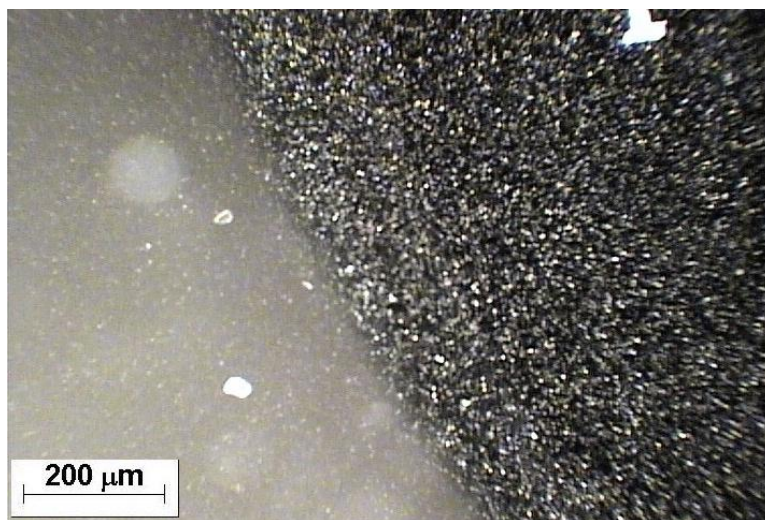
A deposição por pulverização catódica sobre amostras de cristal de quartzo KVG de 6 MHz foi efectuada numa câmara deposição com pressão interna controlada de $\sim 2,66 \times 10^{-4}$ Pa. O gás Ar foi então injectado até se atingir uma pressão operacional de $\sim 0,39$ m Pa. Foram usados alvos de peças de carbono grafite 99.9995% e densidade $\sim 1,9$ g/cm³. A deposição dos filmes foi feita por impulsos de 60-120 μ s, a uma frequência variando entre 10-200 Hz. Sobre estas condições de deposição foram produzidos filmes de carbono de área geométrica de 0,28 cm² e espessuras de $\sim 0,5$ μ m.

Na Figura 3.1 são apresentadas imagens captadas por um microscópio óptico acoplado a uma câmara fotográfica digital. A Figura 3.1A mostra a fotografia com ampliação de 5x de um cristal de quartzo revestido com filme metálico. A Figura 3.1B apresenta o mesmo cristal revestido com filme de carbono em ampliação de 10x em que se nota a borda entre o filme depositado e a superfície do cristal de quartzo limpa, sem filmes depositado. Na Figura 3.1C é apresentada uma região do centro do cristal recoberta com o filme de carbono com ampliação de imagem de 10x.

A)



B)



C)

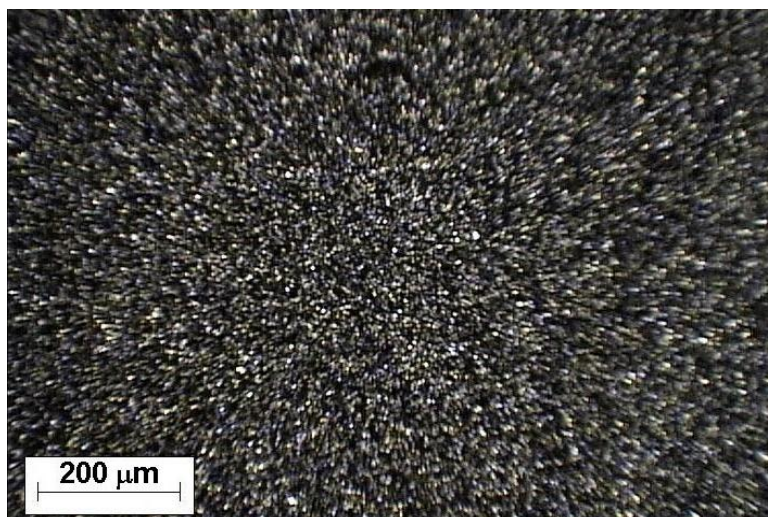


Fig. 3.1- Fotografia da superfície dos cristais de quartzo onde se apresentam em A) A superfície da amostra Au em ampliação de 5x, B) e C) a superfície da mesma amostra recoberta com filme de carbono em ampliação de 10x.

Construção dos filmes de {HA/Mb}_n





A construção dos filmes automontados de {HA/Mb} pela técnica de construção LBL, foi efectuada, sobre os cristais de quartzo revestidos com filmes metálicos de ouro (Au) KVG - 6 MHz, de área geométrica de 0,28 cm². Para melhor compreensão do processo de deposição, a Tabela 3.1, apresenta as moléculas utilizadas, bem como as suas representações gráficas que são apresentadas. A Figura 3.2 descreve o processo de construção dos filmes. Após a limpeza em solução de piranha, os cristais Au, foram imersos numa solução de 4 mM de MPS (MPS dissolvido em etanol na proporção 1:1 com H₂SO₄ 0,01 M) por um período de 24 h, neste processo a superfície da amostra adquire carga negativa, como resultado da adsorção de uma monocamada de MPS (Figura 3.2A). Após as 24h de imersão, a amostra Au-MPS(-) foi lavada com água Milli-Q e seca em N₂ gasoso durante cerca de 2 min.

No passo seguinte, a amostra Au-MPS(-) foi imersa por 20 min numa solução de PDDA 3 mg ml⁻¹ em 0,05 M de tampão acetato + KBr 0,1 M, pH 5,0. Após este período a amostra foi cuidadosamente lavada seca em N₂ (Figura 3.2B). Desta forma, a amostra agora apresenta um precursor de carga positiva: AuQCM-MPS(-)/PDDA(+).

Após a adsorção das substâncias precursoras, foi iniciado o processo de deposição dos filmes (HA/Mb)_n onde n é o número de bicamadas. O processo dá-se por imersão da amostra durante 20 min alternadamente, em 1 mg mL⁻¹ HA (na forma de anião) e 1 mg ml⁻¹ Mb, ambos preparados numa solução 0,05 M de tampão acetato + 0,1 M de KBr, pH 5,0. A Figura 3.2C mostra a formação da camada de HA, construído sobre a amostra Au-MPS(-)/PDDA(+), enquanto a Figura 3.2D apresenta a formação da primeira bicamada de {HA/Mb} com n=1.

Nos intervalos de imersão repetiu-se os processos de lavagem em água Milli-Q e secagem em N₂ durante cerca de 2 min. Este processo cíclico foi repetido diversas vezes seguidas até se chegar ao número desejado de bicamadas (n). Neste trabalho utilizou-se amostras com um máximo de 6 bicamadas de {HA/Mb} perfazendo as amostras Au-MPS(-)/PDDA(+){HA Mb}₆.

Tabela 3.1- Moléculas utilizadas na construção dos filmes {HA/Mb} sobre cristais de quartzo revestidos com filmes de ouro, com as respectivas representações gráficas das moléculas utilizadas na Figura 3.2.

Moléculas	Representação gráfica
3-mercaptopropil-sulfonato (MPS)	
Poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA)	
Ácido hialurônico (HA)	
Mioglobina (Mb)	

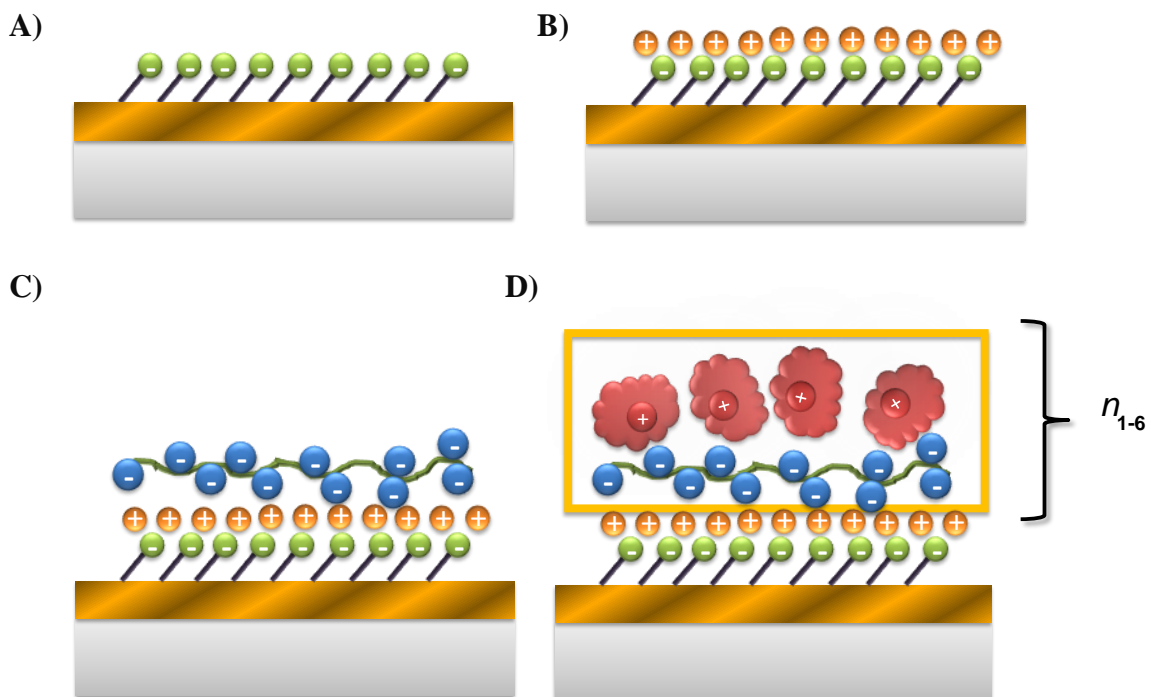


Fig. 3.2- Esquema da construção dos filmes automontados de {HA/Mb} sobre filmes de ouro; formação das camadas de A) MPS, B) PDDA, C) HA e D) Mb

Electropolimerização de filmes à base de corantes fenazínicos

Electropolimerização do vermelho neutro

Os filmes de vermelho neutro (NR) foram electropolimerizados seguindo os procedimentos e optimizações desenvolvidas num trabalho anterior [115]. Os monómeros foram electropolimerizados sobre substratos de carbono, ouro e de cristais de quartzo revestidos por ouro e sobre substratos MPS(-)/PDDA(+)/{HA Mb}_n. Foram efectuados varrimentos de 25 ciclos em soluções contendo monómeros de NR em 0,025 M KPBS + 0,1 M KNO₃ pH 5,5; entre os potenciais de -0,8 V e +1,0 V vs. SCE, a uma velocidade de varrimento de 50 mV s⁻¹, descritos nos Capítulos 4 e 5.2.

Electropolimerização do metileno verde de zinco e sal de cloreto

Tal como no caso do NR, a polimerização do metileno verde de sal de zinco (MG) seguiu os procedimentos desenvolvidos num trabalho anterior [115]. Neste caso, os monómeros foram electropolimerizados sobre substratos de carbono em 0,025 M Na₂B₄O₇ + 0,1 M KNO₃ pH 9,2; durante 30 ciclos nos intervalos de potencial entre -0,5 e +1,0 V vs. SCE, a 50 mV s⁻¹. Os estudos são apresentados no Capítulo 5.2.

Electropolimerização do azul de metileno

Para a electropolimerização de monómeros de corante azul de metileno (MB), sobre os substratos de carbono e de cristais de quartzo revestidos com ouro e cristais revestidos com filmes de carbono, C/Au, foram utilizados compostos e soluções 0,1 M de Na₂B₄O₇ + 0,1 M NaOH + 0,1 M NaCl, pH 9,2, descritas na secção 3.1.

Foi efectuado um varrimento cíclico entre -0,75 V e 1,00 V Vs. SCE, com uma velocidade de varrimento de 50 mV s⁻¹, entre 30 e 40 ciclos dependendo do tipo de substrato tal qual será abordado nos Capítulos 6 e 7.

CAPÍTULO 4

FILMES ULTRAFINOS DE CARBONO

Neste capítulo serão apresentados os estudos de caracterização dos filmes nanoestruturados de carbono grafite depositados por pulverização catódica sobre substratos de ouro em cristais de quartzo estudados pelas técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância electroquímica.

Também serão abordados os estudos de caracterização superficial dos eléctrodos modificados com os novos filmes, pelas técnicas de microscopia de força atómica e de Raman confocal. Os estudos efectuados conduziram ao desenvolvimento de novos filmes de carbono grafite para aplicação em microbalança de cristal de quartzo, demonstrando-se promissores para os estudos electroquímicos.

4.1 Introdução

Nos últimos anos, o desenvolvimento e a aplicação da microbalança de cristal de quartzo (QCM), tem crescido em muitos campos da ciência. Muitos investigadores dedicam atenção especial ao desenvolvimento de materiais como filmes de carbono nanoestruturados com aplicações em sensores de massa capazes de efectuar estudos em tempo real e em escala nanométrica [116-122].

Do mesmo modo, é crescente o interesse nas aplicações da microbalança electroquímica de cristal de quartzo (EQCM) nos estudos de dissolução electroquímica de filmes metálicos entre outros [123-125]. O sistema aplica-se a vários campos da ciência tal como o de multissensores [126-128] e na monitorização dos processos de construção de filmes finos electroquimicamente [129,130]. A alta sensibilidade da QCM é a base para sua aplicação em estudos de filmes finos [131]. Fazendo uso da correlação massa/frequência obtida pela equação Sauerbrey Eq. (2.11), podem-se estudar os processos de transferência de carga e massa nas interfaceseléctrodo/electrólito [89].

Porém, um factor que limita o uso do sistema é o da sua operação com cristais revestidos com filmes metálicos [3,132] cuja substituição por outro material de eléctrodo surge como uma oportunidade e necessidade de desenvolvimento. Os requisitos principais para um bom material de eléctrodo são: estabilidade operacional a longo prazo, baixa corrente eléctrica residual e ampla janela de potencial.

Nesse ponto o carbono em suas mais variadas formas surge como um material promissor como alternativa aos eléctrodos de metal com aplicações em sensores electroquímicos, dado que possui boas propriedades físicas e mecânicas, como dureza e robustez [133-135]. Materiais de eléctrodo à base de carbono apresentam uma ampla janela de potencial, não são tóxicos e possuem boa estabilidade a longo prazo e por isso o desenvolvimento de eléctrodos à base de carbono tem despertado grande interesse no meio académico [136].

O desenvolvimento de filmes de carbono sobre substratos de cristais piezoeléctricos de quartzo, permitirá efectuar estudos complementares aos tradicionais, aplicando-se a EQCM para estudar fenómenos de adsorção, deposição e dissolução nas interfaces eléctrodo/electrólito.

No trabalho a ser descrito foram desenvolvidos novos materiais de eléctrodo à base de carbono grafite depositados sobre substratos de ouro de cristais piezoeléctricos [137], sendo o objectivo a sua aplicação como sensor electroquímico. Os filmes de espessura 500 nm e área geométrica de 0,28 cm² foram depositados pela técnica de pulverização catódica. Uma vez que se destinam as suas aplicações em electroquímica, os filmes foram caracterizados por técnicas electroquímicas e foram avaliados quanto à viabilidade da sua utilização como material de eléctrodo. As técnicas de espectroscopia de impedância electroquímica e voltametria cíclica foram usadas para estudar as características electroquímicas dos eléctrodos de cristal de quartzo revestidos com ouro (Au) e carbono (C/Au). A microscopia de força atómica (AFM) foi utilizada para avaliar a morfologia da superfície dos filmes e a espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar os tipos de espécie de carbono existentes nos filmes.

4.2 Voltametria cíclica

4.2.1 Determinação da janela de potencial

A voltametria cíclica foi usada para determinar a janela de potencial dos filmes de carbono depositados sobre os eléctrodos de cristal de quartzo revestidos por Au e por carbono C/Au. Estes estudos tiveram por objectivo determinar o intervalo de potenciais acessíveis aos estudos electroquímicos e a região onde não se detecta a ocorrência de picos de corrente referentes aos processos de oxidação e redução da superfície na janela de potencial limitada pela evolução de hidrogénio e de oxigénio.

As experiências permitiram determinar o perfil característico de espécies de carbono existentes na superfície dos eléctrodos e compará-los com os resultados obtidos para os filmes metálicos. Os estudos de voltametria cíclica foram efectuados em soluções de KCl 0,1 M, e consistiram em efectuar varrimentos sucessivos ampliando gradualmente a região de potenciais, em 50 mV na direcção positiva e negativa de potencial para estabelecer o potencial limite máximo antes da liberação de oxigénio e o mínimo antes da evolução de hidrogénio.

Com isto foi estabelecido o potencial limite positivo de +1,0 V e o mínimo de -1,0 V vs. SCE. Foi observada a janela de potencial ideal para os estudos electroquímicos entre -0,9 e 0,8 V vs. SCE pelo facto de não apresentar as características correntes resultantes da evolução de oxigénio ou de hidrogénio.

Na Figura 4.1 é apresentada a sequência de voltamogramas normalizados pela área geométrica dos eléctrodos, para as experiências em KCl 0,1 M a 20 mV s^{-1} , 5 ciclos para cada gama de potencial aplicada. Estes resultados foram obtidos para o cristal de quartzo revestido de carbono, C/Au. Observa-se que com o alargamento da janela para a direcção positiva do potencial tem-se como resposta um aumento da corrente de oxidação resultante que chega a um máximo de $110 \mu\text{A cm}^{-2}$ no pico corresponde à evolução de O_2 .

Os perfis dos voltamogramas obtidos não correspondem aos do ouro tal como pode ser observado na Figura 4.2 que apresenta o voltamograma obtido para um cristal revestido apenas com filme de ouro sobre as mesmas condições aplicadas aos eléctrodos C/Au. O pico de oxidação a +0,8 V para os eléctrodos C/Au apresentou um valor $\sim 90 \text{ mA cm}^{-2}$, muito maior do que obtido para os eléctrodos Au, $\sim 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$.

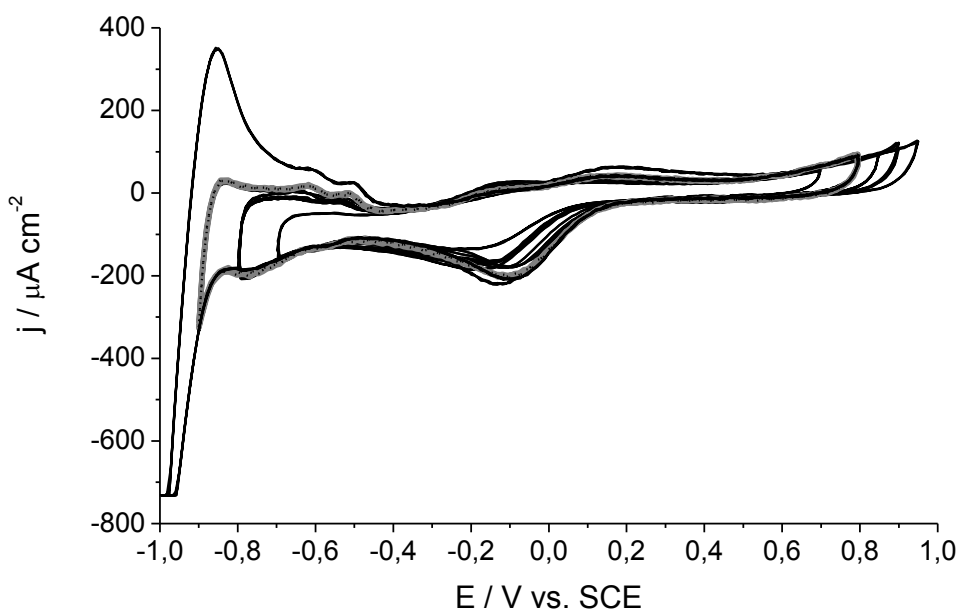


Fig. 4.1- Voltamogramas obtidos para a determinação da janela de potencial dos eléctrodos C/Au em KCl 0,1 M à 20 mV s^{-1} , com 5 ciclos para cada janela de potencial; em cinza a janela escolhida para os estudos electroquímicos.

Os eléctrodos de filme de carbono apresentam ainda um potencial de evolução de hidrogénio $\sim 0,4 \text{ V}$ mais negativo que o ouro, o que é uma grande vantagem do ponto de vista do desenvolvimento de sensores, uma vez que promove o alargamento da janela de potencial acessível aos estudos electroquímicos. Como se nota, a janela de potencial estende até $\sim -0,9 \text{ V}$, para o eléctrodo C/Au (Figura 4.1) enquanto para o eléctrodo Au (Figura 4.2) começa em $\sim -0,5 \text{ V}$.

Da mesma forma, os eléctrodos de filme de ouro apresentam uma limitação de operação no seu limite positivo de potencial. Para potenciais superiores a $+0,8 \text{ V vs. SCE}$, o ouro depositado na superfície do eléctrodo complexa formando como produto o

AuCl_4 [114]. Este complexo é solúvel em solução e desta forma o filme de ouro é destruído, o que não ocorre no caso dos cristais revestidos com filmes de carbono.

A estabilidade operacional dos eléctrodos também foi avaliada. Os ensaios consistiram em varrimentos de 100 ciclos em solução 0,1 M KCl a 20 mV s^{-1} , entre -0,9V e +0,9 V vs. SCE. Os resultados são apresentados na Figura 4.3 onde (A) representa os 5 primeiros ciclos, (B) o 15º e assim sucessivamente de 10 em 10 ciclos até (J), e em (K) apresenta-se o 100º ciclo. Nesta figura pode-se ver que o eléctrodo assume um perfil constante de corrente nos primeiros 5 ciclos a qual permanece virtualmente constante até o último ciclo, o que demonstra a estabilidade electroquímica do eléctrodo.

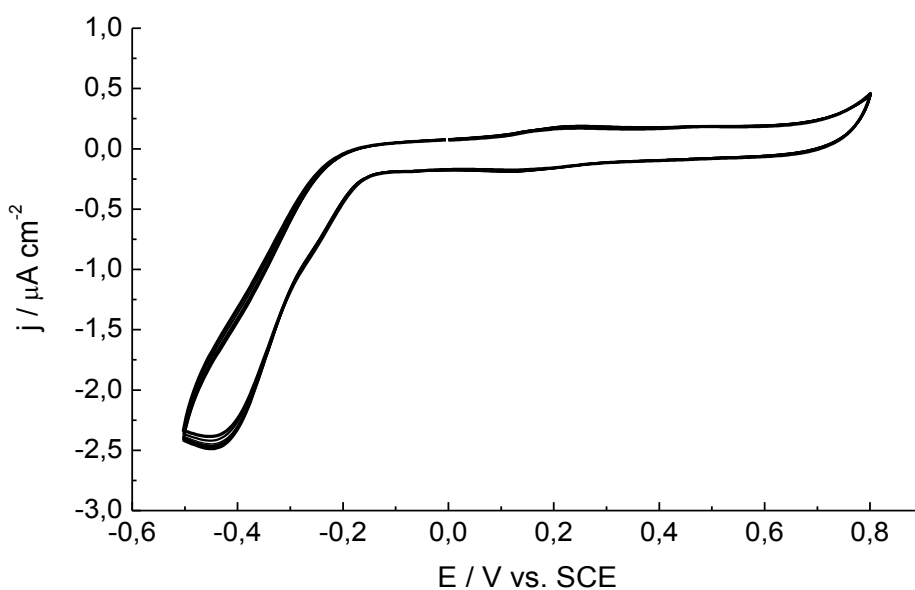


Fig.4.2- Voltamogramas obtidos para para o eléctrodos de Au em KCl 0,1 M à 20 mV s^{-1} ; 5 ciclos entre os potenciais -0,5 V e +0,8 V vs. SCE.

As variações de corrente registadas nos primeiros ciclos são resultado dos processos de redução e oxidação de espécies na superfície do eléctrodo. Os ciclos sucessivos servem de pré-tratamento ao eléctrodo e assim as espécies formadas durante o processo de deposição dos filmes deixam de influenciar a corrente resultante e o

eléctrodo atinge um estado estacionário como acontece com outras formas de carbono usados como material de eléctrodo [136].

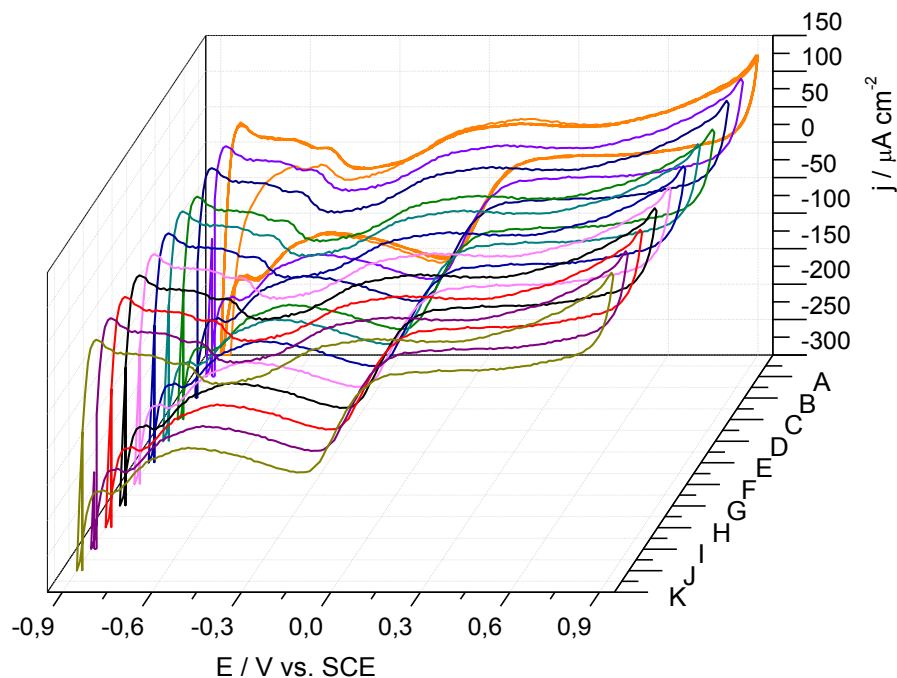


Fig.4.3- Voltamogramas obtidos para os ensaios de avaliação da estabilidade operacional dos eléctrodos C/Au durante 100 ciclos em solução KCl 0,1 M a 20 mV s^{-1} , entre -0,9 V e +0,9 V vs. SCE, onde A- apresenta e os 5 primeiros ciclos.

4.2.2 Microbalança e voltametria

O desenvolvimento dos eléctrodos de filmes de carbono destina-se às suas aplicações em EQCM. Foi registada a resposta gravimétrica através da EQCM em experiências de voltametria cíclica dos eléctrodos C/Au. Os registos simultâneos utilizando ambas as técnicas fornece informações valiosas quanto aos processos que ocorrem na superfície dos eléctrodos.

Na Figura 4.4 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos durante os 10 ciclos em solução KCl 0,1 M a 20 mV s^{-1} , no intervalo de potencial de -0,8 V e +0,9 V vs. SCE. Observa-se que a corrente atinge um valor de $\sim 120 \mu\text{A cm}^{-2}$ a +0,9 V e de $-200 \mu\text{A cm}^{-2}$ a -0,8 V vs. SCE.

Aumentos de frequência são observados quando ocorrem os processos de evolução de hidrogénio ou oxigénio. Nestes casos o aumento da frequência não se deve única e exclusivamente à polarização da superfície que altera a sua distribuição de carga. Ocorre também a formação de bolhas de gás em dimensões micro e nanométricas que minimizam a fricção na interface, o que permite que o cristal oscile mais livremente e portanto a uma frequência maior. Nos processos de redução observa-se uma diminuição das frequências devido ao aumento da reorganização da dupla camada e das interacções entre as espécies reduzidas.

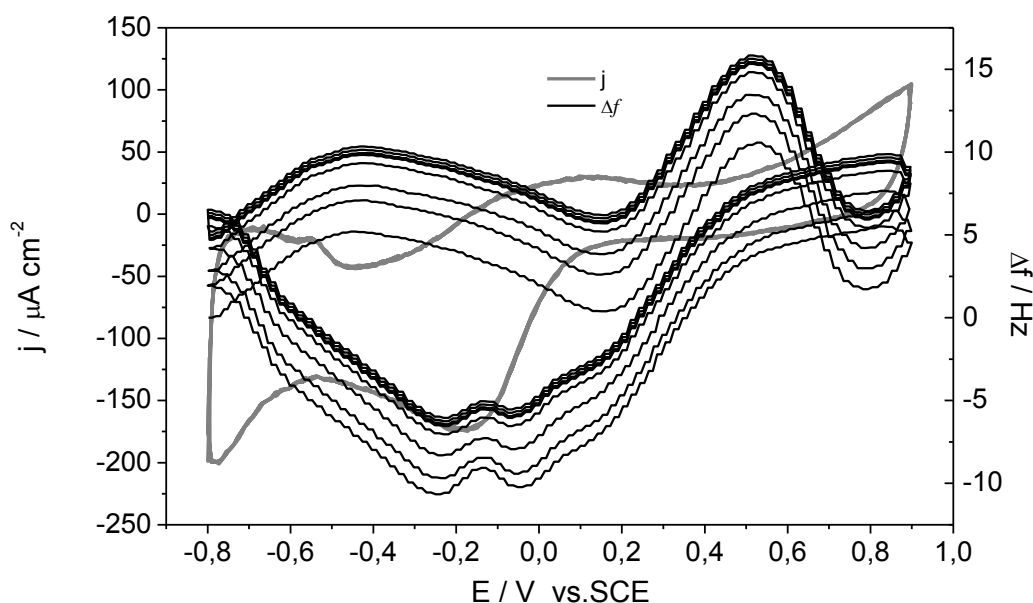


Fig. 4.4- Voltamogramas cíclicos e variação de frequência obtidos para os ensaios C/Au de avaliação da estabilidade operacional dos eléctrodos durante 10 ciclos em solução KCl 0,1 M a 20 mV s^{-1} , entre -0,8V e +0,9 V vs. SCE.

Com o aumento do número de ciclos, as espécies fracamente adsorvidas na superfície do eléctrodo vão-se oxidando e reduzindo desprendendo-se do eléctrodo e desta forma ocorre uma alteração na superfície do eléctrodo, que pode ser observado nos ciclos sequenciais.

Apesar de os ciclos apresentarem perfis semelhantes, os cinco primeiros ciclos mostram diferenças de $\sim 2 \text{ Hz}$ cada um entre si, o que significa que de ciclo para ciclo o sistema opera mais livremente, com uma diminuição da fricção entre a superfície do eléctrodo e o líquido, que pode ser originário tanto da diminuição da rugosidade da

superfície, que ocorre com a desadsorção das estruturas (espécies fracamente adsorvidas), quanto pela redistribuição de carga na nova superfície. Após o 5º ciclo, a superfície encontra-se “limpa” e estável e a partir daí não se observam mais alterações significativas de frequência entre os ciclos.

Uma outra forma de representar os resultados obtidos na Figura 4.4 é apresentada na Figura 4.5, onde se apresentam os valores de potencial e frequência em função do tempo. A aplicação constante do potencial resulta nas curvas em formato linear, enquanto a resposta de frequência oscila mediante os processos de redução e oxidação. Este tipo de representação é importante pois demonstra a estabilidade de variação de frequência ao longo dos ciclos e como pode ser observado, a frequência atinge um valor constante após o 5º ciclo.

Desta forma os estudos voltamétricos demonstram que a janela de potencial dos eléctrodos revestidos com carbono é mais alargada, e que foi obtido com êxito o objectivo de se desenvolver um eléctrodo mais ajustável às medidas electroquímicas que os metálicos especialmente aos revestidos com filmes de ouro.

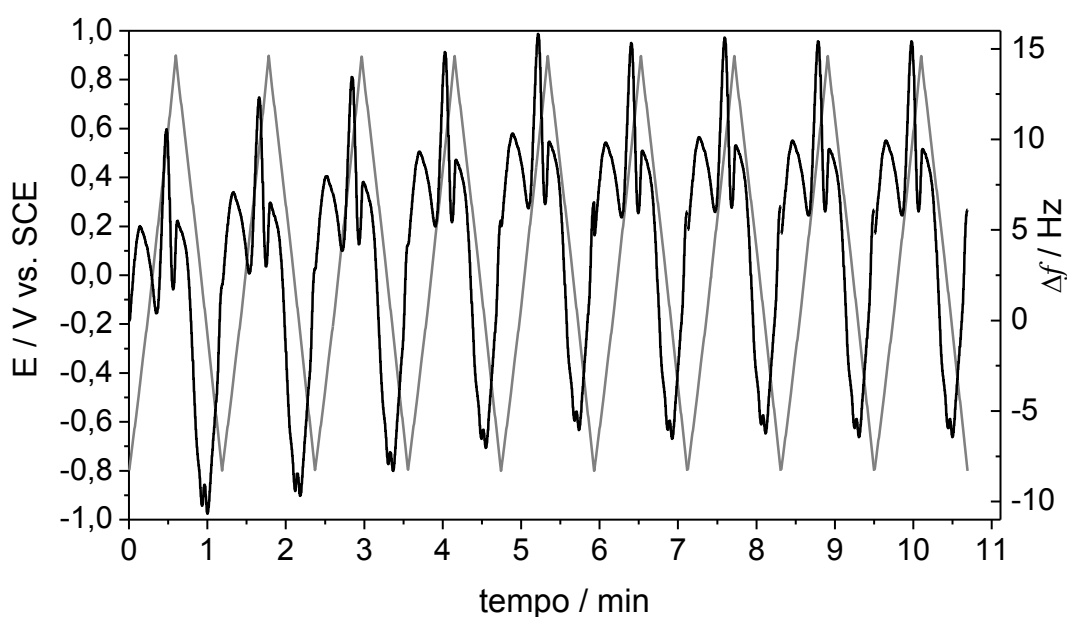


Fig. 4.5 Variação de frequência e de potencial em função do tempo, para 9 ciclos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos apresentados na Fig. 4.4.

Os resultados gravimétricos e voltamétricos demonstram a estabilidade dos eléctrodos após um pré-tratamento de cinco ciclos. Os estudos efectuados demonstram

que após estes ciclos nenhuma perda ou ganho de massa significativa é detectada o que demonstra a estabilidade operacional e integridade do eléctrodo.

4.2.3 Determinação da área electroactiva

A área electroactiva foi determinada através das experiências com espécies electroactivas modelo, e desta forma foi possível investigar o comportamento cinético das espécies redox modelo e calcular a área electroactiva dos eléctrodos de carbono depositados sobre os cristais. Para a determinação da área electroactiva dos cristais revestidos com filmes de carbono, foram feitos estudos com duas espécies electroactivas modelo, o hexaminoruténio (III) e hexacianoferrato (III).

Cristais revestidos de ouro

A Figura 4.6 apresenta os voltamogramas obtidos para o eléctrodo Au no processo de redução de 5 mM de hexaminoruténio (III) para diferentes velocidades de varrimento. Destes voltamogramas é possível determinar os parâmetros cinéticos resultantes das reacções de oxidação e redução da espécie electroactiva.

Observa-se um crescimento linear de ambos os picos de oxidação e de redução, bem como um ligeiro deslocamento do potencial dos picos para valores de potenciais mais positivos no caso do de oxidação e negativo da redução, com o aumento da velocidade de varrimento. A partir destes voltamogramas é possível determinar os parâmetros cinéticos resultantes das reacções de oxidação e redução da espécie electroactiva modelo o hexaminoruténio (III). Na Tabela 4.1 são apresentados os parâmetros extraídos dos voltamogramas da Figura 4.6.

A constante de velocidade padrão (k_0) foi estimada a partir do método de Nicholson da separação de picos anódico e catódico [138]; os valores obtidos para os cristais revestidos com filmes de Au, foram de $\sim 4,0 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. As áreas electroactivas foram calculadas a partir dos picos de corrente de redução e oxidação obtidos por voltametria cíclica, utilizando a equação de Randles-Sevcik para sistemas reversíveis [1]:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_O^{1/2} [O]_{\infty} v^{1/2} \quad (4.1)$$

onde I_p é a corrente de pico, A é a área electroactiva e D_O é o coeficiente de difusão para o hexaminoruténio (III), igual a $9,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [139].

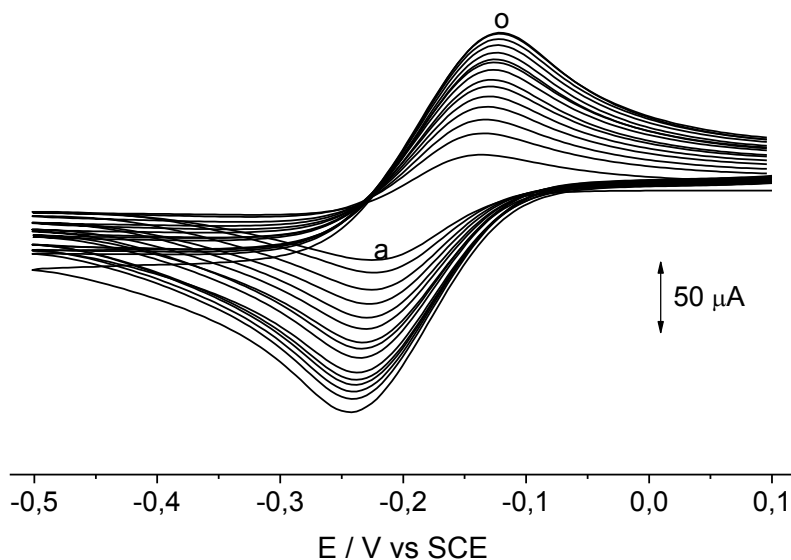


Fig. 4.6- Voltamogramas cíclicos obtidos (após subtracção da linha de base) para os eléctrodos de Au para várias velocidades de varrimento (a-o) 5 - 75 mV s^{-1} , solução $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 5 mM em KCl 0,1 M.

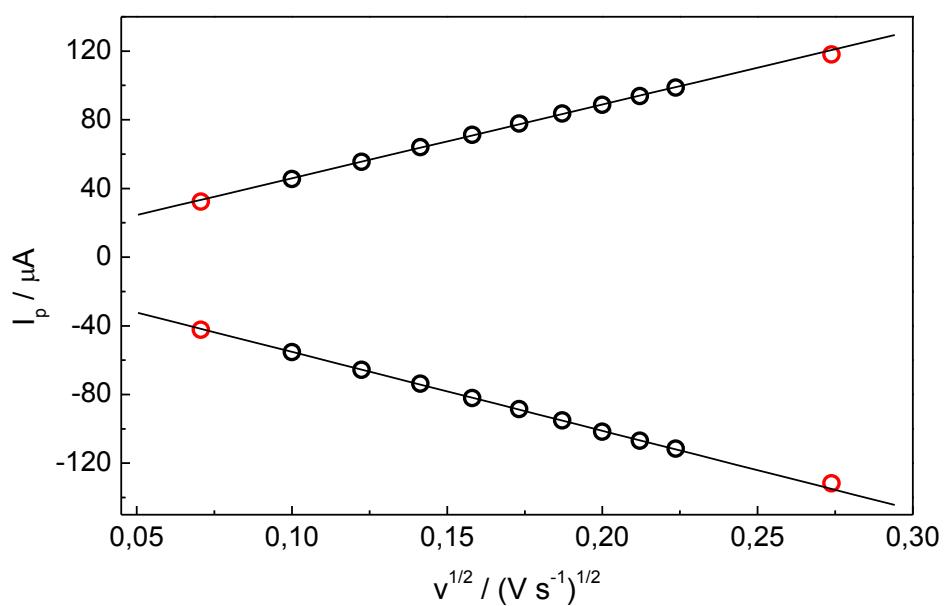


Fig. 4.7-. Intensidade de corrente de pico vs $v^{1/2}$ para os voltamogramas apresentados na Fig. 4.6.

Tabela 4.1 Parâmetros electroquímicos obtidos para várias velocidades de varrimento (a-i) 10 - 50 mV s⁻¹ do eléctrodo Au em solução [Ru(NH₃)₆]³⁺ 5 mM em KCl 0,1 M.

$v / \text{V s}^{-1}$	$ I_{pc} / I_{pa} $	$\Delta E_p / \text{V}$	$k_0 \times 10^3 / \text{cm s}^{-1}$
0,010	1,16	0,082	3,91
0,015	1,14	0,086	4,21
0,020	1,15	0,091	4,01
0,025	1,14	0,091	4,36
0,030	1,13	0,095	3,98
0,035	1,15	0,095	3,95
0,040	1,14	0,099	4,03
0,045	1,12	0,103	4,10
0,050	1,16	0,103	4,25

A Tabela 4.1 mostra as constantes de velocidade calculadas a partir do gráfico da Figura 4.7. O valor da área electroactiva determinada para eléctrodo Au depositado sobre o cristal foi de ~0,19 cm².

As experiências efectuadas nos eléctrodos revestidos com ouro na presença da espécie electroactiva hexacianoferrato (III) de potássio resultaram na obtenção de uma resposta electroquímica pobre. A Figura 4.8 apresenta os voltamogramas obtidos, nela observa-se que os voltamogramas não apresentam picos bem definidos e por esta razão não se pode determinar os parâmetros electroquímicos dos eléctrodos revestidos com ouro.

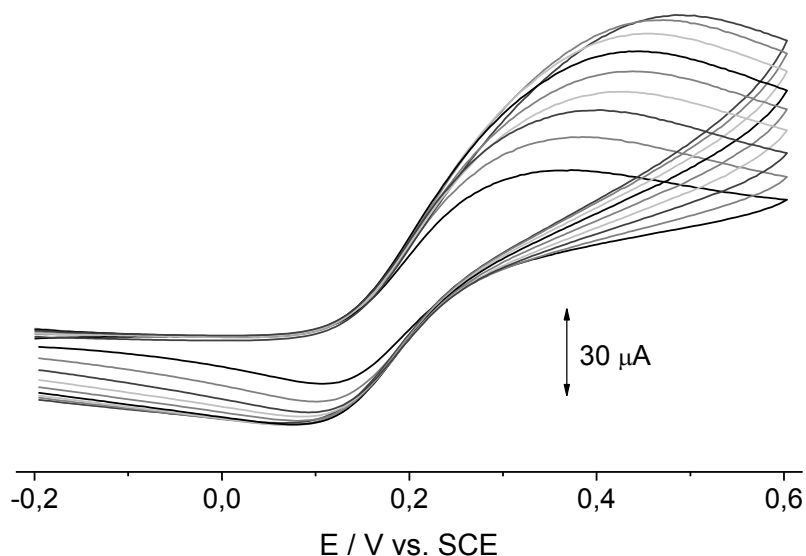


Fig. 4.8-Voltamogramas cíclicos obtidos para o eléctrodo Au (após subtracção da linha de base) para várias velocidades de varrimento (a-j) 5 - 50 mV s^{-1} ; solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 3 mM em KCl 0,1 M.

Cristais revestidos com filmes de carbono

A Figura 4.9 apresenta os voltamogramas obtidos com eléctrodo C/Au para os processos de redução de 5 mM de hexaminoruténio (III) em 0,1 M KCl, para diferentes velocidades de varrimento. Os parâmetros calculados são apresentados na Tabela 4.2 onde a constante de velocidade padrão k_0 obtida foi da ordem de $2,2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, inferior ao coeficiente determinado para os casos dos eléctrodos revestidos com ouro.

Esta observação permite concluir que a cinética dos eléctrodo de filmes C/Au ocorre de maneira mais lenta que para os eléctrodos de filmes de ouro, o que é esperado, uma vez que este comportamento cinético é característico dos eléctrodos de filmes ou mesmo carbono nas suas diversas espécies [140]. A Figura 4.10 apresenta as intensidades de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento, onde se observa a boa linearidade prevista o sistema redox em estudo.

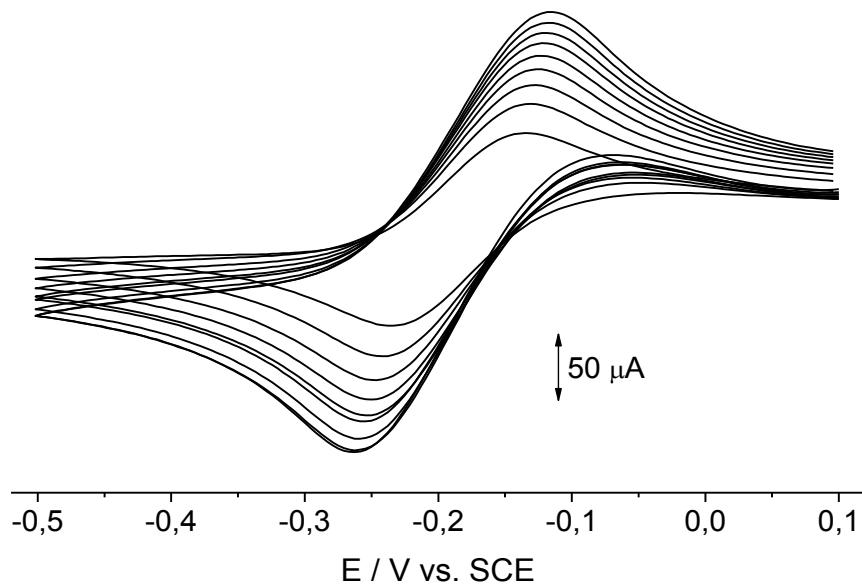


Fig. 4.9- Voltamogramas cíclicos obtidos para os electrodos C/Au (após subtracção da linha de base) para várias velocidades de varrimento (a-i) 10 - 50 mV s^{-1} ; solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 5 mM em KCl 0,1 M.

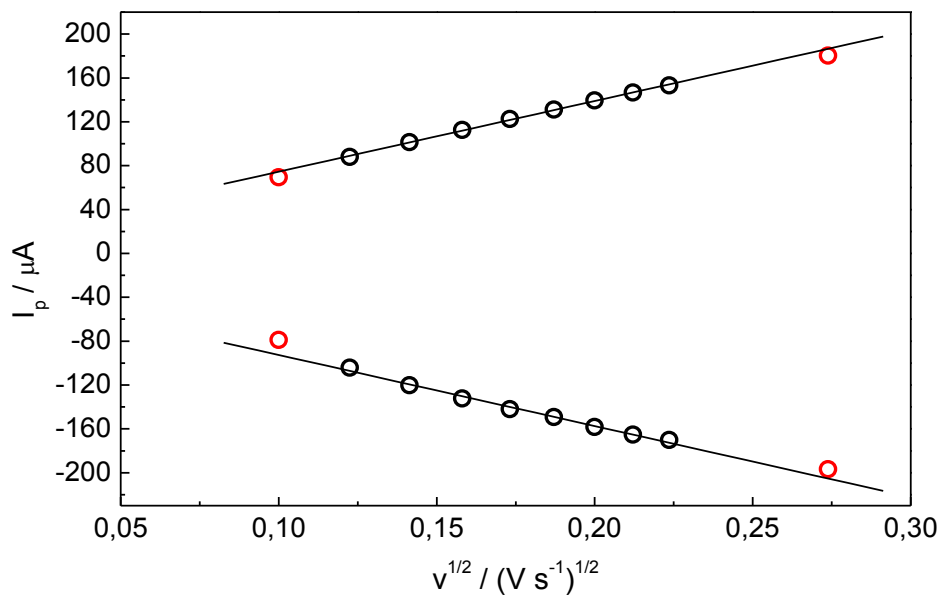


Fig. 4.10-. Intensidade de corrente de pico pela $v^{1/2}$ para os voltamogramas apresentados na Fig. 4.9.

Tabela 4.2 Apresentação dos parâmetros electroquímicos obtidos para várias velocidades de varrimento (a-i) 10 - 50 mV s⁻¹ obtidas par o cristal de quartzo revestido com filme de carbono, em solução de [Ru(NH₃)₆]³⁺ 5 mM em KCl 0.1 M.

$v / \text{V s}^{-1}$	$ I_{pc} / I_{pa} $	$\Delta E_p / \text{V}$	$k_0 \times 10^3 / \text{cm s}^{-1}$
0,010	0,88	0,095	2,04
0,015	0,84	0,103	2,21
0,020	0,84	0,107	2,36
0,025	0,85	0,111	2,54
0,030	0,86	0,119	2,08
0,035	0,88	0,123	2,12
0,040	0,88	0,127	1,87
0,045	0,89	0,131	1,91
0,050	0,90	0,131	2,02
0,075	0,92	0,153	2,20

A partir da inclinação das linhas da Figura 4.10, foi possível calcular a área electroactiva do eléctrodo de filme de carbono, C/Au, o valor obtido sendo de ~0,16 cm². Esta área electroactiva é ~57% da área geométrica do eléctrodo (0,28 cm²) e ~84% da área electroactiva calculada para o eléctrodo Au depositado sobre o cristal (~0,19 cm²).

Por outro lado, ao contrário do que foi obtido para os eléctrodos revestidos com ouro, as experiências efectuados com eléctrodos revestidos com filmes de carbono, C/Au na presença do hexacianoferrato (III) também demonstraram a reversibilidade do sistema. Os voltamogramas obtidos foram semelhantes aos obtidos para as experiências em hexaminoruténio (III) apresentando boa definição dos picos e permitindo assim o cálculo dos parâmetros cinéticos.

A voltametria cíclica em diferentes velocidades de varrimento entre os potenciais -0,2V e +0,8 V vs. SCE foi igualmente efectuada com [Fe(CN)₆]⁴⁻ 5 mM em solução de KCl 0.1M. Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 4.11. Na Figura 4.12 observa-se a linearidade do crescimento das correntes de pico em função da

raiz quadrada da velocidade de varrimento. Os valores extraídos destes são apresentados na Tabela 4.3.

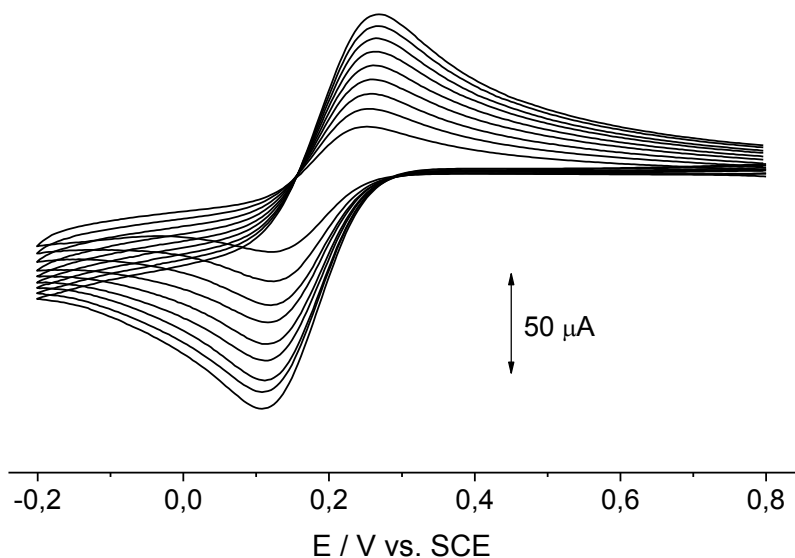


Fig.4.11- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eléctrodo C/Au (após subtracção da linha de base) para várias velocidades de varrimento (a-i) 10 - 50 mV s^{-1} obtidas para o cristal que quartzo revestido com filme de carbono, em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 5 mM em KCl 0,1 M.

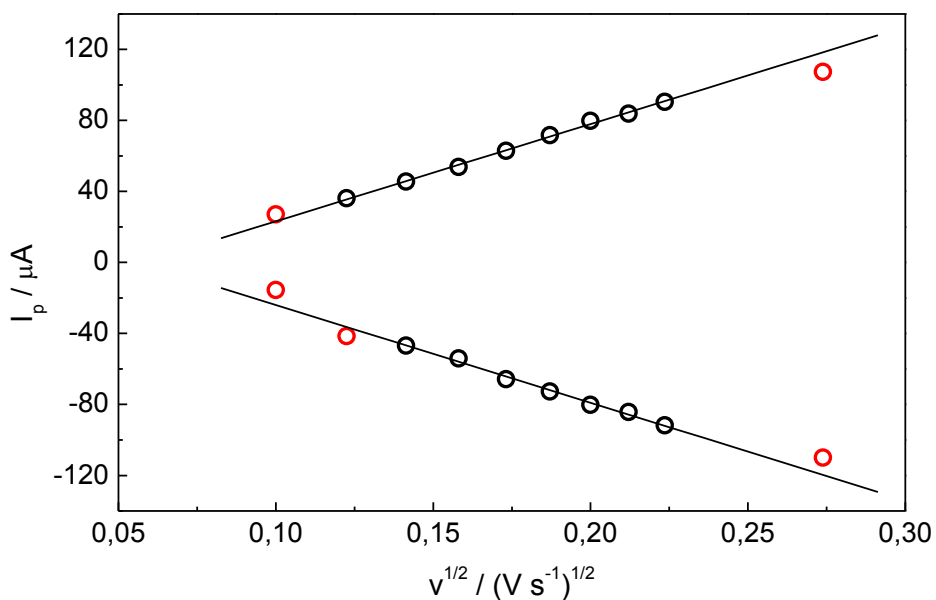


Fig. 4.12-. Intensidade de corrente de pico vs $v^{1/2}$ obtidas para os voltamogramas apresentados na Fig. 4.11.

O sistema também se apresenta próximo do ideal em relação à reversibilidade, uma vez que a razão entre as intensidades de pico é próxima de 1. No caso da espécie electroactiva hexacianoferrato (III), o coeficiente de difusão D_O foi de $6,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [139]. Através da interpretação da Figura 4.12 com Eq.(4.1), para o eléctrodo C/Au foi calculada uma área electroactiva de $0,16 \text{ cm}^2$, sendo este valor igual ao obtido nos estudos com hexaminoruténio (III).

Tabela 4.3 Parâmetros electroquímicos obtidos para várias velocidades de varrimento (a-i) 10 - 50 mV s^{-1} para o eléctrodo C/Au em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 5 mM m KCl 0,1 M.

$v / \text{V s}^{-1}$	$ I_{pc} / I_{pa} $	$\Delta E_p / \text{V}$	$k_0 \times 10^3 / \text{cm s}^{-1}$
0,010	1,74	0,112	1,24
0,015	0,87	0,116	1,25
0,020	0,97	0,120	1,41
0,025	0,99	0,120	1,57
0,030	0,96	0,128	1,34
0,035	0,99	0,136	1,34
0,040	0,99	0,136	1,43
0,045	0,99	0,140	1,51
0,050	0,98	0,144	1,54
0,075	0,98	0,148	1,81

Pode-se afirmar que a diferença nas áreas dos eléctrodos Au e C/Au está atribuída ao filme de carbono depositado por pulverização catódica, que é constituído por diversas formas de carbono, entre elas, espécies altamente ordenadas tais como grafite pirolítica, HOPG [134, 141,142], mas também por grafite e espécies pouco

condutoras, o que foi posteriormente confirmado pelas experiências de espectroscopia Raman o que explica a razão da menor área electroactiva.

4.3 Espectroscopia de impedância electroquímica

A espectroscopia de impedância electroquímica foi utilizada para estudar as características electroquímicas das interfaces electrólitos/eléctrodos revestidos com filmes de ouro e carbono.

Estes estudos consistiram em analisar a resposta de cada eléctrodo mediante diversos potenciais compreendidos entre + 0,5 a + 0,0 V vs SCE numa solução de KCl 0,1 M. Os potenciais foram determinados após os estudos de voltametria cíclica (ver Figuras 4.1 e 4.2.). Para ambos os eléctrodos (C/Au e Au) os valores foram escolhidos onde não se observava a ocorrência de processos de reduções ou oxidações com o objectivo de efectuar um estudo comparativo.

Circuitos de Randles modificados (ver Figura 4.13) foram utilizados para modelar os espectros obtidos, estes consistiam em CPE_f empregues para representar a capacidade dos filmes e R_f as suas respectivas resistências. Ambos os circuitos apresentam um segundo componente, o qual representa a resistência de transferência de carga, R_{ct} , e a capacidade da dupla camada, C_{dl} , ou CPE_{dl} no caso de eléctrodos de ouro.

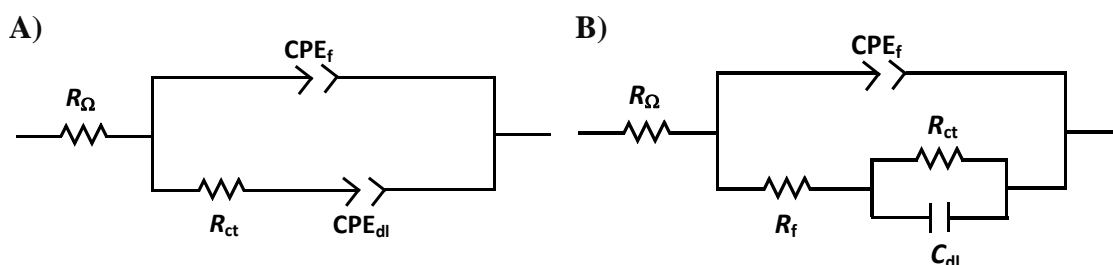


Fig. 4.13- Circuitos equivalentes utilizados para modelação os espectros de impedância obtidos para os eléctrodos (A) Au e (B) C/Au.

O modelo do circuito equivalente apresentado na Figura 4.13B é vulgarmente utilizado nos estudos de filmes de revestimentos orgânicos sobre superfícies metálicas devido às suas porosidades e heterogeneidades [143-145] e se aplica aqui pela mesma razão, uma vez que os eléctrodos revestidos por filmes de carbono podem vir a ter características eléctricas semelhantes, porém, com menor porosidade, o que justifica a necessidade de se utilizar a componente ($R_{ct}C_{dl}$).

O expoente α do CPE apresentou um valor médio de $\sim 0,80$ para ambos os eléctrodos. Na Figura 4.14 apresentam-se os espectros obtidos para os eléctrodos Au. Os valores de impedância imaginária e real são bastante altos apresentando-se na ordem de algumas centenas de $k\Omega\text{ cm}^2$. Conforme se pode notar, os espectros apresentam um perfil bastante inclinado com ângulos superiores a 45° e indicam um comportamento muito capacitivo, a magnitude da componente imaginária apresenta um aumento para o potencial $+0,40\text{V}$ (Fig. 4.14B) em relação ao de $+0,50\text{V}$ (Fig. 4.14A) porém permanece praticamente inalterada até ao último espectro, variando apenas no ângulo de inclinação que diminui até ao espectro a $0,00\text{ V vs. SCE}$ (Figura 4.14F).

Os valores de potencial em circuito aberto (OCP) obtidos foram de $+0,11\text{ V}$ e $+0,19\text{ vs SCE}$ para os eléctrodos Au e C/Au, respectivamente. A Tabela 4.4 apresenta os valores de resistência e capacidade obtidos através da modelação efectuada nos espectros obtidos para todos os potenciais aplicados. As resistências das células, R_Ω foram de ~ 47 e $\sim 49\ \Omega\text{ cm}^2$ para os eléctrodos Au e C/Au, respectivamente. Conforme se observa na Tabela 4.4, para os potenciais próximos (superiores e inferiores) aos OCP, $+0,10$ e $+0,20\text{ V vs. SCE}$, não são observados variações significativas na capacidade e nem na resistência para ambos os eléctrodos, na gama de potencial aplicada.

Os valores de capacidade dos filmes Au, C_f na Tabela 4.4 apresentam valores máximos de $6,34\ \mu\text{F cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ a $0,00\text{ V}$ e um mínimo de $4,93\ \mu\text{F cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ a $+0,40\text{ V}$. Embora os valores sejam diferentes, pode-se considerar que as variações são pouco significativas se forem considerados os potenciais aplicados, cujos valores médios obtidos foram em torno de $5,5\ \mu\text{F cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$. Isto indica que independentemente do potencial aplicado neste intervalo, os filmes de ouro apresentam praticamente as mesmas características eléctricas.

Tabela 4.4- Valores de resistência e capacidade obtidos pela model circuito equivalente após a modelação dos espectros apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15 para os eléctrodos Au e C/Au.

E / V vs. SCE	$C_f /$ $\mu F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$		$R_f /$ $k\Omega \text{ cm}^2$	$CPE_{dl} /$ $\mu F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	$C_{dl} /$ $\mu F \text{ cm}^{-2}$		$R_{ct} /$ $k\Omega \text{ cm}^2$
	Au	C/Au	C/Au	Au	C/Au	Au	C/Au
0,50	5,03	206	0,03	6,74	2,19	.32	34,9
0,40	4,93	214	0,16	3,61	1,02	.01	75,6
0,30	5,41	196	0,03	3,10	2,24	.64	12,2
0,20	5,55	176	0,04	3,63	1,70	.83	16,0
0,10	5,81	174	0,03	4,03	1,70	.08	16,4
0,00	6,34	158	0,04	4,10	1,47	.23	23,0

Os valores de resistência à transferência de carga, R_{ct} , também apresentados na Tabela 4.4, aumentam de 2,32 $k\Omega \text{ cm}^2$ a 0,50 V para 5,64 $k\Omega \text{ cm}^2$ a 0,30 V vs. SCE e diminuem novamente a 0,00 V para 3,23 $k\Omega \text{ cm}^2$.

As variações observadas nos valores da R_{ct} , para esta gama de potencial podem ser compreendidas tendo-se em conta os possíveis processos de rearranjo das duplas camadas dos eléctrodos mediante a aplicação destes potenciais. Desta forma varia-se a mobilidade electrónica nesta região.

A Figura 4.15 apresenta os espectros de EIS obtidos para os eléctrodos revestidos com filmes de carbono, C/Au. Por sua vez, os eléctrodos revestidos com filmes de carbono apresentaram menores valores de impedância e a magnitude dos valores imaginários e reais são cerca de 10 vezes inferiores que os obtidos para os filmes de Au.

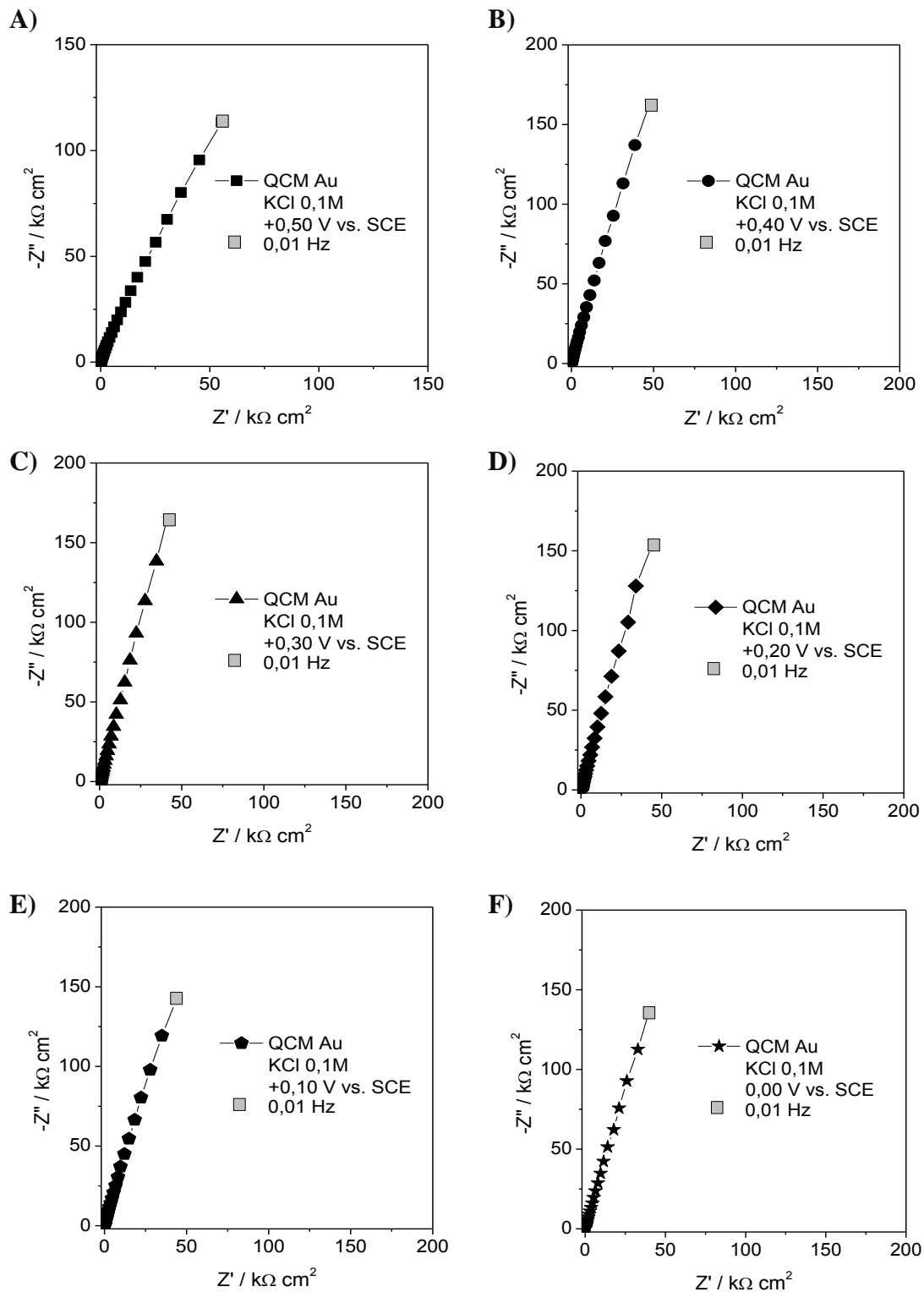


Fig. 4.14- Espectros de impedância obtidos para o eléctrodo de Au em solução de KCl 0,1 M para os potenciais: A) +0,50, B) +0,40, C) +0,30, D) +0,20, E) +0,10 e F) 0,0 V vs. SCE.

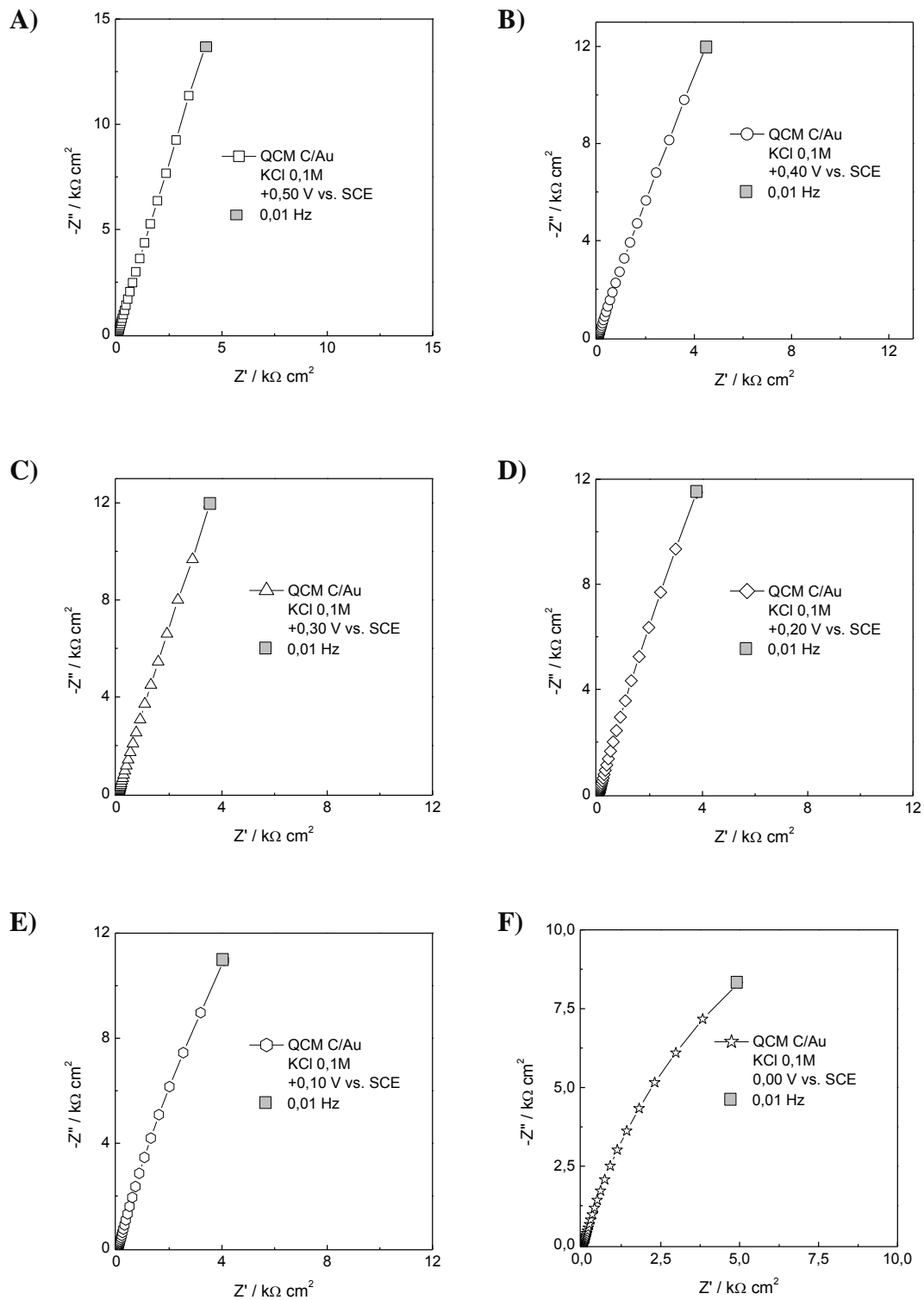


Fig. 4.15- Espectros de impedância obtidos para o eléctrodo de C/Au em soluções de KCl 0,1 M para diferentes potenciais, sendo: A) a +0,50, B) +0,40, C) +0,30, D) +0,20, E) +0,10, e F) 0,0 V vs. SCE.

Conforme pode ser observado na Tabela 4.4 os valores de C_f , obtidos para os eléctrodos C/Au apresentam valores da ordem de 40 vezes superiores aos do eléctrodo ouro puro, com um máximo de $214 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ a $+0,40 \text{ V}$ e um mínimo de $158 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ em $0,00 \text{ V}$.

Os eléctrodos C/Au apresentaram o perfil de dependência da capacidade da dupla camada em relação ao potencial aplicado tais como os eléctrodos de Au, porém, apresentando capacidade da dupla camada três vezes inferior ao obtido para os eléctrodos Au. Por sua vez, as R_{ct} apresentaram maiores valores, com máximos de $75,6 \Omega \text{ cm}^2$ a $+0,40 \text{ V}$ e mínimo de $12,2 \Omega \text{ cm}^2$ a $+0,30 \text{ V vs. SCE}$.

Ainda que haja influência do substrato metálico na base dos filmes de C/Au e que os filmes de carbono sejam compostos por diferentes espécies de carbono tais como HPOG, grafite, DLC entre outros, o que interfere nos seus parâmetros electroquímicos, os eléctrodos revestidos com filmes de carbono apresentaram boas características electroquímicas.

A diminuição da condutividade eléctrica dos eléctrodos C/Au em relação aos eléctrodos Au é atribuída às dificuldades na transferência de electrões nas interfaces ouro/carbono e carbono/electrólito. Outros parâmetros como a composição e a estrutura dos filmes de carbono também exercem influência sobre a resposta electroquímica dos filmes.

Neste caso o factor rugosidade exerce uma contribuição significativa nos valores de capacidade e resistência dos eléctrodos C/Au, uma vez que estas grandezas físicas são dependentes das áreas efectivas dos eléctrodos. As diferenças na rugosidade dos filmes foram comprovadas no estudo de superfície efectuado por microscopia de força atómica que será descrito a seguir.

4.4 Caracterização da superfície por microscopia de força atómica

A microscopia de força atómica (AFM) foi utilizada para examinar as superfícies dos eléctrodos Au e C/Au com o objectivo de avaliar as suas características morfológicas e estruturais. O instrumento AFM foi utilizado em modo de contacto e as amostras foram examinada após os estudos electroquímicos.

A Figura 4.16 apresenta as imagens em 2D e 3D da superfície do eléctrodo de ouro respectivamente. Na Figura 4.16A pode-se observar que o filme de ouro apresenta uma “quase” uniformidade no que se refere à distribuição de nanoestruturas por toda a superfície e apresenta formações e estruturas com ~90 nm de diâmetro.

Na Figura 4.16B apresenta-se a mesma superfície numa imagem 3D, onde se pode analisar melhor as formações e nanoestruturas. Com se observa, as estruturas apresentam alturas máximas de ~12,83 nm, com 100 nm de diâmetro.

A rugosidade média (R_a), definida como a média aritmética dos valores do desvio absoluto médio das imperfeições de uma superfície em relação ao comprimento da amostragem [106-109], foi calculada para estes filmes tendo como amostra uma área geométrica de $9 \mu\text{m}^2$. Os filmes de ouro apresentaram R_a de ~1,1 nm.

Por sua vez, nos eléctrodos revestidos com filmes de carbono apresentados na Figuras 4.17, observam-se estruturas diferentes. A morfologia das superfícies dos eléctrodos C/Au é formada por estruturas de dimensões diferentes, algumas com diâmetros superiores a 250 nm e outras com diâmetros entre 100 e 200 nm, dispersas heterogeneamente pela superfície. Os eléctrodos apresentam cavidades (buracos) nas superfícies que podem ser vistos na imagem em 2D apresentada na Figura 4.17A.

As diferenças estruturais dos filmes C/Au ocorrem principalmente devido à formação de espécies diferentes de carbono, que se formam mediante as condições especiais do interior da câmara de pulverização catódica [26].

Comparando os resultados da Figura 4.17B com os da Figura 4.16B, fica evidente a heterogeneidade morfológica desta superfície. As cavidades claramente perceptíveis são maiores, por sua vez, as estruturas mais altas são em média 2,3 vezes superior às do filme A, sendo que algumas dessas estruturas apresentam altura máxima de 50 nm.

A rugosidade média calculada para o eléctrodo C/Au é superior em altura, R_a ~3,8 nm para uma área de $9 \mu\text{m}^2$, ou seja, três vezes maior à obtida para o eléctrodo de Au.

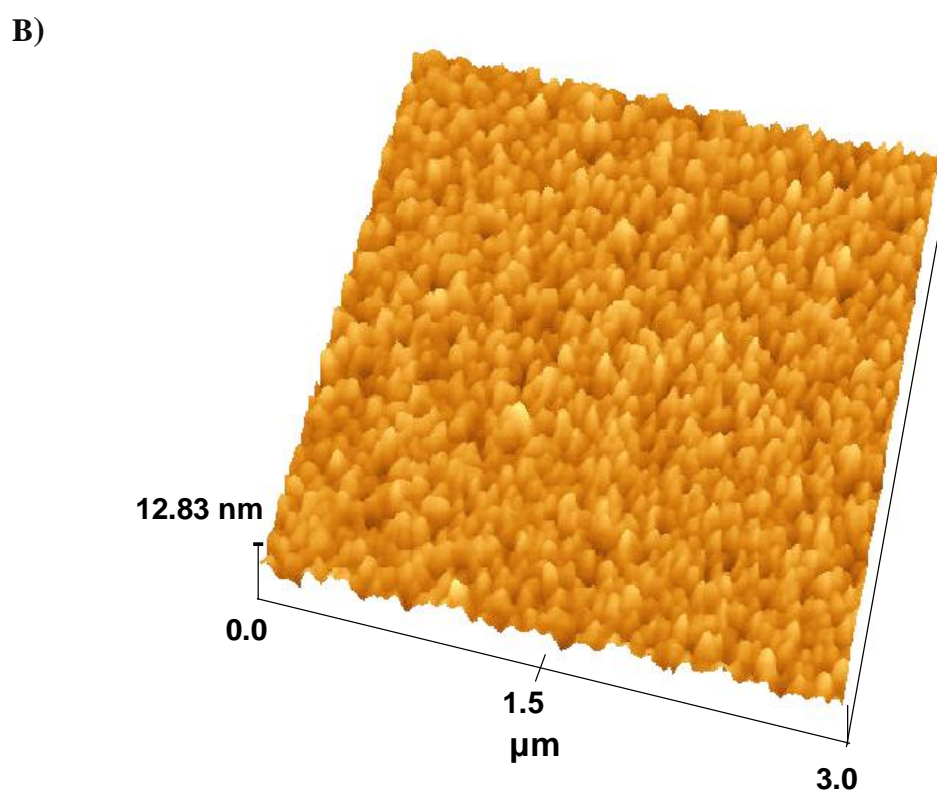
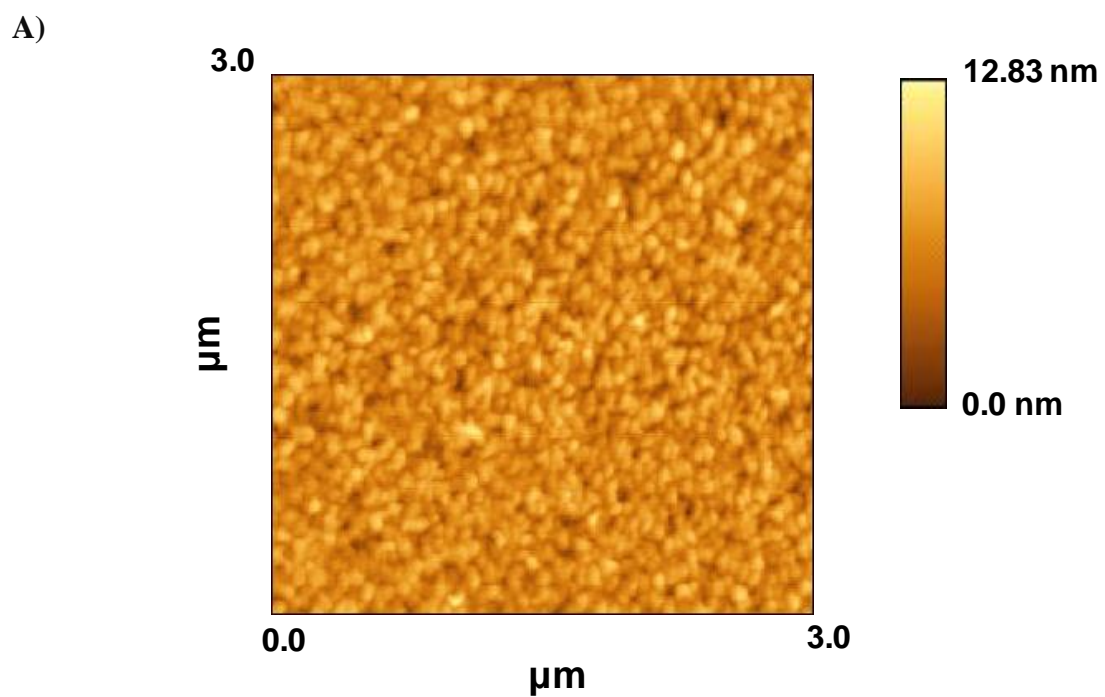
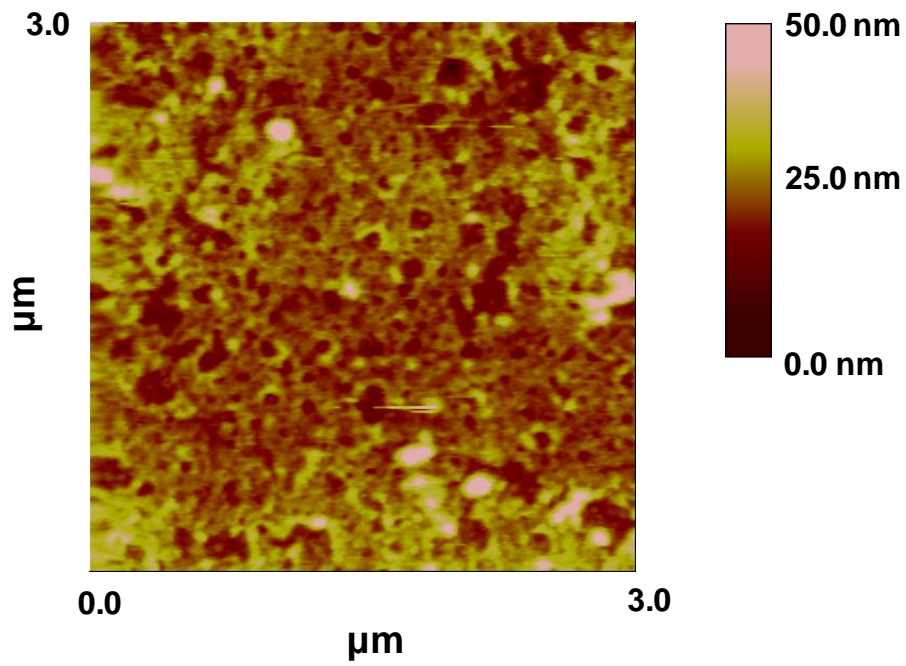


Fig.4.16- Imagens topográficas de AFM da superfície de um eléctrodo Au onde em A) representação em 2D da superfície e B) a respectiva representação em 3D.

A)



B)

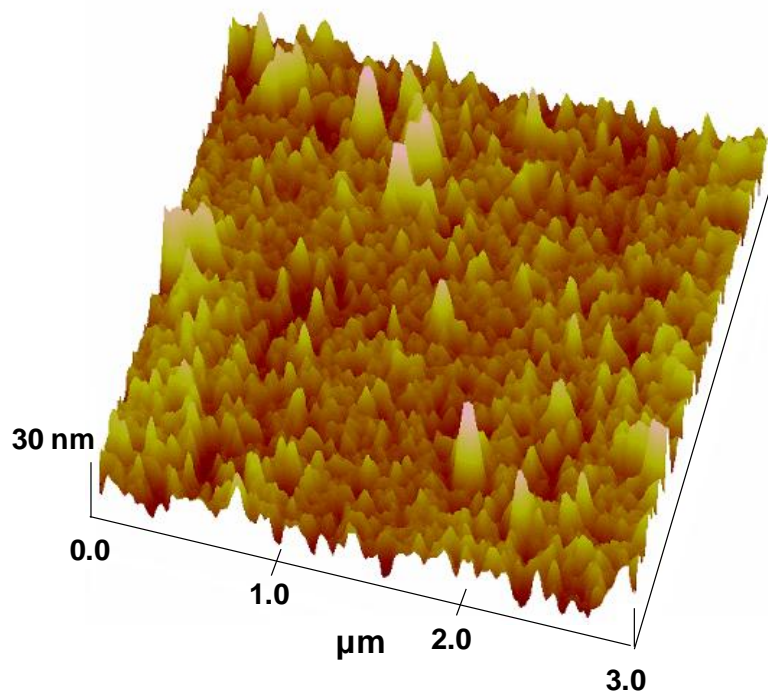


Fig.4.17- Imagens topográficas de AFM da superfície de um eléctrodo C/Au onde em A) representação em 2D da superfície e B) a respectiva representação em 3D.

Os resultados obtidos para os eléctrodos C/Au estão de acordo com estudos recentes efectuados em eléctrodos feitos a partir de resistências eléctricas recobertas com filmes de carbono construídos pelo processo de pirólise de metano [26]. Neste trabalho comprovou-se que os filmes de carbono sobre os substratos de cerâmica são compostos por diferentes tipos de carbono, apresentando estruturas semelhantes e cuja composição é, na sua maioria, constituída por carbono na forma de grafite.

Tal como para as resistências recobertas com filmes de carbono, os eléctrodos de C/Au de maiores resistências eléctricas apresentaram maior rugosidade, bem como perfis electroquímicos menos bem definidos. Estes resultados indicam que a composição e a estrutura dos filmes exercem um papel importante no desempenho electroquímico dos eléctrodos. Os filmes apresentavam estruturas parcialmente constituídas de espécies de carbono pouco condutoras apresentando assim menor condutividade.

4.5. Microscopia Raman confocal

A espectroscopia Raman confocal foi igualmente utilizada como técnica para caracterizar os filmes de carbono sobre cristais de quartzo. Os estudos tiveram como objectivo determinar as espécies de carbono existentes nos filmes.

A determinação das espécies de carbono é importante pois pode explicar a condutividade dos filmes depositados. Na Figura 4.18, é mostrada a imagem da superfície de um eléctrodo C/Au relativamente lisa e que apresenta cor mais clara. Também são visíveis as formações de algumas microestruturas dispersas heterogeneamente pela superfície.

Para determinar os tipos de espécies presentes foram efectuadas experiências numa amostra de carbono grafite amorfo puro, que foi usado como comparação. Também foi efectuado um estudo sobre a amostra de C/Au onde foram escolhidas duas regiões distintas, a saber: (I) a superfície da microestrutura e (II) uma secção plana do filme.

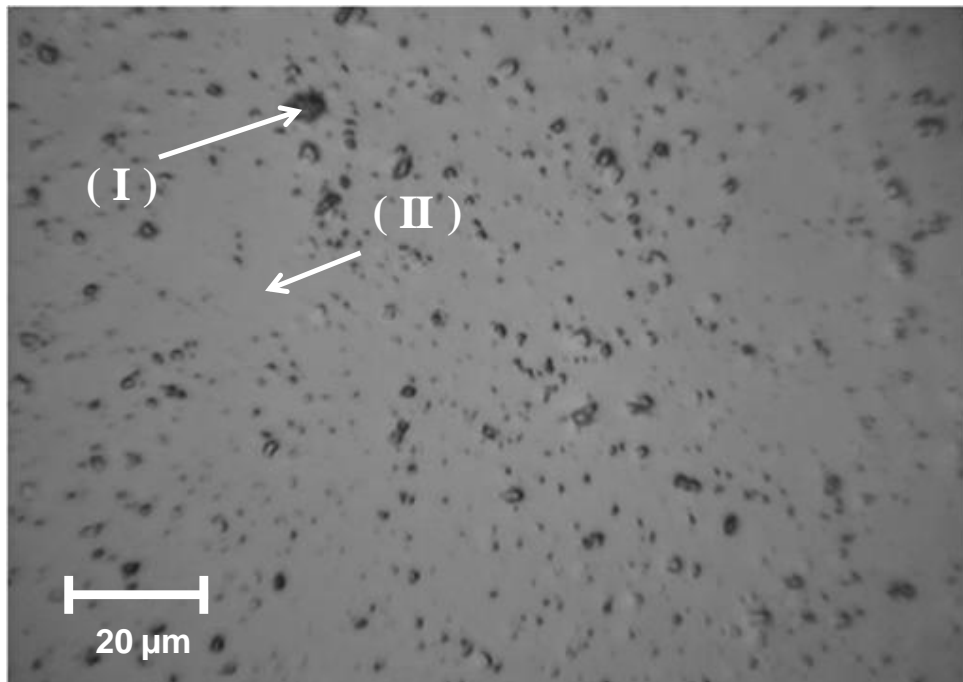


Fig.4.18- Imagem captada pelo microscópio de espectroscopia Raman da superfície de uma amostra C/Au mostrando: (I) uma microestrutura e (II) A uma superfície lisa do filme; os espectros correspondentes são apresentados na Figura 4.19.

Os espectros resultantes desta análise são apresentados na Figura 4.19 e demonstram a existência de duas bandas Raman bem definidas. Para estas amostras foi obtida uma banda de menor intensidade, D a $\sim 345 \text{ cm}^{-1}$ e outra de maior intensidade, G a $\sim 1594 \text{ cm}^{-1}$, ambas presentes em todas as amostras, como apresenta a Figura 4.18.

Os filmes de carbono são geralmente ordenados por ligações de curto alcance de hibridizações sp^3 e sp^2 , sendo que o diamante apresenta hibridização sp^3 . Um único modo Raman a 1332 cm^{-1} e uma outra a 1575 cm^{-1} , designada pela banda G, reflecte o modo de vibração de uma espécie de grafite perfeita [141, 145].

Já a grafite multi-cristalina apresenta uma banda adicional em 1355 cm^{-1} designada por banda D e ocorre devido ao elevado grau de desordem da sua estrutura [146,147]. Os resultados obtidos demonstram a presença das espécies grafite amorfa e o carbono diamante.

Estes resultados estão de acordo com as observações feitas nos estudos de EIS e AFM, onde os eléctrodos com maiores rugosidades apresentavam maiores resistências à transferência de carga devido à presença de espécies não condutoras.

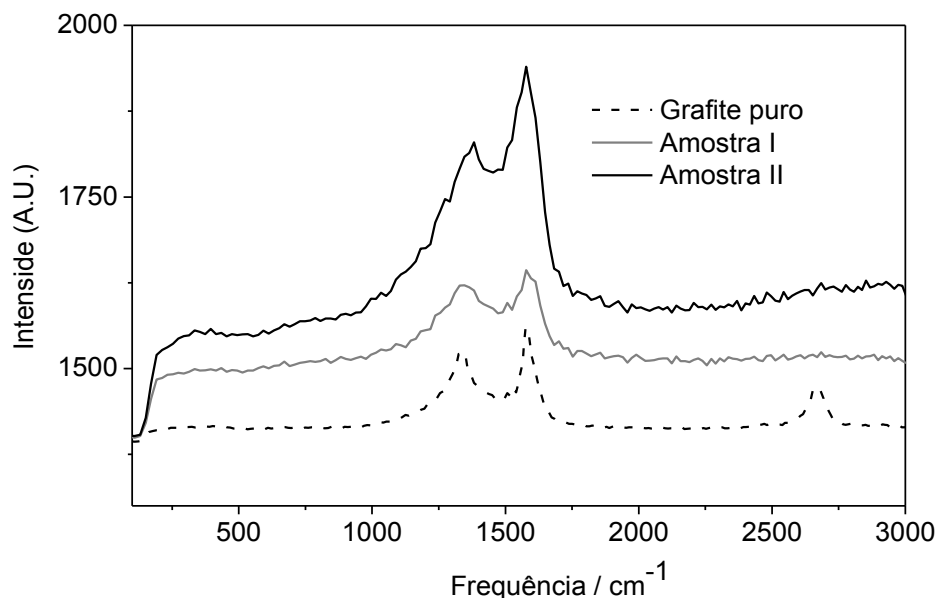


Fig.4.19- Espectros Raman confocal para o C/Au: I) de uma microestrutura na superfície do eléctrodo e (II) de uma secção plana da superfície lisa do filme.

Provavelmente estas espécies formaram-se ao longo do processo de crescimento dos filmes sobre estas estruturas. Este filmes apresentam formas bem orientadas de carbono tal como o diamante que crescem após um processo de orientação das estruturas devido às condições internas da câmara de deposição. Sobre as superfícies planas das amostras, formam-se estruturas predominantemente de carbono grafite amorfo, razão pela qual o espectro apresenta um maior pico de intensidade na banda G.

4.6 Conclusões

Foi desenvolvido um eléctrodo de carbono grafite sobre cristais de quartzo revestidos com filmes metálicos para aplicações em microbalança de cristal de quartzo electroquímica.

O novo eléctrodo modificado apresentou boa estabilidade e operacionalidade electroquímica, o que o indica para aplicações em estudos de QCM com técnicas

electroquímicas como substitutos dos tradicionais eléctrodos metálicos usualmente empregues em microbalanças de cristal de quartzo.

As técnicas aplicadas nos estudos comprovam a versatilidade e qualidade do material desenvolvido. Os estudos demonstraram que o eléctrodo possui uma maior janela de potencial, bem como, boa electroactividade comparado com os de filme de ouro.

Os estudos, de caracterizações de superfície e de determinação das espécies presentes, demonstraram a influência das nanoestruturas de carbono nas propriedades eléctricas dos filmes.

CAPÍTULO 5

FILMES ULTRAFINOS LBL

Neste capítulo serão apresentados os estudos de caracterização dos eléctrodos de filmes automontados de multicamadas moleculares produzidos pela técnica LBL. Será abordado a caracterização electroquímica e o processo de construção dos filmes através das técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância electroquímica. Também serão apresentados os estudos de microbalança de cristais de quartzo efectuados durante o processo de construção dos filmes. Finalmente, serão apresentados os estudos de análises de superfície por microscopia de força atómica.

5.1 Introdução

Recentemente, muitos investigadores têm dedicado especial atenção ao desenvolvimento de novas técnicas e métodos de construção de filmes ultrafinos biocompatíveis. Neste campo, a técnica de construção LBL merece destaque pelo facto de permitir o controlo preciso da formação das camadas, bem como das suas espessuras durante o processo de construção dos filmes [148-150]. A técnica permite ainda a construção de filmes multicamadas e pode desempenhar um papel importante na electroquímica, como em estudos de proteínas redox incorporados aos filmes [151-153]. Desta forma, o mecanismo de transferência directa de electrões entre as proteínas e os eléctrodos podem ser estudados contribuindo assim para a elucidação dos mecanismos de transferência electrónica em sistemas biológicos em tempo real [154].

No entanto, apesar de a técnica vir a ser muito aplicada recentemente, há ainda um vasto campo a ser explorado e compreendido. Montagens de filmes contendo biomoléculas como as proteínas, exige uma boa compreensão do mecanismo de interacção entre estas e os respectivos polianiões [150,151]. Também é de igual importância o entendimento sobre a imobilização eficaz das enzimas e proteínas sobre

substratos sólidos, pois deve-se levar em consideração a não alteração das suas conformações originais, bem como a perda das suas actividades biológicas [155].

O ácido hialurônico, HA é amplamente utilizado na montagem de filmes LBL, pelo facto de ser um receptor de proteínas, e cujas interacções específicas com proteínas o tornam indicado [156]. Alguns trabalhos recentes apresentam estudos de filmes feitos com este composto em conjunto com poli (alilamina), (PAA) [157] e quitosana [158]. Como alternativa a estes materiais, o desenvolvimento de filmes ultrafinos construídos com HA como suporte para a molécula mioglobina, Mb, é de interesse devido à possibilidade de estudar os processos redox destas proteínas [158-160]. Porém, há a necessidade de se explorar o mecanismo de crescimento dos filmes pois segundo alguns autores em determinadas condições obedecem a um perfil linear entre espessura e o número (n) das camadas formadas e outros ainda relatam crescimentos exponenciais [161-169].

Há estudos que demonstram que os polianiões livres no espaço entre as camadas podem difundir-se do interior para exterior do filme nas etapas de adsorção subsequentes. Com isto, estas espécies combinam-se com outras de cargas opostas presentes na nova superfície que se encontra em formação e desta forma, ligam-se a ela aumentando a quantidade de filme em relação à camada anterior. [148]. Portanto, para otimizar o processo de construção de filmes LBL de {HA/Mb} é necessário um estudo do processo de formação do filme.

Em dois trabalhos publicados recentemente optimizou-se a técnica de construção dos filmes [148, 170]. Foram efectuados estudos dos eléctrodos modificados por filmes LBL de {HA/Mb}_n pelas técnicas de QCM e por voltametria (EQCM) durante o processo de formação dos filmes. Estudou-se a estabilidade operacional dos eléctrodos mediante tempo de operação e condições de pH.

Também foi efectuado um estudo de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) cujo objectivo foi o de avaliar as propriedades electroquímicas dos eléctrodos modificados com estes filmes. Com isto pode-se estudar a contribuição de cada camada no processo de transferência de electrões. A microscopia de força atómica

foi empregue para examinar a superfície dos eléctrodos modificados mediante as suas estruturas e morfologia.

5.2 Construção dos filmes

O processo de construção dos filmes LBL foi monitorizado *in-situ* pela microbalança de cristal de quartzo. O cristal de quartzo revestido com ouro foi imerso durante 24 h em solução MPS e após este período foi removido, lavado e seco conforme procedimento descrito no Capítulo 3. Após o processo de limpeza e montagem do cristal revestido com MPS (Au-MPS(-)) foi montado na microbalança, e posto a operar registando sua frequência de oscilação no ar.

Após a estabilização da frequência ao valor nominal de $f_0 = 6008203$ Hz, ± 1 Hz, adicionou-se a solução PDDA. A frequência de oscilação diminuiu para um valor inferior devido ao aumento da densidade de líquido e de massa na superfície do eléctrodo. A queda de frequência registada foi de 1,47 kHz, conforme pode ser observado na Figura 5.1.

Com o objectivo de simplificar a interpretação do estudo gravimétrico, a frequência obtida após a estabilização do sistema Au-MPS(-)/(PDDA)(+) foi tomado como valor de referência. Assim pode-se melhor acompanhar as variações de frequências correspondentes à deposição de cada monocamada. Os valores de variação de frequência correspondentes aos precursores (MPS e PDDA) podem ser negligenciados no sistema uma vez que estes compostos servem apenas para a fixação dos filmes sobre os eléctrodos. Após cada etapa de adsorção, o cristal foi lavado com água e seco num jacto de fluxo constante de N_2 . Os períodos de oscilação no ar, que correspondem aos processos de secagem podem ser observados através dos picos de frequência mais próximos de 0,0 Hz, e que surgem periodicamente nos intervalos de deposição de cada camada.

Observa-se na Figura 5.1, que as três primeiras camadas, nomeadamente PDDA(+)/HA(-)/Mb(+), provocam variações bruscas e oscilações nas frequências, o que indica que a deposição destes filmes ocorre de uma forma não uniforme. Isto acontece porque a deposição das primeiras camadas é altamente influenciadas pela

formação de microestruturas (ilhas), que não são homogeneamente distribuídas na superfície do cristal [165, 171].

A microbalança utilizada neste estudo não registra o coeficiente de dissipação e portanto modificações viscoelásticas que porventura ocorressem nos filmes não foram registados. Efeitos viscoelásticos foram observados apenas para as duas primeiras bicamadas, onde notam-se grandes variações de frequência. Após a formação destas duas primeiras bicamadas as variações foram menores conforme apresenta a Tabela 5.1.

Para investigar estes efeitos a QCM foi ligada a um osciloscópio e desta forma observadas variações positivas na amplitude do sinal. Este aumento de amplitude é directamente associado ao coeficiente R' , o parâmetro definido como a medida eléctrica de dissipação mecânica devido à perda ou ganho de energia do sistema a cada oscilação e que pode indicar mudanças viscoelásticas dos filmes bem como as mudanças superficiais resultantes da variação de rugosidade ou reestruturação dos filmes [3, 61].

As experiências sequenciais demonstraram que a dissipação (variação de amplitude) tende a estabilizar-se num patamar após a formação das duas primeiras bicamadas, mantendo-se constante a partir daí. Por esta razão desconsiderou-se a possibilidade de haver mudanças na viscosidade dos filmes e passou-se a considerar o factor mudança de rugosidade e reestruturação das camadas como os factores responsáveis pelas variações de amplitude, saltos de frequência e dissipação.

Assim, presumiu-se que os efeitos de dissipação são resultantes de variações do atrito na interface eléctrodo/líquido. Estas considerações foram posteriormente comprovadas pela análise de superfície por microscopia de força atómica. As variações de frequências para as três primeiras camadas PDDA(+)/HA(-)/Mb(+) são apresentadas em ampliação na Figura 5.2.

A Figura 5.3 apresenta os resultados compilados das variações de frequência para as bicamadas adsorvidas obtidas para dez amostras. Como se pode observar, cada etapa de deposição apresenta variações de frequências diferentes para os pares de filmes (HA/Mb). Isto indica que as adsorções das camadas são ligeiramente diferentes de bicamada para bicamada, o que resulta em diferenças entre massas e espessuras de filmes.

Tabela 5.1. Valores de variações de frequência e massa correspondentes às deposições de cada mono e bicamada durante o processo de construção dos filmes Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆ o factor de conversão para o cristal KVG 6 MHz é de 3,45 ng/Hz.

Número de bicamadas	$\Delta(\text{HA/Mb})$ $\Delta f/\text{Hz}$	$\{\text{HA/Mb}\}_n$ $\Delta f/\text{Hz}$	$\Delta(\text{HA/Mb})$ $\Delta m/\mu\text{g cm}^{-2}$	$\{\text{HA/Mb}\}_n$ $\Delta m/\mu\text{g cm}^{-2}$
1	159 / 110	269	1,96 / 1,35	3,31
2	58 / 72	130	0,71 / 0,89	1,60
3	130 / 155	385	1,60 / 3,15	4,75
4	48 / 237	285	0,60 / 2,91	3,51
5	31 / 141	172	0,38 / 1,74	2,12
6	32 / 199	231	0,40 / 2,45	2,85
Total		1470		18,21

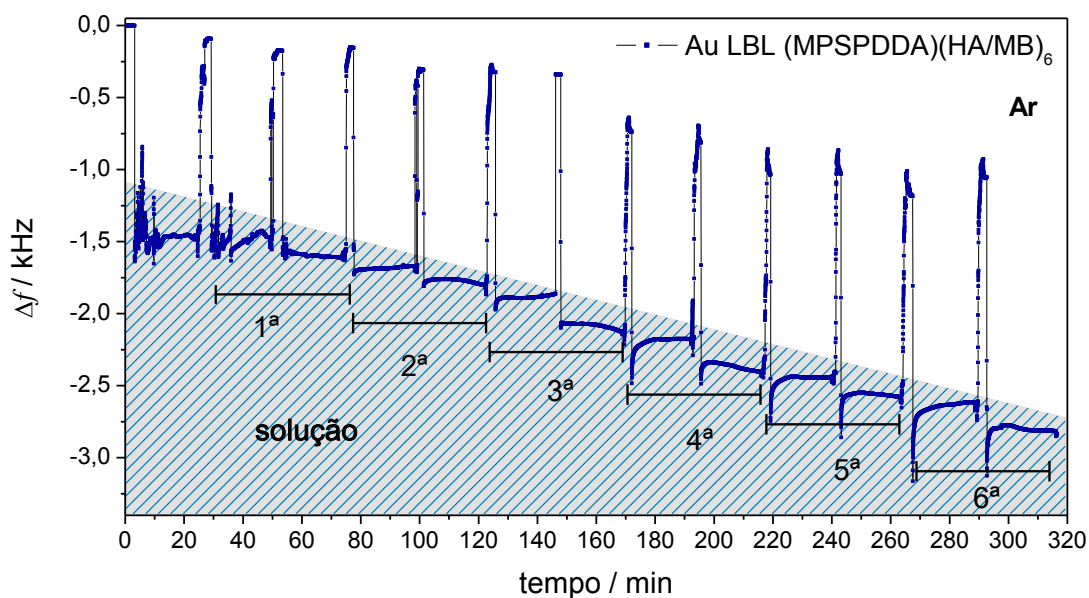


Fig. 5.1- Variação de frequência em função do tempo registada durante a deposição dos filmes de PDDA(+) e das bicamadas de HA(-) e Mb(+) depositadas alternadamente.

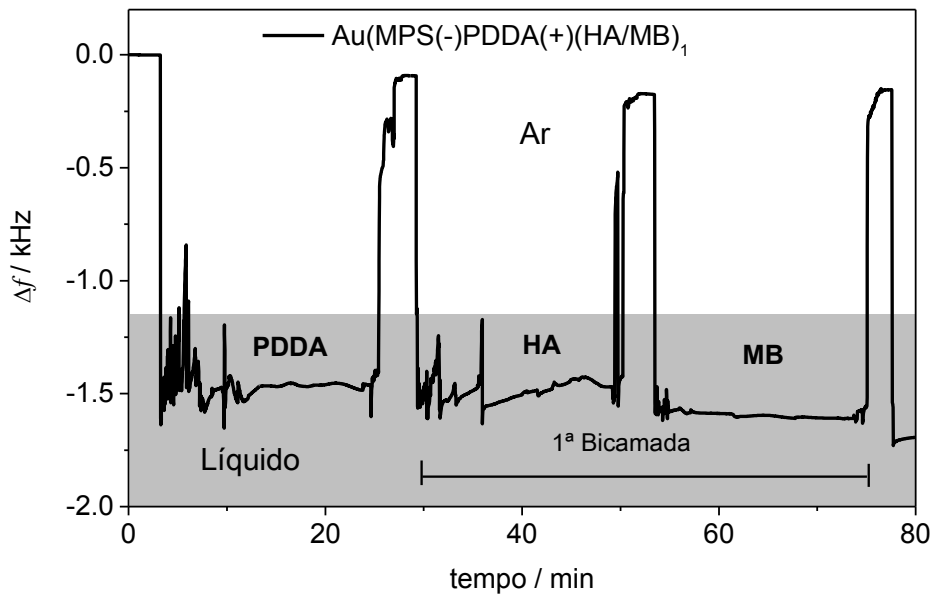


Fig. 5.2.- Variação de frequência em função do tempo registada durante a deposição das três primeiras camadas de PDDA(+), HA(-) e Mb(+).

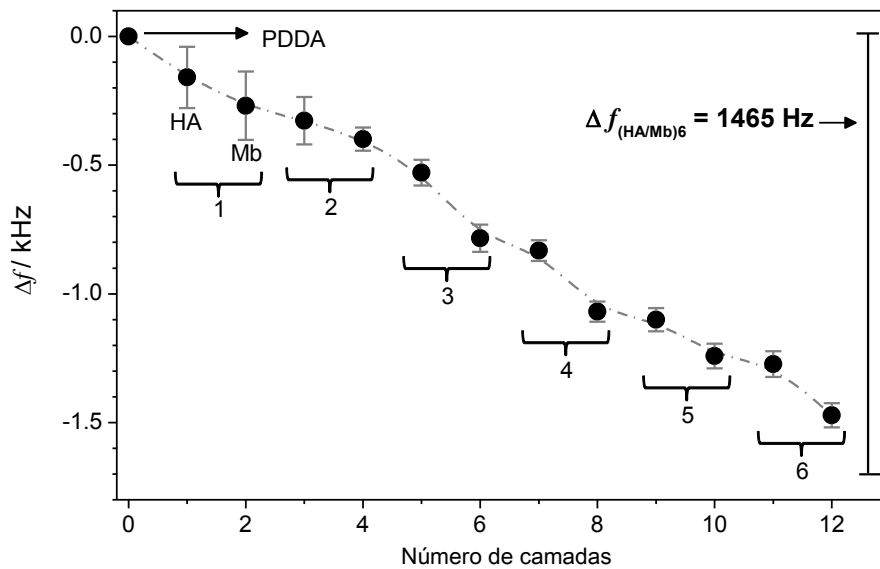


Fig. 5.3- Média da variação de frequência em função do tempo, durante a deposição dos filmes de PDDA(+), HA(-) e Mb(+), para 10 amostras.

A variação total de frequência para a deposição de seis bicamadas de (HA/Mb) é de 1,47 kHz, o que corresponde a um filme de multicamadas de aproximadamente 18,2 $\mu\text{g cm}^{-2}$, com uma média de 3,04 $\mu\text{g cm}^{-2}$ por bicamada de (HA/Mb). A alteração correspondente aos valores de massa e frequência é apresentada na Tabela 5.1, e como se pode observar na Figura 5.3, a deposição das três primeiras monocamadas não obedece um padrão perfeitamente linear. Porém, após a formação das 3 primeiras bicamadas as adsorções começam a ocorrer seguindo um padrão quase linear, que resulta da diminuição da rugosidade da superfície, ainda que diferente do descrito em trabalhos de outros autores [161-166].

5.3 Voltametria cíclica

Quando se trata do desenvolvimento de filmes LBL que envolvam proteínas, deve-se levar em consideração que a interação entre o eléctrodo e a proteína deve ser apenas suficiente para a sua imobilização, para não afectar a sua estrutura e funcionalidade [148, 153, 155, 171].

Deve-se também levar em consideração a possibilidade de que grupos funcionais se desacoplem da proteína tal como o heme que segundo alguns estudos em filmes LBL contendo mioglobina se desprenderia da molécula difundindo-se pelo filme [62-64]. O estudo de voltametria cíclica foi realizado tendo em conta a possibilidade de libertação do heme e a resposta directa da mioglobina [65]. Os resultados são apresentados na Figura 5.4, e demonstram que a resposta electroquímica do eléctrodo de filmes de multicamadas difere da esperada para a mioglobina [64].

Os resultados indicam a libertação do heme das camadas (HA/Mb) uma vez que o potencial formal da Mb, E_0 é relatado como sendo de $\sim -0,34$ V vs SCE em tampão fosfacto pH 7,0 [148, 171, 173] e no caso deste estudo, observou-se um pico de oxidação irreversível a $\sim 0,3$ V vs SCE, o que provavelmente corresponde à oxidação do heme livre, e que está de acordo com outros estudos [64].

Outro indicativo de que a resposta electroquímica é dada pelo heme é facto de que o pico de oxidação não aumenta de intensidade a cada etapa de deposição, como

seria esperado [148, 170, 172]. Ao contrário, ele diminui ligeiramente com cada ciclo, confirmando a observação de que espécies heme podem se desprender dos filmes e difundir-se pelo meio. Deve-se considerar que, para ocorrer a transferência de electrões entre o eléctrodo e o grupo redox da proteína, a distância entre eles não deve ser superior a 1,4 nm, considerada distância máxima entre duas proteínas redox em sistemas biológicos, que podem transferir electrões [160].

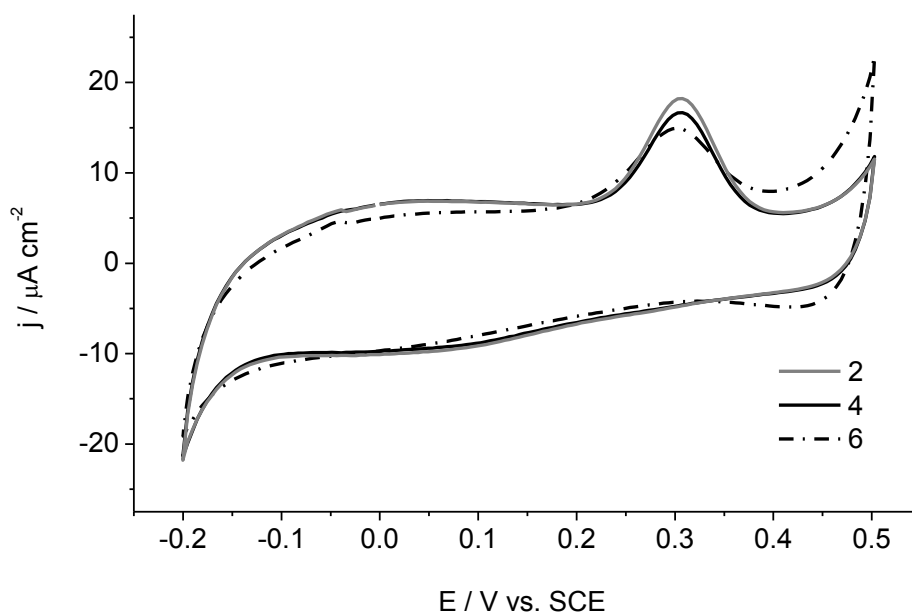


Fig. 5.4- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eléctrodo Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}_n para n= 2, 4 e 6 bicamadas em solução de NaAcBS, 0,05 M pH 5,0 à 50 mV s⁻¹.

O pico observado pertence à oxidação das espécies heme, livres e adsorvidas, provavelmente imobilizadas na superfície durante a formação das primeiras duas bicamadas. A Figura 5.5 apresenta os resultados obtidos para um eléctrodo Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆ que 30 minutos após a sua produção foi submetido voltametria cíclica em solução tampão acetato 0,5 M + 0,1 M KBr, pH 5,0, em que foram efectuados 100 ciclos de varrimentos de potencial entre -0,2 V e +0,5 V vs. SCE a uma velocidade de 50 mV s⁻¹.

Os resultados apresentados na Figura 5.5 demonstram que o pico perde intensidade à medida que o número de ciclos aumenta, no entanto, após alguns ciclos o

eléctrodo atinge uma estabilidade operacional, na qual a partir daí o pico se estabiliza num determinado valor. Esta observação corrobora a hipótese da influência das espécies heme que se desprendem do eléctrodo à medida que os ciclos se sucedem.

De qualquer forma, o eléctrodo responde electroquimicamente, o que é objectivo do trabalho, pelo que, abre inúmeras possibilidades de estudos e desenvolvimentos de novos materiais de eléctrodos modificados. A estabilidade operacional dos eléctrodos mediante a vida útil foi avaliada comparando a resposta de eléctrodos Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆ após o armazenamento sem quaisquer condições especiais; expostos ao ar e à temperatura ambiente.

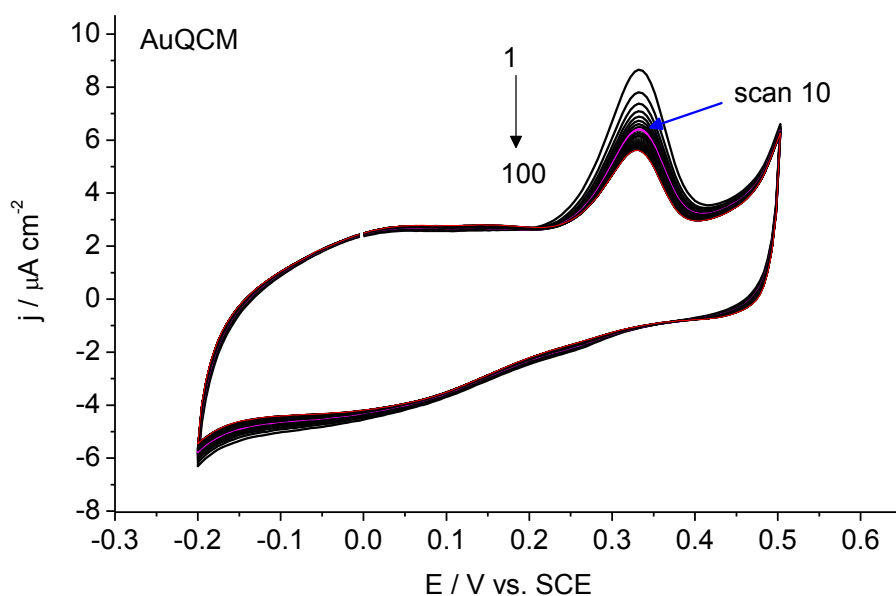


Fig. 5.5- Estabilidade operacional dos eléctrodos Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆; em solução tampão acetato 0,05 M + 0.1 M KBr pH 5,0 à 50 mV s⁻¹

Apesar das condições não serem as ideais os eléctrodos ainda apresentaram uma resposta electroquímica após 40 dias de armazenamento. Neste caso o pico de oxidação, diminuiu em apenas 10% do seu valor inicial, um resultado inesperado para moléculas como a Mb uma vez que esta se desnatura em poucas horas de exposição em ambientes semelhantes aos do armazenamento. Isto sugere mais uma vez que a resposta voltamétrica é dada por uma espécie diferente da proteína mioglobina.

Noutras experiências os eléctrodos Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆ foram submetidos a estudos em soluções tampão acetato pH 5,0, os quais foram previamente

imersos durante 5 minutos numa outra solução de NaPBS 0,05 M, pH 7,0 e 9,0, pois em ambas condições de pH próximas do pI da Mb (6,8) [173, 174]. Após estes procedimentos efectuaram-se as experiências de voltametria cíclica e os eléctrodos responderam com as mesmas intensidades de picos registadas antes da imersão demonstrando a existência de espécies electroactivas ainda incorporadas no filme.

5.3.1 Microbalança e voltametria

As experiências de voltametria cíclica e gravimetria foram efectuadas simultaneamente de forma a avaliar as perdas e ganho de massas referentes à variação de frequência resultante dos processos de oxidação e redução durante os ciclos de varrimento de potencial.

A Figura 5.6 apresenta os resultados de corrente e frequência em função do tempo. Esta representação é muito útil pois permite-nos observar mais claramente as variações de frequência e correlacioná-las com os processos ocorridos. As experiências foram efectuadas para um eléctrodo Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆ em solução tampão acetato 0,05 M + 0,1 M KBr, pH 5,0, onde foram efectuados ciclos à 5 mV s⁻¹.

Como pode ser observado as amplitudes de corrente são as mesmas para cada ciclo, e apresentam valores de ~165 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e os picos de oxidação ~24 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

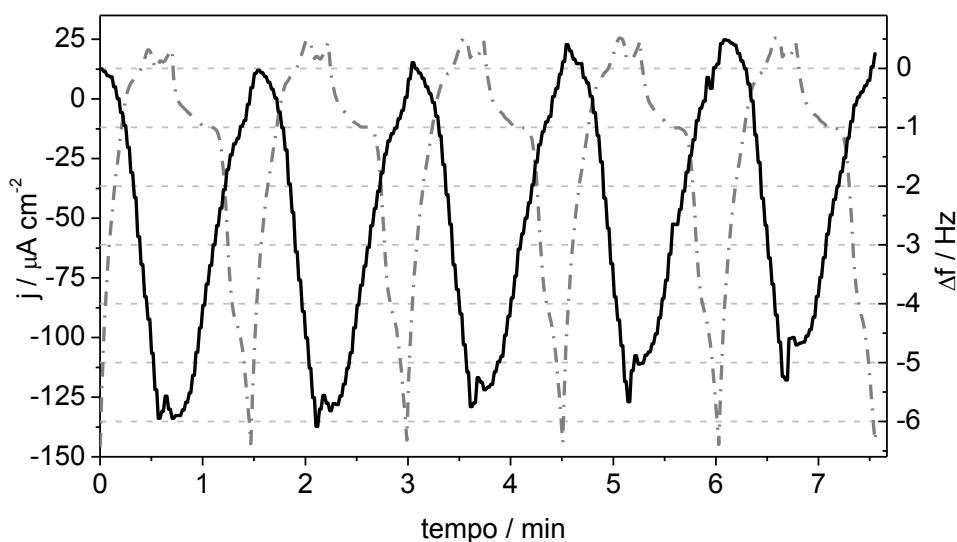


Fig. 5.6- Resposta gravimétrica (—) e voltamétrica (--) de um eléctrodo Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆ em solução tampão acetato 0,05 M + 0,1 M KBr solução pH 5,0; para cinco ciclos de varrimentos de potencial à velocidade de 5 mV s⁻¹.

Por outro lado, as variações de frequência mostram alterações. O sistema oscila com uma amplitude perto de 5,9 Hz com o valor máximo próximo a zero (valor inicial). No entanto, após o terceiro ciclo, ocorre uma mudança de frequência. O sistema passa a oscilar acima do zero o que indica que o conjunto pode estar oscilando mais livremente devido à perda de massa.

De facto estas mudanças estão relacionadas a um rearranjo das camadas, como resultado da oxidação e redução das espécies. Porém outro factor contribui para esta mudança no perfil da frequência, a desadsorção de espécies fracamente adsorvidas na superfície do eléctrodo após ciclos subsequentes

A partir do terceiro ciclo as frequências com um todo deslocam-se para valores mais positivos, e a amplitude diminui ligeiramente, ($5,9 \pm 0,3$ Hz) atingindo um valor constante nos dois últimos ciclos. Isto significa que não ocorre perda ou ganho de massa a partir daí, o que confirma a estabilidade do eléctrodo. A superfície possivelmente torna-se mais lisa, diminuindo o atrito na interface eléctrodo / electrólito o que explica a mudança positiva no valor da frequência.

5.4 Espectroscopia de impedância electroquímica

A espectroscopia de impedância electroquímica, EIS, foi utilizada com o objectivo de estudar a influência e contribuição de cada monocamada dos filmes LBL no processo de transferência de electrões na interface eléctrodo/electrólito.

Foram efectuadas experiências em soluções tampão acetato 0,05 M + KBr 0,1 M pH 5,0, no potencial de circuito aberto, OCP previamente medido como sendo -90 mV vs. SCE ± 12 mV para todos os eléctrodos. Todas as experiências foram realizadas após os estudos de voltametria cíclica de forma que todos apresentavam estabilidade operacional.

Os espectros de impedância apresentados na Figura. 5.7 foram obtidos para os eléctrodos de Au modificados com MPS(-), PDDA(+) e posteriormente para filmes com números de bicamadas (n) variando de 1 a 6. Como pode ser observado na Figura 5.7 todos os espectros apresentam um perfil semicircular com as amostras Au-MPS(-)/PDDA(+) tendo os maiores valores de impedância..

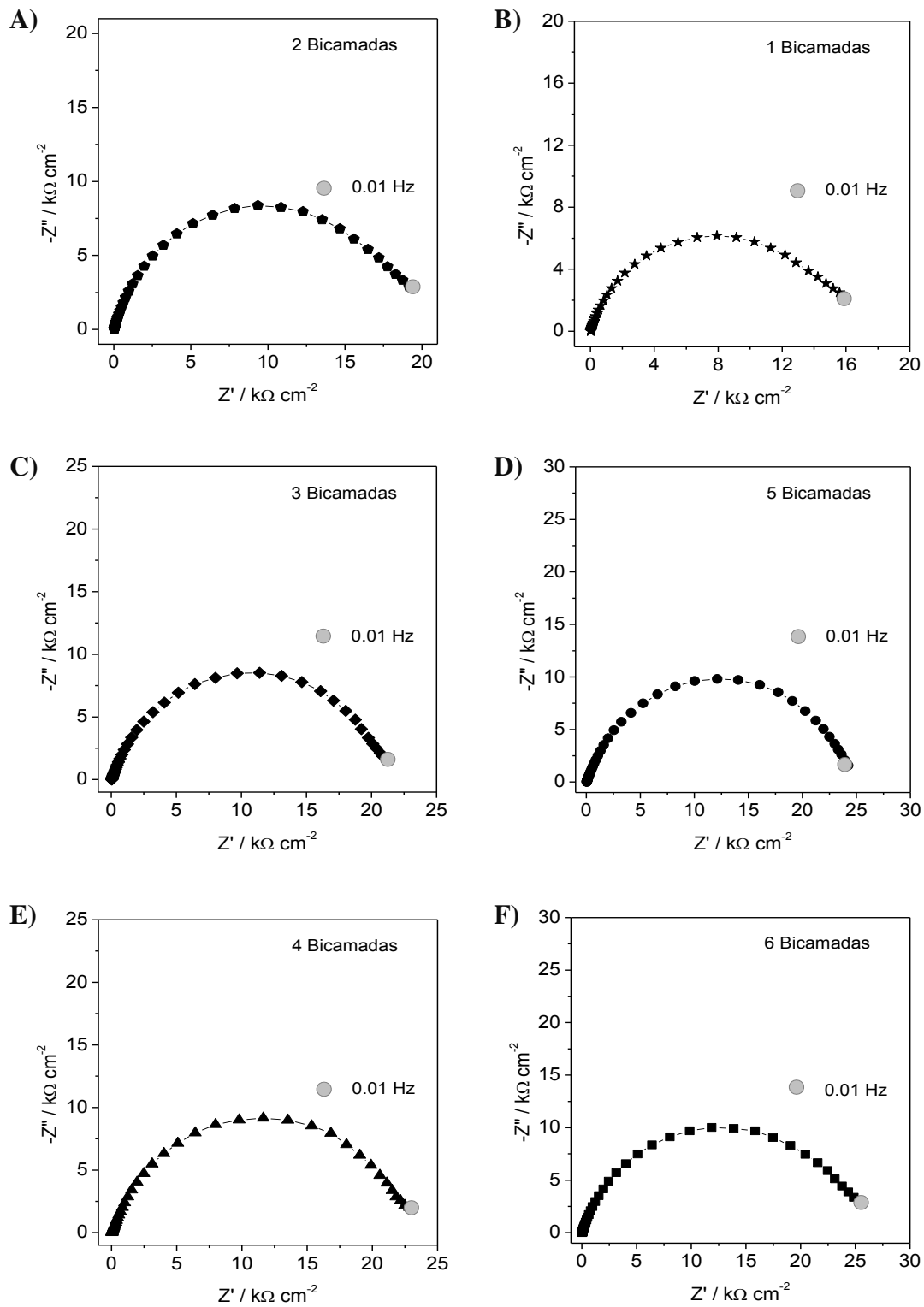


Fig. 5.7- Espectros de impedância obtidos para o eléctrodo Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₀₋₆ em soluções tampão acetato 0,05 M + KBr 0,1 M pH 5,0, aos seus respectivos OCP.

Os espectros obtidos demonstram que os primeiros filmes de MPS(-)/PPDA(+) apresentam altos valores de impedância. Porém com a formação da primeira camada $\{HA/Mb\}_1$ estes valores diminuem devido ao rearranjo da superfície do eléctrodo e da deposição de espécies mais electroactivas (Mb). Como resultado, há uma maior troca de electrões na nova interface o que resulta na queda da R_{ct} que pode ser visualmente observada considerando-se os valores de Z' . Com a formação das camadas subsequentes aumenta-se a espessura do eléctrodo modificado o que dificulta ligeiramente as trocas de electrões e desta forma observa-se um contínuo aumento da resistência mas que ainda assim permanece inferior ao obtido para o filme de MPS(-)/PPDA(+).

Para modelar este tipo de espectro é preciso ter em conta a estrutura dos filmes e suas propriedades. Para o caso estudado o circuito escolhido é apresentado na Figura. 5.8 e consiste numa resistência de célula, R_{Ω} em série com uma combinação de resistência à transferência de carga, R_{ct} , em paralelo com um elemento de fase constante (CPE_{dl}) o qual representa um condensador não ideal. Este condensador por sua vez simula a capacidade da dupla camada e é descrito por $CPE = ((i\omega C)^{\alpha})^{-1}$, onde C é a capacidade e α o expoente, que pode variar entre 0,5 e 1,0, sendo que superfícies porosas apresentam valores mais próximos a 0,5 e superfícies mais lisas apresentam valores mais próximos de 1,0 [1, 96].

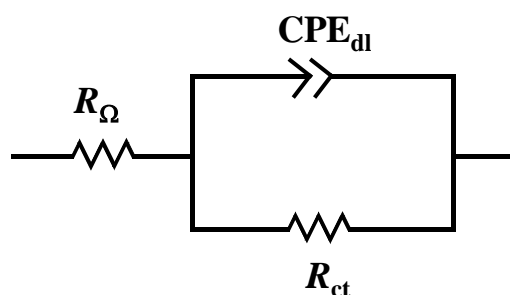


Fig. 5.8- Circuito equivalente utilizado para modelar os espectros de impedância obtidos para os eléctrodos (A) Au e (B) C/Au.

A necessidade do CPE é devida ao facto que uma vez que os eléctrodos foram modificados por camadas sequenciais depositadas e que apresentam morfologias diferentes, o filme apresenta rugosidade e dispersão de estruturas de forma heterogénea [137, 148].

O valor do expoente α obtido para Au-MPS(-)/PPDA(+) foi $\alpha = 0,89$, e uma média de $\alpha = 0,84$ foi calculado para Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₁₋₆. Para casos em que a capacidade CPE aproxima-se de um condensador ideal, pode-se substituir o CPE por um C puro, isto se aplica para casos como este, em que os perfis semicirculares dos espectros aproximam-se a um semicírculo perfeito.

Desta forma utilizou-se duas maneiras distintas para modelar os espectros obtidos, e cujos resultados são apresentados nas Figura 5.9 e 5.10, onde se observa os valores experimentais de R_{ct} e C_{dl} obtidos pelos dois métodos de modelação, ou seja, com RCPE e com RC. Como se observa, os resultados experimentais obtidos pelos dois modelos apresentam uma grande concordância e os erros associados aos métodos de cálculo são inferiores a 3%, indicando que ambos os modelos descrevem bem as características interfaciais do sistema. Tal como mencionado na análise visual dos espectros, o eléctrodo revestido apenas com os precursores Au-MPS(-)/PPDA(+) apresenta o maior valor obtido para R_{ct} , 159 k Ω cm² para o modelo por RCPE e 161 k Ω cm² para o RC.

Após a deposição da primeira bicamada de (HA/Mb), observa-se uma grande diminuição da R_{ct} por um factor de dez, atingindo 16 k Ω cm². Este resultado demonstra que as camadas de (HA/Mb) aumentam a transferência de carga na interface, resultante da presença de espécies condutores livres (heme), que devido à sua boa mobilidade através dos filmes alcança a superfície do substrato do eléctrodo e aumenta a taxa de transferência de electrões.

O aumento do número de camadas e conseqüentemente da espessura dos filmes dificulta a mobilidade e difusão do heme, e com isto diminui o processo de transferência de carga [148]. Isso se reflecte no aumento da resistência à transferência de carga acrescida à cada formação de cada bicamada, atingindo um valor máximo de 26 k Ω cm² após a formação da sexta bicamada.

Na Figura 5.10, são apresentados os valores de capacidade obtidos por ambos os modelos onde se observa que os eléctrodos revestidos apenas com MPS e PDDA apresentam capacidades maiores, $C = 81\mu\text{F cm}^{-2}$ e $83\mu\text{F cm}^{-2}$, para RCPE e RC respectivamente.

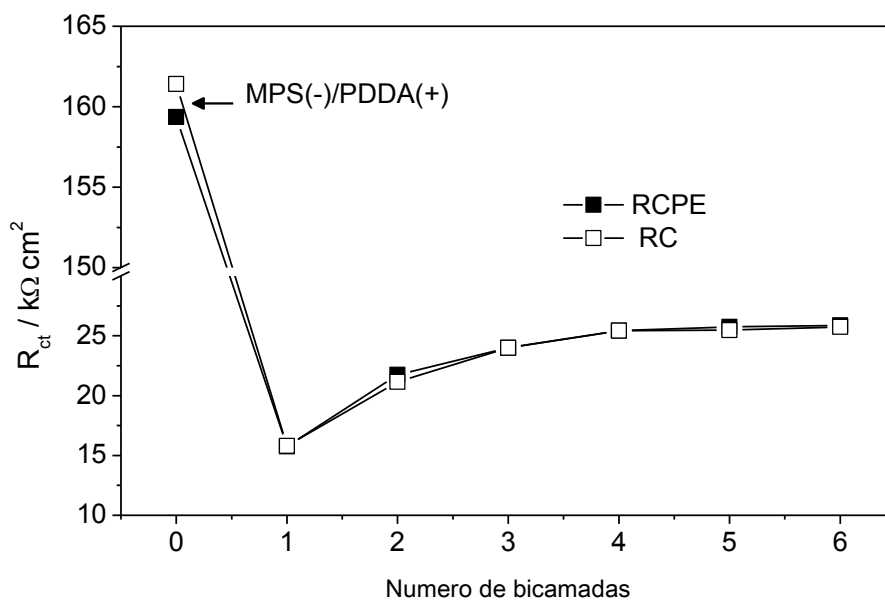


Fig. 5.9- Valores e resistência à transferência de carga em relação ao número de bicamadas formadas, obtidas pela modelação por (■) RCPE e (□) RC.

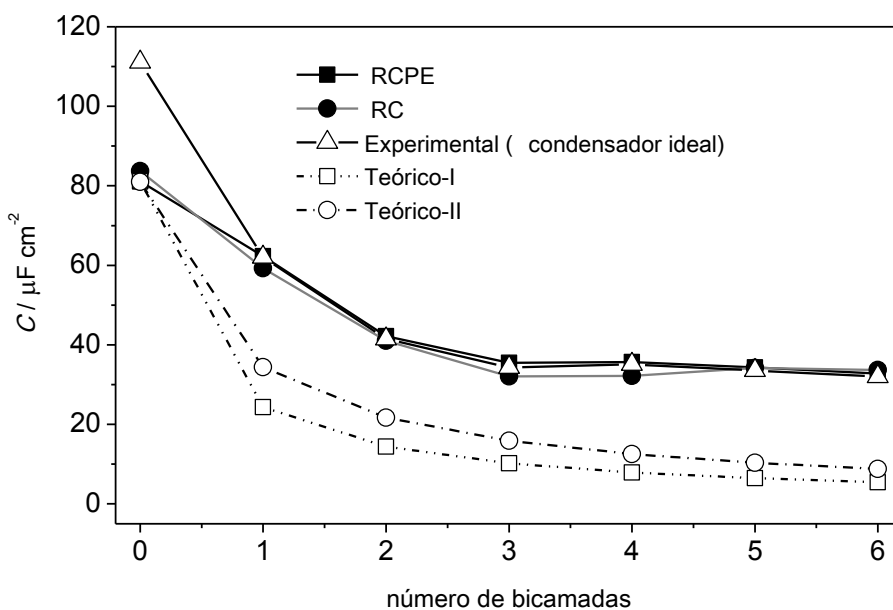


Fig. 5.10- Valores de capacidade obtidos para os filmes LBL através da modelação pelo circuito equivalente, (■) RCPE (◆) RC, onde (△) considera-se um condensador puro, sem as contribuições das resistências, e por cálculo teórico através da equação (4.1) para valores de capacidade (□) $C_i = 34$ e (○) $C_i = 59 \mu\text{F cm}^{-2}$.

O modelo teórico usado para descrever estes processos é apresentado na equação (5.1). A capacidade total, C_t , pode ser entendida como uma associação em série de vários condensadores correspondentes a cada filme depositado. Segundo este modelo, quanto maior o número de condensadores (espessura total do filme) menor é a capacidade [175].

$$C_t = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n}} \quad (5.1)$$

onde C_t é a capacidade total correspondente ao eléctrodo modificado com bicamadas e C_{1-n} representa os valores de capacidade para cada bicamada individualmente. Ressalta-se que uma vez que os filmes são construídos sobre um substrato de Au-MPS/(-)/PDDA(+)) carregados electricamente, estas camadas exercem influência na capacidade dos filmes subsequentemente depositados e por esta razão não se pode estimar individualmente o valor de capacidade de uma única bicamada (HA/Mb).

Portanto, assumiu-se a hipótese de que as constantes dieléctricas e a espessura de cada bicamada não variam de camada para camada, ou seja, aplicou-se na Eq. (5.1) um único valor constante de capacidade igual a $C = 34 \mu\text{F cm}^{-1}$, o valor obtido após a formação de três primeiras bicamadas de (HA/Mb) (Figura 5.10). Através dos modelos por circuitos equivalentes; a curva resultante é apresentado na Figura 4.25 como o modelo teórico I, calculado para todas as seis bicamadas Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₁₋₆.

O mesmo cálculo foi feito, considerando-se o valor de capacidade correspondente aos obtidos pelos modelos RCPE e RC aquando da formação da primeira bicamada, Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₁ ou seja $C = 59 \mu\text{F cm}^{-2}$.

A curva obtida é apresentada na Figura 5.10, como modelo teórico II. Ambos teórico I e II, apresentam o mesmo perfil de queda constante da capacidade total ao formar cada bicamada, porém, os valores de capacidade são inferiores aos obtidos experimentalmente, o que leva a concluir que o valor da capacidade escolhido (34 ou $59 \mu\text{F cm}^{-1}$) como constante não exerce efeito significativo no resultado final.

Em ambos os modelos teóricos a capacidade diminui após cada deposição de bicamada, porque cada camada depositada aumenta a espessura do filme e assim diminui a capacidade do filme. Isso ocorre experimentalmente até à formação da terceira bicamada (HA/Mb). A partir deste ponto a capacidade, tende a um valor constante, o qual pode ser atribuído ao facto de que o somatório proposto na Eq. (5.1) ser estritamente válido para uma série de elementos capacitivos puros, sem a inclusão de uma resistência ligada em paralelo com o elemento CPE.

Numa amostra real a mudança na superfície do eléctrodo promovida pela deposição de cada bicamada poderá ter influência. Assumindo que a constante dieléctrica da camada seja constante, e que a área geométrica do eléctrodo não se altera, o único parâmetro capaz de explicar as diferenças entre os valores teóricos e os experimentais é a espessura dos filmes. Como mencionado em [148] os filmes são formados inicialmente por estruturas semelhantes a “ilhas”, mais frequentes nos casos de filmes de 1 a 3 bicamadas.

Estas “ilhas” tendem a crescer lateralmente à medida que as camadas se formam, unindo-se umas às outras e assim promovendo uma diminuição da rugosidade dos filmes com o preenchimento de material nos espaços entre elas. Isso explica a diminuição substancial nos valores de capacidade, após a formação dos filmes (HA/Mb). O valor da capacidade assume então um valor constante, após a deposição das camadas mais uniformes (HA/Mb). Desta forma a reorganização dos filmes leva a uma uniformização da superfície do eléctrodo, diminuindo a rugosidade. Este resultado já foi observado em estudos semelhantes com outros polielectrólitos, nomeadamente PDDA-HA e quitosana [168, 176].

Outro parâmetro que comprova a diminuição da rugosidade é o coeficiente α obtido para os filmes LBL, os quais variam de 0,81 (para filmes de 1 bicamada) até 0,87 (para os filmes de 6 bicamadas) e demonstram claramente a mudança na rugosidade superficial após cada deposição. Conclui-se então que os resultados obtidos por EIS corroboram os obtidos por QCM e EQCM (voltamétricos), comprovando a diminuição do atrito na interface eléctrodo/electrólito resultante da diminuição do atrito na superfície, o que será demonstrado pela microscopia de força atómica.

5.5 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica em modo de contacto foi utilizada para examinar as modificações da superfície mediante as estruturas e formações. Os ensaios tiveram com intuito avaliar a ocorrência da diminuição da rugosidade constatada nos experiências de QCM e EQCM e consistiram em estudar as superfícies de eléctrodos modificados pela deposição de 2, 4 e 6 bicamadas de (HA/Mb). Os resultados são apresentados nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13, que apresentam imagens em 2D e 3D das respectivas superfícies.

A Figura 5.11 apresenta os resultados de AFM para a superfície do eléctrodo Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₂ e cuja região escolhida para o estudo apresenta-se composta por inúmeras nano e microestruturas dispersas pela superfície. Na imagem apresentada evidenciam-se as formações heterogéneas das “ilhas” na superfície do eléctrodo.

Pode-se concluir que os filmes de MPS e PDDA recobrem a superfície do ouro. No entanto em certas regiões formam-se alguns aglomerados de MPS e PDDA, pelo que as estruturas maiores apresentam dimensões da ordem de 200 nm de diâmetro da base por 300 nm de altura. É possível observar ainda a ocorrência de algumas falhas (cicatrizes) na superfície, mais evidentes na imagem em 2D. Estas falhas podem ser atribuídas às más formações dos filmes durante a deposição das primeiras camadas (MPS PDDA) sobre o substrato de ouro, o que se julga não ocorrer de maneira homogénea por toda a superfície, uma vez que durante a deposição das primeiras camadas as moléculas que compõem os filmes não preenchem os vazios dos “vales” entre as estruturas de ouro do substrato.

Na Figura 5.12 são apresentados os resultados obtidos para os filmes Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₄ onde nota-se claramente uma diminuição da rugosidade, a qual resulta da formação das camadas subsequentes com o preenchimento dos espaços entre estruturas. Apesar de ser menos rugosa, a superfície apresenta alguns defeitos intrínsecos da formação. Falhas como o buraco apresentado na imagem bem como algumas estruturas, são provas de que a formação dos filmes não ocorre de maneira uniforme.

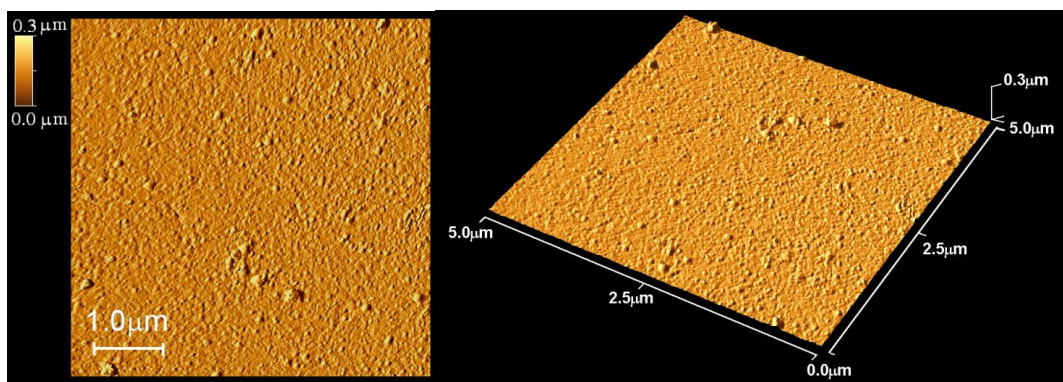


Fig.5.11- Imagens topográficas de AFM da superfície de um eléctrodo Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₂.

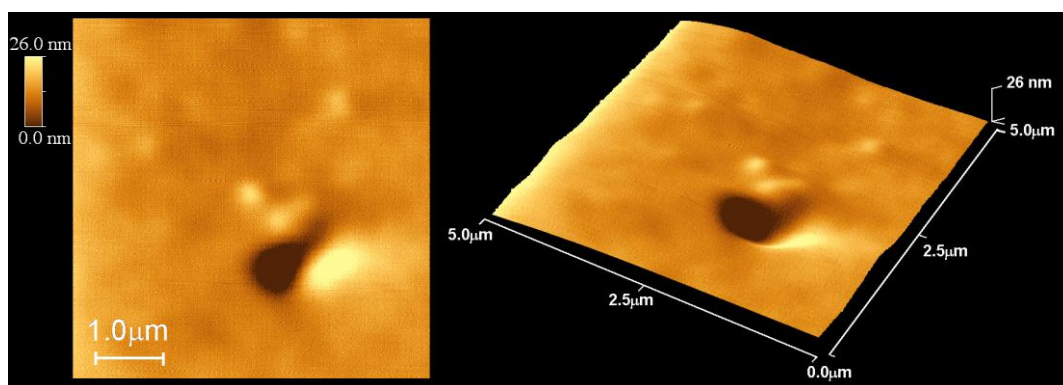


Fig.5.12- Imagens topográficas de AFM da superfície de um eléctrodo Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₄.

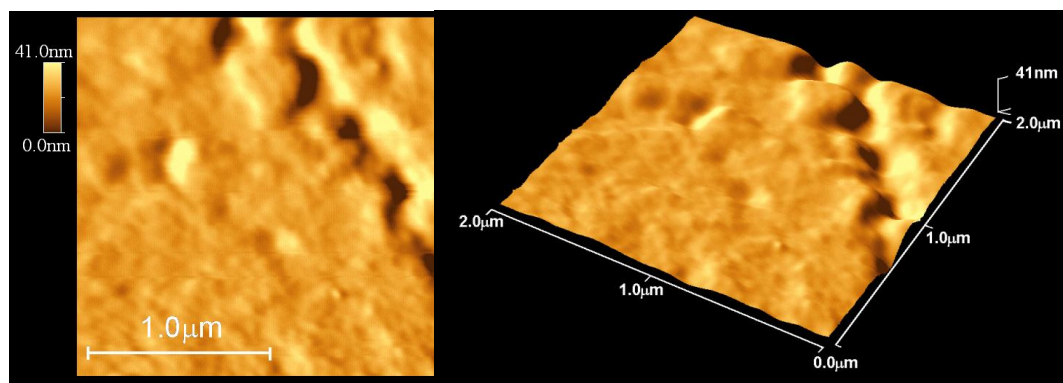


Fig.5.13- Imagens topográficas de AFM da superfície de um eléctrodo Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆.

Ressalta-se que a região do buraco de aproximadamente 0,7 μm de diâmetro foi intencionalmente escolhida para ser apresentada na Figura 5.13, por mostrar estas falhas que poucas vezes são mencionadas na literatura. Pode-se também observar na mesma figura que, devido à interacção da sonda do AFM com a superfície electricamente carregada a imagem apresenta baixa definição.

As diferenças das resoluções entre as imagens de AFM ocorrem porque os filmes com maiores números de bicamadas apresentam curvaturas nas superfícies bem como maior acumulação de cargas electrostáticas. Por esta razão, torna-se difícil a execução do varrimento da superfície pela sonda do AFM, uma vez que estas cargas interferem no movimento da sonda e do braço (cantilever).

Na Figura 5.13, são apresentados os resultados obtidos para os filmes Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆. Como pode ser observado, a superfície apresenta algumas formações como “cicatrices” e algumas ilhas protuberantes e da mesma forma que na Figura 5.12 escolheu-se uma região do eléctrodo com imperfeições. Embora a região da superfície do eléctrodo de 6 bicamadas mostrada na figura apresente falhas estruturais, estes eléctrodos apresentam menor rugosidade que 2 e 4 bicamadas. O cálculo da rugosidade média (R_a) foi efectuado para todos os eléctrodos numa superfície de área 4 μm^2 . As amostras de cristal de quartzo revestidos apenas com filme de ouro apresentaram rugosidade média $R_a = \sim 1,1$ nm, por sua vez as amostras de filme n=2, n=4 e n=6 bicamadas apresentaram respectivamente, $R_a = 2,87$ nm, $R_a = 1,32$ nm e $R_a = 1,12$ nm.

Estes resultados demonstram que os que os filmes de duas bicamadas apresentam rugosidade maior que as dos filmes de ouro puro devido às deposições, porém, à medida que as camadas subsequentes se formam a rugosidade diminui.

Pode-se concluir que todas as informações obtidas a partir das imagens AFM estão de acordo com o que foi obtido por estudos QCM e EIS em que confirma-se que a formação das camadas iniciais ocorre de maneira aleatória e heterogénea sobre a superfície. Em seguida, a superfície se torna menos rugosa e mais homogénea do ponto de vista das dispersões das estruturas após cada formação da camada. Apesar de apresentar algumas imperfeições, os filmes LBL apresentam boas e reproduzíveis

propriedades electroquímicas o que os indicam para os fins a que se propõe, servirem de material de eléctrodo.

5.6 Conclusões

Foram desenvolvidos novos filmes LBL de $(\text{HA}/\text{Mb})_n$, pela técnica de construção LBL. Os estudos de caracterização dos filmes demonstraram as suas potenciais em electroquímica e indicam que os filmes LBL Au-MPS(-)/PDDA(+)/ $\{\text{HA}/\text{Mb}\}_6$. Os eléctrodos apresentam propriedades electroquímicas melhoradas em relação aos eléctrodos de filmes metálicos os quais destinam-se substituir.

Os filmes de 6 bicamadas apresentaram boa estabilidade física e química, bem como boa estabilidade electroquímica ao longo da sua vida útil uma vez que podem operar por meses seguidos, contrariamente ao que é esperado para a Mb incorporada nos filmes cuja vida útil é de algumas horas quando submetidas às mesmas condições. São menos rugosos e apresentam menos imperfeições superficiais que os filmes de menor número de camadas.

Os filmes de 6 bicamadas apresentaram melhores características morfológicas, sendo mais indicados para uso em electroquímica. Quanto às suas propriedades eléctricas, os filmes de 6 bicamadas apresentaram R_{ct} semelhantes as dos filmes com 4 bicamadas. Porém, as características estruturais como menor rugosidade e menos falhas superficiais os tornam mais indicados os estudos electroquímicos.

A QCM acoplada a outras técnicas, permitiu estudar e desenvolver o processo de deposição das camadas utilizando esta técnica como ferramenta importante para a monitorização da deposição de filmes LBL, o que permitiu elaborar e avaliar os modelos para descrever os processos de construção, fornecendo informações valiosas sobre o mecanismo de deposição de multicamadas.

A abordagem descrita aqui pode ser aplicada para o estudo, desenvolvimento a construção de outros filmes LBL ajudando a elucidar os mecanismo de deposição e de transferência de electrões que ocorre neste tipo de estrutura electroactiva.

CAPÍTULO 6

ELECTROPOLIMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS FENAZÍNICOS

Neste capítulo serão apresentados os estudos de electropolimerização de três diferentes monómeros fenazínicos. Os estudos tiveram por objectivo desenvolver e otimizar as nanoestruturas e os métodos de construção de filmes electropolimerizados sobre filmes de carbono com vistas a aplicações sobre outros substratos. As informações obtidas foram importantes para outros estudos que serão abordados no próximo capítulo.

6.1 Introdução

A síntese electroquímica de filmes de polímeros permite a construção de filmes com propriedades electroquímicas indicadas para a aplicação em biossensores e sensores electroquímicos. Permite a construção de filmes em escala nano e micrométrica e apresenta-se como uma técnica prática, relativamente barata e de fácil manipulação [67].

Apesar de suas vantagens, a construção de filmes electropolimerizados apresentam limitações quanto a imobilização de enzimas, que perdem seu efeito catalítico e diminuem a sua condutividade eléctrica na faixa de potencial necessário para a reacção enzimática [68]. Uma forma de se contornar este problema, é construir filmes electropolimerizados a base de corantes fenazínicos e de derivados fenotiazínicos, uma vez que estes filmes de polímeros são compostos electroactivos [69-71].

Filmes a base de poli(azul de metileno) (PMB) são amplamente utilizados como mediadores de um biossensores [72-74,177]. Outros como o verde de metileno (MG) são utilizados para a construção de biossensores de peróxido de hidrogénio com base em imobilização de enzimas e electropolimerização de poli(verde de metileno) (PMG) [178,179]. Outra forma de aplicação descrita é através da incorporação MG numa membrana de Nafion [180] e como sensor para a detecção de teofilina [181].

Um terceiro composto o poli(vermelho neutro) (PNR), é amplamente utilizado como mediador para a construção de conjuntos de diversos biossensores, por exemplo para detecção de piruvato, glicose e álcool [182, 183], ou simplesmente como mediador redox de biossensores [184].

No entanto, eléctrodos modificados com filmes polifenazínicos são susceptíveis às variações de pH e portanto apresentam alguma limitação operacional neste sentido. Vários estudos têm focado o desenvolvimento de novos materiais de eléctrodo e formas de imobilizar os corantes orgânicos, e destinam-se a fazer com que o potencial formal não varie mediante as mudanças de pH [185-186]. A espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) foi aplicada como técnica para a caracterização dos filmes de polímeros fenazínicos, fornecendo informações valiosas acerca dos fenómenos envolvidos nos processos redox da interface electrólito/filme [187-191].

No trabalho descrito neste capítulo foram efectuados estudos electroquímicos de electropolimerização de poli(vermelho neutro) PNR, poli(azul de metileno) PMB e poli(verde de metileno) PMG. O objectivo foi o de otimizar os processos de construção dos filmes electropolimerizados apresentando como resultado um estudo comparativo sobre as propriedades electroquímicas dos três diferentes polímeros electroactivos feitos a partir dos corantes fenotiazínicos [192]. Os estudos tiveram o objectivo de revelar o comportamento electroquímico e avaliar as vantagens de cada um dos polímeros mediante as suas aplicações como mediadores redox e possíveis utilizações em biossensores electroquímicos enzimáticos [192].

6.2 Voltametria cíclica

A electropolimerização dos filmes a partir dos corantes fenazínicos ocorre através da formação de filmes sobre a superfície dos substratos (eléctrodos de filme de carbono) e resulta dos varrimentos cíclicos de potencial em soluções, conforme descrito no Capítulo 3.

Para a electropolimerização dos filmes PNR, seguiu-se um procedimento considerado o mais adequado: a electropolimerização foi efectuada em soluções de KPBS 0,025 M + KNO₃ 0,1 M pH 5,5 [182, 184]. Foi observado que para ambos os

corantes fenotiazínicos MB e MG o crescimento do filme é facilitado quando em soluções tampão alcalinas.

A Figura 6.1 mostra a electropolimerização do MG a partir de 1 mM de monómero em soluções tampão borato pH 9,3. Como se observa, o pico inicial referente à adsorção do monómero à -0,045 V vs. SCE diminui à medida que se sucedem os ciclos do varrimento de potencial. Observa-se um deslocamento anódico do pico para valores mais positivos, chegando a +0,058 V vs. SCE no 30º ciclo. Este pico corresponde ao polímero PMG sobre o substrato do eléctrodo. A electropolimerização do MG procede menos rapidamente uma vez que este monómero apresenta um grupo funcional NO₂ que dificulta o processo electropolimerização em pequena escala.

A Figura 6.2 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para a electropolimerização do MB em solução contendo 1mM de monómero MB em Na₂B₄O₇ 0.025 M + NaOH 0.1M + Na₂SO₄ 0.1 M, pH 9.25.. É possível observar que o filme de PMB apresenta um perfil voltamétrico diferente. O pico correspondente à adsorção do monómero ocorre à -0,235 V vs. SCE e tende a diminuir com o aumento dos ciclos e a deslocar-se para potenciais mais anódicos. Simultaneamente surge um segundo pico mais anódico à -0,087 V vs. SCE e que corresponde à formação do polímero PMB. Este pico tende a crescer a cada ciclo, atingindo um valor máximo no 30º ciclo. Contrariamente ao PMG, o filme de PMB forma-se facilmente sobre a superfície do eléctrodo apresentando um filme mais espesso.

Quanto à formação do PNR, o potencial de pico do monómero e do polímero são os mesmos. Neste caso o que evidencia a formação do polímero é o crescimento dos picos que está directamente ligado a formação do filme de PNR sobre o eléctrodo. Como pode ser observado na Figura 6.3, durante a formação do polímero os picos aumentam a intensidade e atingem valores máximos logo depois os primeiros 10 ciclos.

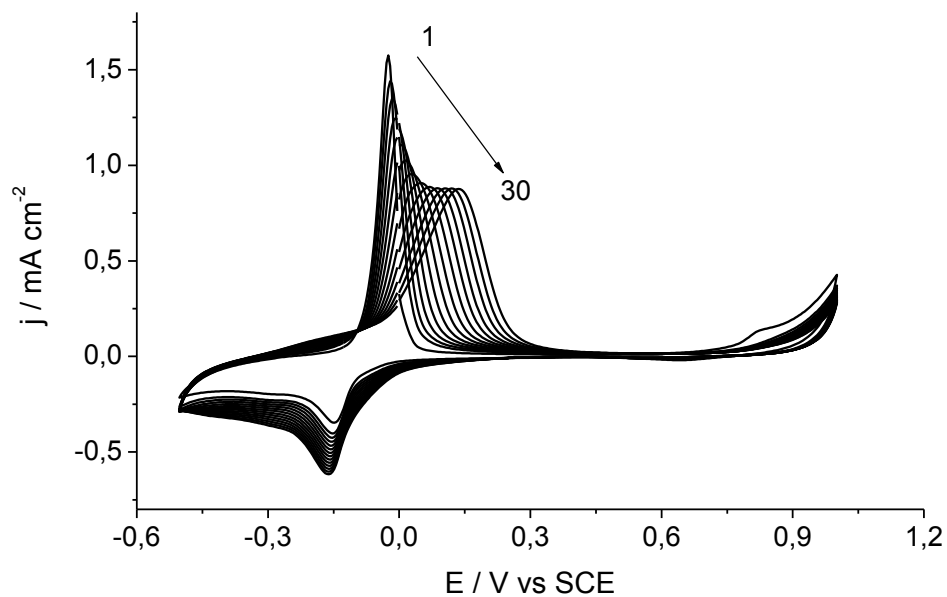


Fig. 6.1- Electropolimerização do MG em solução contendo 1mM de monómero MG em $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,025 M + KNO_3 0,1M, pH 9,2; 30 ciclos nos intervalos de potencial entre -0,5 e +1,0 V vs. SCE, à 50 mV s^{-1} .

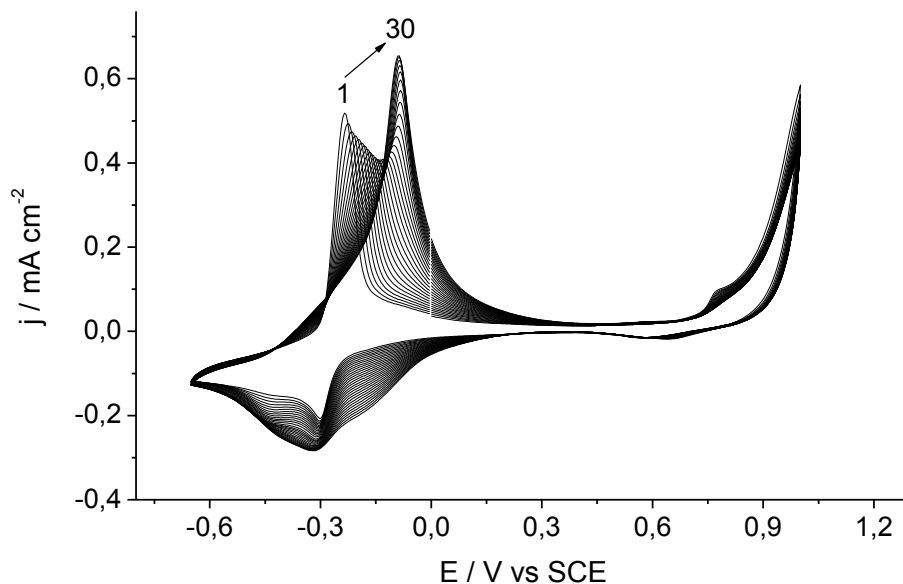


Fig. 6.2- Electropolimerização de MB em solução contendo 1mM de monómero MB em $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,025M + NaOH 0,1M + Na_2SO_4 0,1 M, pH 9,25; 30 ciclos entre os intervalos de potencial -0,65 e +1,0 V vs. SCE a 50 mV s^{-1} .

Os três monómeros utilizados sofrem diferentes processos de polimerização, uma vez que se tratam de espécies distintas com estruturas químicas diferentes. No entanto, para todos os três monómeros, o mecanismo de formação procede-se da mesma maneira. A reacção de polimerização para os três casos inicia-se com a adsorção do monómero na superfície do eléctrodo de filme de carbono. Os radicais catiões formam-se em potenciais mais positivos por volta de +1,0 V vs. SCE e com o decorrer dos ciclos voltamétricos, tem-se então, a polimerização sequenciada e aumentada a cada ciclo.

Posteriormente observou-se que os filmes de PMG não apresentam boa adesão à superfície de carbono. Os filmes dissolvem-se mais facilmente nas soluções desprendendo-se da superfície do eléctrodo após as imersões em electrólitos. Por outro lado, os filmes de PMB e PNR apresentaram melhor adesão, resistindo a mais processos de imersão em soluções e aos estudos electroquímicos.

A quantidade de polímero formado pode ser calculada pela lei de Faraday, considerando que dois electrões estão envolvidos por monómeros em todas as reacções redox [72]. A carga foi calculada para cada tipo de eléctrodo modificado com polifenotiazina usando os voltamogramas cíclicos registados em 0,1 M KCl. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. A carga calculada dos voltamogramas cíclicos registados em KCl 0,1 M e o correspondente número de moles de polímero depositado no eléctrodo.

Polímero	$q_t / \text{mC cm}^{-2}$	[monómero] mol cm⁻²
PMG	1,70	9,0
PMB	1,65	8,5
PNR	2,44	12,5

Quando o monómero apresenta um grupo amina primária como substituinte do anel aromático, como é o caso da NR, as espécies de radicais catiões formados à aproximadamente +0,8 V vs. SCE será activado na posição orto do anel aromático em relação ao grupo amimo das moléculas.

Desta forma, o polímero é provavelmente composto de unidades de fenazina ligados através da amina secundária. No caso do MB e MG, onde os monómeros contêm dois grupos amino terciário, as espécies de radicais catiões são formadas para potenciais muito mais positivos e próximos do potencial de evolução de oxigénio, o que promove uma competição pela captura dos electrões limitando assim as reacções de polimerização.

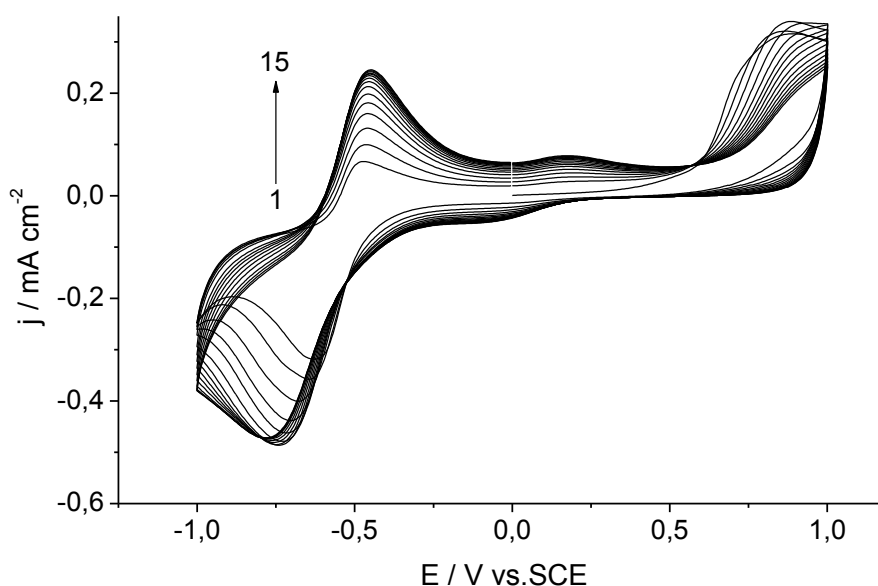


Fig. 6.3- Electropolimerização do NR em solução contendo 1mM de monómero NR em KPBS 0,025 M + KNO₃ 0,1 M, pH 5,5; 15 ciclos entre os intervalos de potencial de -1,0 e +1,0 V vs. SCE à 50 mV s⁻¹.

Provavelmente, nestes casos, antes de se formar a espécie radical catião pelo menos um dos grupos amino terciários substituintes deve ser oxidado num mecanismo envolvendo hidro-peróxidos. Estes aniões reactivos podem posteriormente atacar um dos grupos metil do grupo amino terciário ligado ao anel aromático, libertando formaldeído. Alguns estudos recentes de FTIR têm relatado sinais dos grupos carbonil presentes em filmes de PMB, o que indica que as unidades monoméricas fenotiazínicos estariam ligadas através de um amina terciária [193].

6.3 Espectroscopia de impedância electroquímica

A espectroscopia de impedância electroquímica foi utilizada para caracterizar os filmes de PNR, PMG e PMB construídos sobre substratos de filmes de carbono. As experiências foram realizadas com a aplicação de potenciais -0,6, -0,3, 0,0 e 0,3 V vs. SCE, escolhidos para coincidirem com os potenciais de oxidação e redução dos polímeros que foram obtidos nos voltamogramas apresentados nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3.

As experiências foram efectuadas em soluções tampão 0,1 M NaPBS + NaCl 0,05 M pH 7 e observou-se a ocorrência de processos difusivos que podem estar associados à difusão do O_2 através dos filmes. Portanto, um estudo comparativo foi efectuado em soluções tampão desoxigenadas por introdução de N_2 . O circuito equivalente proposto para modelar os espectros de EIS é apresentado na Figura 6.4, trata-se de um modelo indicado para superfícies cobertas por polímeros electroactivos [189,190].

O circuito consiste numa resistência da célula, R_Ω , em série com uma combinação de CPE em paralelo a uma resistência, que representam a capacidade e a resistência do filme, respectivamente. A interface polímero/solução é representada por um elemento de transporte de massa por difusão infinita, a impedância de Warburg (Z_w), em série com a R_{ct} , resistência de transferência de carga, em paralelo com um elemento de fase constante $CPE = ((i\omega C)^\alpha)^{-1}$, representando a separação interfacial de carga, modelado como um condensador não-ideal, devido à porosidade dos filmes poliméricos. O expoente α obtido para os sistemas apresentou valores por volta 0,75 devido à grande porosidade dos filmes.

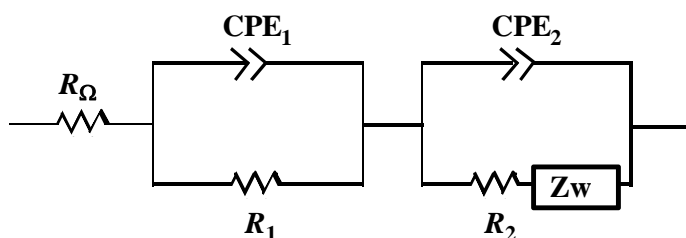


Fig.6.4- O circuito proposto para modelar os espectros, obtidos para os filmes electropolimerizados PNR, PMG e PMB.

Os espectros de impedância obtidos são apresentados na Fig.6.5 e foram registados para as experiências efectuadas na presença e ausência de oxigénio dissolvido na solução. Na Tabela 6.2 são apresentados os valores da C_f e R_f modelados pelo circuito equivalente. Conforme se observa, os eléctrodos modificados com PNR apresentam maior resistência para toda a gama de potenciais e os espectros apresentam perfis muito variados entre si.

Tabela 6.2- Valores de R_f e C_f modelados dos espectros de impedância apresentados na Figura 5.13 e que foram registados na presença e ausência de O_2 .

	E / V vs. SCE	Presença de O_2		Ausência de O_2	
		$R_f / k\Omega cm^2$	$C_f / mF cm^{-2}$	$R_f / k\Omega cm^2$	$C_f / mF cm^{-2}$
PNR					
	-0,6	1,85	0,28	3,40	0,17
	-0,3	2,25	0,26	4,09	0,11
	0,0	2,29	0,22	4,37	0,13
	+0,3	16,7	0,05	12,8	0,01
PMG					
	-0,6	0,89	0,14	7,63	0,05
	-0,3	0,59	0,23	3,31	0,19
	0,0	0,26	0,27	1,28	0,30
	+0,3	1,63	0,08	18,5	0,01
PMB					
	-0,6	3,78	0,07	8,56	0,05
	-0,3	1,19	0,38	2,32	0,23
	0,0	2,42	0,17	3,28	0,15
	+0,3	9,57	0,06	16,7	0,04

A maior diferença entre os valores de resistência dos filmes é observada nos potenciais -0,3 e 0,0 V vs SCE, para o PMG e o PMB, uma vez que estes correspondem aos potenciais de oxidação e redução do polímero e portanto são mais condutores.

Dado que o objectivo foi avaliar as características individuais dos filmes electropolimerizados, a Tabela 6.2 apresenta apenas os resultados de capacidade e resistência dos filmes, na presença ou ausência de oxigénio. Devido às diferentes

características dos filmes e às grandes diferenças entre os espectros registados, os resultados serão apresentados e discutidos individualmente para cada tipo de polímero.

Poli (vermelho neutro)

Os espectros de impedância registados para o eléctrodo de PNR na presença de oxigénio são apresentados na Figura 6.5A. Para o potencial de -0,6 V vs. SCE os espectros têm um formato semicírculo em altas frequências, seguido por uma linha quase recta nas baixas frequências. Isso indica um segundo processo, provavelmente a difusão através da matriz polimérica [191]. Nesse potencial a difusão do contra-íão está correlacionada com a redução do polímero. A mesma tendência também foi observada em -0,3 V vs. SCE, porém neste caso são observados dois semicírculos. A substituição da recta pelo semicírculo ocorre devido ao potencial de oxidação do polímero PNR. A oxidação do PNR resulta numa menor disponibilidade de troca de cargas, o que se confirma pelo aumento dos valores de R_f de 0,10 $k\Omega\text{ cm}^2$ para 2,25 $k\Omega\text{ cm}^2$. Por sua vez, a capacidade decresce de 0,83 $C_f\text{ mF cm}^{-2}$ para 0,26 $mF\text{ cm}^{-2}$ resultando da alteração do potencial aplicado de -0,6 V a -0,3 V vs SCE. O segundo processo deixa de existir quando são aplicados potenciais mais positivos, 0,0 V e 0,3 V vs. SCE, e o espectro assume um perfil mais linear nas baixas frequências.

A resistência do filme continua a aumentar, atingindo um valor máximo de 16,7 $k\Omega\text{ cm}^2$ a 0,3 V vs. SCE e uma capacidade de 0,05 $mF\text{ cm}^{-2}$ para o mesmo potencial. Comparando-se os espectros na presença do oxigénio, Figura 6.5A, e na ausência desse, Figura 6.5B, as diferenças são mais visíveis a 0,0 e 0,3 V vs. SCE. Nestes casos, o perfil evidencia o controlo por transporte de massa para baixas frequências.

Na ausência do oxigénio, as resistências do filme são maiores, com a excepção de 0,3 V vs. SCE, onde a resistência do filme é significativamente menor do que o calculado na presença de oxigénio. Este é o potencial correspondente a um pico de oxidação e pode estar relacionado com uma espécie intermediária mais estável na ausência de oxigénio.

Poli (verde de metileno)

No caso do PMG, o espectro registado para -0,6 V vs. SCE, na presença de O₂ (Figura 6.5A) é bastante diferente do que o do PNR, devido ao potencial de oxidação ser mais positivo para o PMG. O espectro apresenta um perfil de semicírculo com um segundo semicírculo pouco definido para baixas frequências.

O valor máximo da capacidade e mínimo da resistência do filme ocorrem em 0,0 V vs. SCE justamente na região do potencial de oxidação/redução. Na ausência de oxigénio (Figura 6.5B) observa-se um aumento na resistência do filme que passa de 0,89 para 7,63 kΩ cm². Porém as maiores diferenças são observadas à -0,3 V vs. SCE na ausência de O₂, quando o segundo semicírculo é substituído por uma linha recta em baixas frequências.

Poli (azul de metileno)

Os resultados obtidos para o PMB demonstram a componente de difusão à baixas frequências. A resistência do filme diminui entre os potenciais -0,6 V até -0,3 V vs. SCE de 3,78 kΩ cm² para 1,19 kΩ cm² e depois aumentam novamente em +0,3 V vs. SCE para 9,57 kΩ cm²; o perfil operacional do eléctrodo é muito semelhante ao obtido para o PMG.

Como no caso da PMG, o valor de capacidade atinge um valor máximo a 0,0 V vs. SCE, na presença de oxigénio, chegando a 1,79 mF cm⁻². Na ausência de O₂ ocorre uma diferença significativa para -0,6 V vs. SCE, quando o sistema assume um perfil mais resistivo, sem a evidência de um segundo processo interfacial.

Os resultados obtidos na ausência de oxigénio demonstram que a resistência máxima do filme é de 16,7 kΩ cm² para o potencial mais positivo, + 0,3 V vs SCE. Há processos difusivos quando o sistema é submetido à operação em potenciais mais negativos, quando as espécies como o oxigénio ou mesmo os monómeros não ligados à superfície podem se difundir através da matriz polimérica, o que foi comprovado pelos estudos de voltametria cíclica.

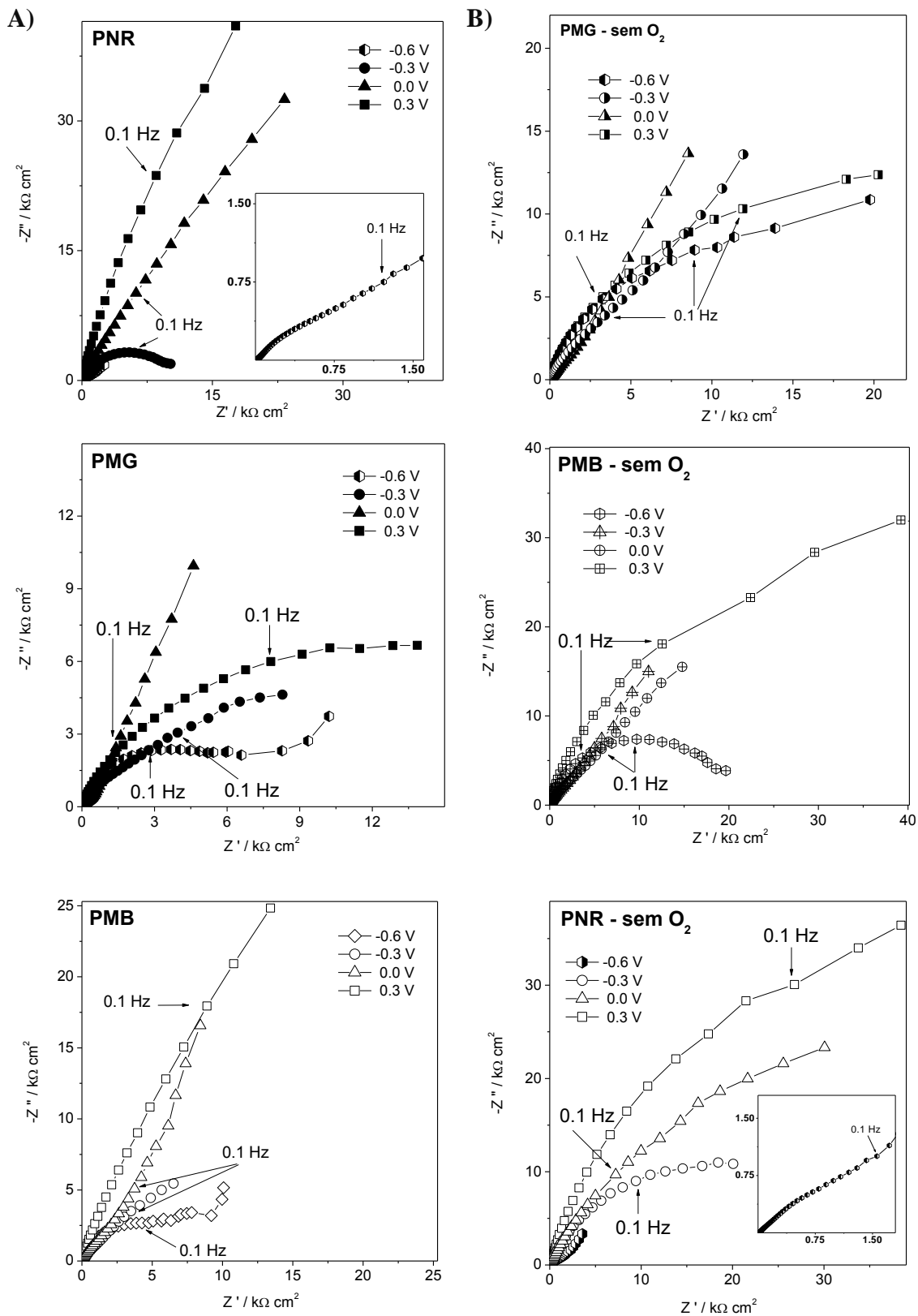


Fig. 6.5- Espectros de impedância no plano complexo obtidos em soluções tampão NaPBS 0,1 M + NaCl 0,05 M, pH 7,0, para -0,6, -0,3, 0,0 e +0,3 V vs. SCE para os filmes electropolimerizados PNR; PMG e PMB; A) na presença e B) na ausência de O₂.

Os polímeros apresentam diferentes características de interfaces sendo que, o PNR é significativamente diferente dos outros dois por não sofrer interferências na presença de oxigénio, em contraste com PMG e PMB, que em potenciais positivos, apresentaram alterações acentuadas nos perfis electroquímicos.

6.4 Conclusões

Os estudos de optimização de corantes fenazínicos demonstraram que os polímeros formam-se de maneiras diferentes sobre os substratos de carbono, e que são influenciados pelas suas estruturas químicas devido à formação dos seus referidos radicais catiões. Dos três polímeros estudados, o poli(vermelho neutro) apresenta a mais forte adesão à superfície do eléctrodo e o poli(verde de metileno) a mais fraca.

Os polímeros PMB e PMG apresentam respostas electroquímicas e de impedância semelhantes. A presença de oxigénio dissolvido em solução afecta o PMB e PMG para potenciais próximos de 0,0 V vs. SCE, região de potencial indicada para que estes polímeros actuem como mediadores redox em biossensores electroquímicos modificados com enzimas.

Os conhecimentos acerca da preparação e construção de filmes poliméricos foram aplicados nos estudos de desenvolvimento dos filmes poliméricos, apresentado no próximo capítulo.

CAPÍTULO 7

ELECTROPOLIMERIZAÇÃO SOBRE FILMES ULTRAFINOS

Neste capítulo serão apresentados os estudos de electropolimerização de monómeros fenazínicos azul de metileno sobre os os eléctrodos de cristal de quartzo revestidos com ouro (Au) e C/Au e do monómero vermelho neutro sobre filmes LBL (HA/Mb)₆ depositados em eléctrodos de cristal de quartzo cobertos com Au.

Estes estudos foram efectuados com o objectivo de avaliar as potenciais aplicações dos eléctrodos modificados para estudos electroquímicos em microbalanças de cristal de quartzo.

7.1 Electropolimerização de azul de metileno sobre eléctrodos C/Au

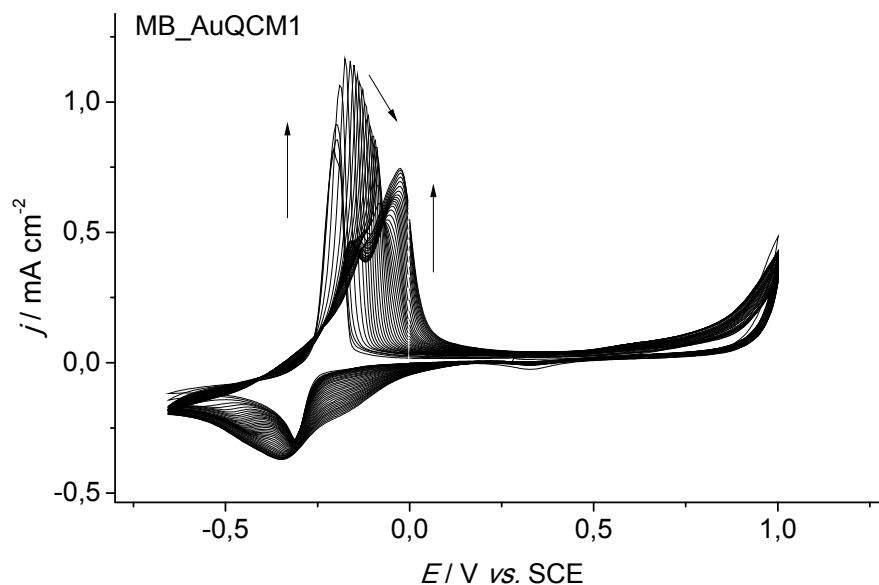
Uma vez que os filmes destinam-se a aplicações em electroquímica, será descrita a caracterização electroquímica por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância electroquímica. Também serão apresentados os estudos de construção dos filmes electropolimerizados sobre os diferentes substratos.

Para efeitos de aplicações dos eléctrodos revestidos com filmes de carbono, realizou-se estudos de electropolimerização de monómero azul-de-metileno (MB) sobre os eléctrodos de cristal de quartzo revestidos com ouro (Au) e C/Au.

Os filmes foram electropolimerizados sobre substratos de Au por voltametria cíclica numa solução contendo 1mM do monómero MB em Na₂B₄O₇ 0,025 M + NaOH 0,1 M + Na₂SO₄ 0,1 M pH 9,25 durante 40 ciclos. Para electropolimerização sobre substratos de filmes nanoestruturados de carbono, foram necessários apenas 30 ciclos. Para ambos os casos a voltametria foi aplicada nos intervalos de potencial entre -0,65 e +1,0 V vs. SCE a 50 mV s⁻¹.

A Figura 7.1 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para ambos os eléctrodos. Na Figura 7.1A observam-se os voltamogramas característicos da electrodeposição do PMB sobre o substrato de ouro. Neste caso a ocorrência de um pico à +0,2V vs. SCE corresponde à adsorção do monómero MB.

A)



B)

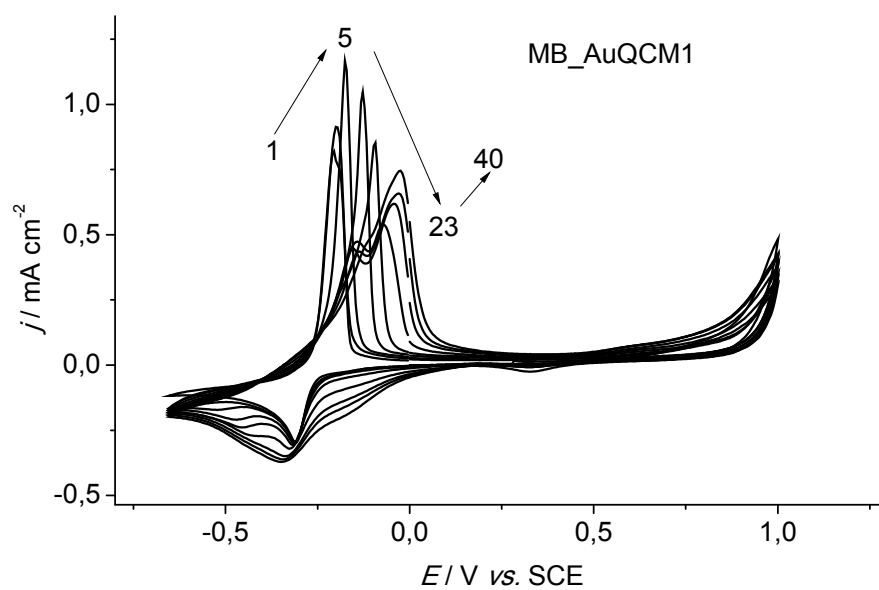


Fig. 7.1- Electropolimerização de MB em solução 1mM de MB sobre substrato de ouro em $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,025M + NaOH 0,1 + Na_2SO_4 0,1 M, pH 9,25; após 40 ciclos, nos intervalos de potencial entre -0,65 e +1,0 V vs. SCE a 50 mV s^{-1} . A) apresenta todos os ciclos e B) os ciclos que caracterizam o início dos diferentes processos.

Com o aumento do número de ciclos este pico tende a deslocar-se ligeiramente para potenciais mais positivos e diminuir de intensidade, ao passo que, contrariamente, o pico correspondente à formação do polímero PMB que surge aproximadamente em $-0,1$ V vs. SCE aumenta de intensidade e desloca-se para próximo de $0,0$ V vs. SCE.

Na Figura 7.1B observa-se melhor o processo de formação dos filmes, uma vez que foram seleccionados os ciclos mais importantes do processo. Nota-se que o pico de corrente correspondente à formação do monómero aumenta de intensidade do 1º para o 5º ciclo, apresentando uma intensidade máxima de $j = 1,2$ mA cm⁻²; a partir deste ciclo este pico diminui de intensidade. O pico referente à formação do PMB define-se melhor ao 23º ciclo e aumenta até ao 40º ciclo atingindo um valor de intensidade máxima de $j = 0,75$ mA cm⁻². Após o 40º não se observe mais o aumento da corrente.

A Figura 7.2A apresenta um estudo efectuado nas mesmas condições, porém, neste caso o substrato era composto por filme nanoestruturado de carbono (C/Au). A electropolimerização sobre estes substratos ocorre de forma mais acelerada, a corrente correspondente ao monómero ($j = 1,1$ mA cm⁻²) começando a diminuir de valor logo após o 3º ciclo. A formação do polímero é observada logo após o 12º ciclo, com o crescimento linear até o 30º ciclo ($0,85$ mA cm⁻²), mais rápido que para os eléctrodos Au. Mesmo assim, a intensidade de corrente registada no último ciclo de polimerização foi maior no caso do Au, porém, este filme não adere nesse substrato, o que também se nota nas medidas de QCM que serão apresentadas posteriormente. Este perfil de deposição é ligeiramente diferente da deposição no Au. A electropolimerização sobre os substratos depende das interacções entre o substrato e as espécies envolvidas no processo redox, e para os eléctrodos revestidos com filmes de carbono a electropolimerização dos MB é melhor que nos eléctrodos de filmes de ouro, devido a uma adesão mais forte do monómero na fase inicial do processo.

No processo de electropolimerização do MB onde os monómeros apresentam dois grupos amina-terciárias, as espécies catiónicas são formados para potenciais próximos de $+1,0$ V vs. SCE, considerados demasiadamente positivos para o ouro, uma vez que nas proximidades deste potencial há a evolução de oxigénio. A reacção de evolução do oxigénio compete pelos electrões disponíveis, limitando a reacção de formação dos radicais catiões. Isto é mais um facto que demonstra por que o processo

de formação é mais lenta nos substratos de ouro em relação às de substratos de carbono cujos potenciais de evolução de oxigénio encontram-se mais positivo.

O processo de deposição dos filmes apresenta perfis diferentes para cada tipo de eléctrodo, o que foi confirmado pelos estudos de QCM efectuados durante o processo de formação dos filmes. A Figura 7.3 apresenta os resultados obtidos e nela considera-se zero a frequência inicial para ambos os casos.

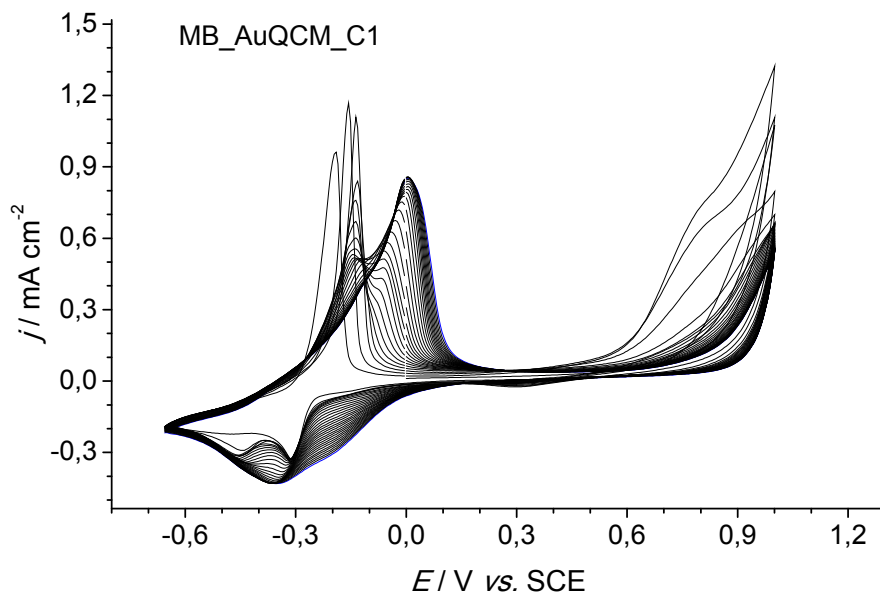
As variações das frequência no estudo com QCM indicam a formação de um filme mais espesso para o caso do eléctrodo de substrato de carbono, uma vez que a variação total de frequência nesse caso é de $\sim 1,32$ kHz maior que $\sim 0,98$ kHz, correspondente aos eléctrodos de Au

Na curva referente ao eléctrodo PMB/C/Au observam-se três perfis de variação de frequência distintos; o primeiro ocorre durante os 5 primeiros ciclos e apresenta uma variação de frequência de apenas ~ 55 Hz, o que corresponde apenas a uma variação de $11,0$ Hz por ciclo. A partir do 5º ciclo inicia-se um novo perfil que se estende até o 18º ciclo, e que apresenta uma variação frequência maior de $\sim 21,0$ Hz por ciclo.

Do 18º ao 40º ciclo, um terceiro perfil ocorre, com uma taxa de variação maior, de ~ 55 Hz por ciclo, indicando uma deposição mais accentuada do polímero. A variação total de frequência registada para o eléctrodo PMB/C/Au foi de $\sim 1,32$ kHz o que corresponde a uma massa de filme electropolimerizado de $\sim 16 \mu\text{g cm}^{-2}$.

Para o eléctrodo Au também são observados perfis distintos. O primeiro inicia-se no 1º ciclo estendendo-se até o 15º com uma variação frequência de $\sim 11,1$ Hz por ciclo. A partir deste ponto, observa-se um novo perfil que se estende até o último ciclo e que apresenta uma variação de frequência de $\sim 32,0$ Hz. A variação total de frequência é de 980 Hz o que corresponderia a uma massa total $\sim 12,08 \mu\text{g cm}^{-2}$.

A)



B)

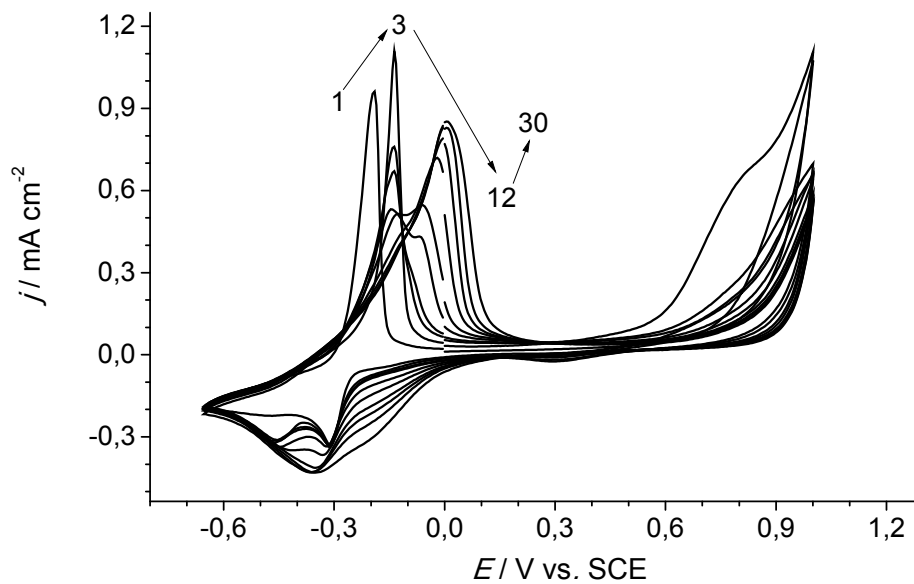


Fig. 7.2- Electropolimerização em solução contendo 1mM de monómero MB sobre substrato C/Au em $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.025M + NaOH 0.1M + Na_2SO_4 0.1 M pH 9.25; após 30 ciclos, nos intervalos de potencial de -0.65 e +1.0 V vs. SCE a 50 mV s^{-1} . A) apresenta todos os ciclos e B) os ciclos que caracterizam o início dos diferentes processos.

Para ambos os casos, os primeiros perfis estão directamente relacionados à adsorção do monómero, enquanto os segundos processos estão relacionados com a electropolimerização. Para o C/Au são necessários apenas 30 ciclos voltametricos, enquanto para os eléctrodos Au este processo ocorre mais lentamente o que significa que o filme formado possui menor espessura.

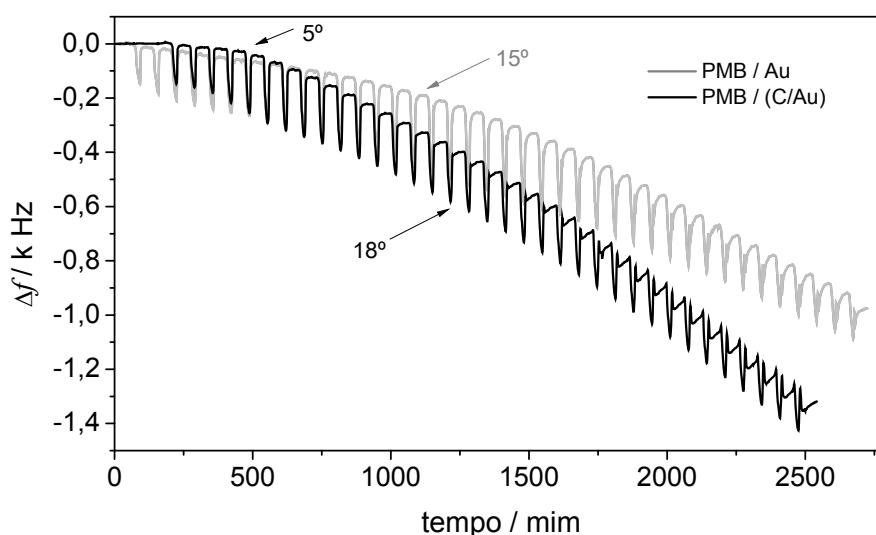


Fig. 7.3 - Variação de frequência de oscilação pelo tempo, registada durante o processo de electropolimerização dos filmes de PMB sobre substratos de ouro (PMB/Au) e carbono (PMB/C/Au).

Dadas as propriedades do eléctrodo modificado C/Au, consegue-se electropolimerizar um filme de PMB com mais eficiência do que nos eléctrodos Au. Para eléctrodos com áreas geométricas iguais e sobre as mesmas condições de deposição, consegue-se electropolimerizar filmes 33% mais espessos.

Quanto à estabilidade dos filmes electropolimerizados PMB, esta é baixa, devido à fraca interacção de PMB com a superfícies, uma vês que o polímero é hidrofílico[148].

Apesar da sua melhor interacção com o carbono que com o ouro, para ambos os casos, o filme dissolve-se facilmente no electrólito.. Por esta razão não foram efectuados estudos posteriores de estabilidade operacional dos eléctrodos.

Por apresentarem maior janela de potencial em relação aos de Au, os eléctrodos C/Au podem ser amplamente empregues em estudos de electropolimerizações de

monómeros tais como os corantes fenazínicos entre outros filmes poliméricos. O processo de formação dos filmes acompanhado pela microbalança de cristal de quartzo foi reproduzido satisfatoriamente após a optimização do procedimento de electropolimerização, com uma boa reprodutibilidade na construção dos filmes sobre os diferentes substratos.

7.2 Electropolimerização de vermelho neutro sobre filmes LBL

Para demonstrar a aplicabilidade dos eléctrodos modificados por filmes LBL de (HA/Mb) foi efectuado um estudo comparativo de electropolimerização de filmes de PNR sobre cristais piezoeléctricos revestidos com ouro e outros modificados com filmes multicamadas Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆.

O NR foi polimerizado seguindo o procedimento optimizado de preparação: em soluções KPBS 0,025 M + KNO₃ 0,1 M, pH 5,5 [183]. A electropolimerização dos monómeros NR é feita por voltametria cíclica como descrito no Capítulo 3.3.

7.2.1-Formação do PNR

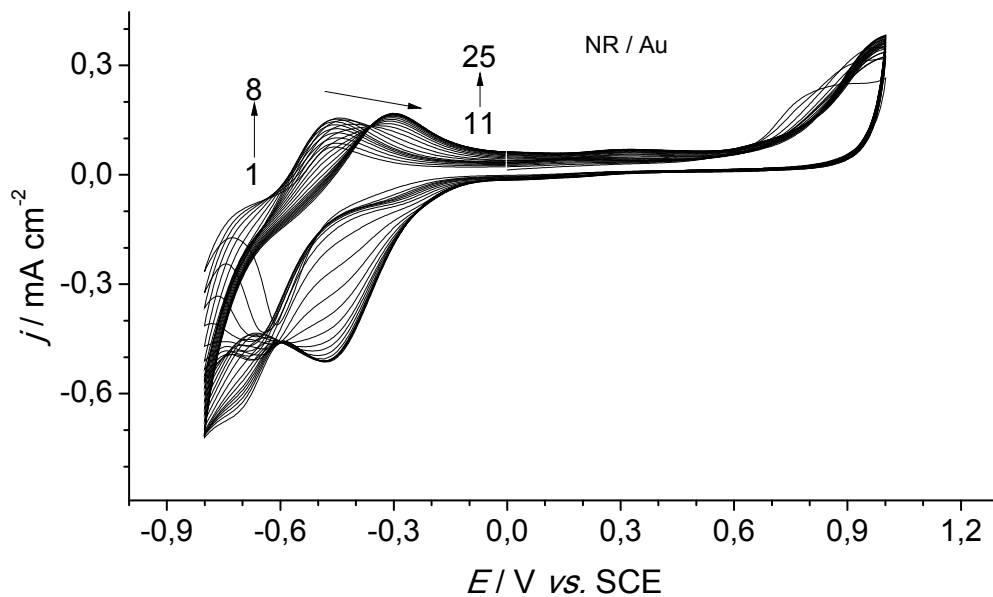
A reacção de polimerização do vermelho neutro (NR) ocorre inicialmente com a adsorção do monómero na superfície do eléctrodo de filme de carbono. Os radicais catiões formam-se em potenciais próximos de +0,8 V vs. SCE e com o decorrer dos ciclos voltamétricos o filme polimérico cresce sobre a superfície aumentando de espessura a cada ciclo.

Os voltamogramas relativos à electropolimerização do NR para ambos os substratos são apresentados na Figura 7.4. Na Figura 7.4A são apresentados os voltamogramas obtidos para a electropolimerização sobre os filmes de ouro. O voltamograma apresenta um perfil diferente do que foi obtido para os substratos de carbono (ver Capítulo 6), mostrando dois pares de picos. Isso sugere que nesse substrato, o potencial redox do monómero é diferente do polímero, semelhante ao que se observa no perfil de polimerização duma outra tinta fenazínica: azul de metileno (MB) (ver Capítulo 6).

Como se observa na Figura 7.4A, há dois picos separados por 0,15 V. O mecanismo de formação começa com o crescimento do pico correspondente a adsorção do monómero à $\sim -0,5$ V vs. SCE entre o 1º e o 8º ciclo. A partir deste ponto, o pico descrece de intensidade e um novo pico, correspondente ao polímero surge e aumenta de intensidade entre o 11º e o 25º ciclo, em $\sim -0,35$ V vs. SCE.

A Figura 7.4B apresenta os voltamogramas obtidos para a electropolimerização do NR sobre o substrato Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆. Devido às diferenças superficiais do filme LBL, a electropolimerização do NR ocorre de forma diferente. Nesse caso, os picos referentes ao monómero e ao polímero são coincidentes e aumentam de intensidade a partir do primeiro ciclo. A formação dos radicais catiões necessários para electrodeposição do NR ocorre de maneira mais facilitada, apresentando um pico de intensidade maior que a obtida para o eléctrodo de ouro. Isto se deve ao facto de que o eléctrodo modificado com filme de {HA/Mb} apresenta uma janela de potencial mais alargada que a do eléctrodo de ouro, que nesta região de potencial promove a evolução de oxigénio ao mesmo tempo que sofre processos de oxidação. Estes processos envolvem a transferência de electrões e competem com as reacções de formação dos radicais catiões necessários no processo de electropolimerização. O processo de formação dos filmes foi simultaneamente acompanhado pela microbalança de cristal de quartzo. Após a optimização do procedimento de electropolimerização, foi obtida uma boa reprodutibilidade na construção dos filmes sobre os diferentes substratos. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 7.5, que apresenta os resultados de variações de frequência resultante da deposição dos filmes a cada ciclo de varrimento de potencial.

A)



B)

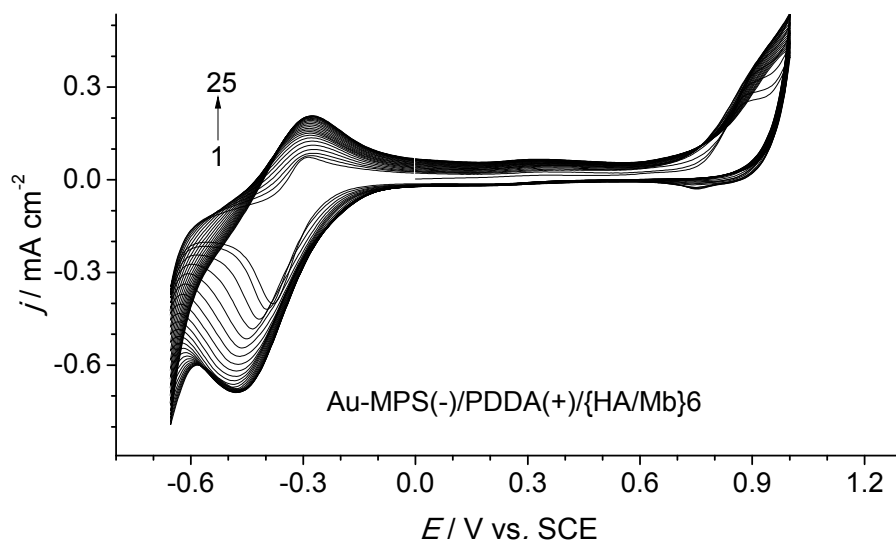


Fig. 7.4- Electropolimerização de NR em solução contendo 1mM de monómero NR Au) em soluções de KPBS 0,025 M + KNO_3 0,1 M, pH 5,5 durante 25 ciclos em intervalos de potencial entre -0,65 e +1,0 V vs. SCE a 50 mV s^{-1} , para A) substrato de ouro e B) Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆.

Como se observa na Figura 7.5, os perfis de deposição em ambos os eléctrodos são diferentes, e podem ser descritos como sendo três perfis de deposição para o eléctrodo modificado Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆ e de dois perfis para Au. No caso do Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆, a electropolimerização é lenta nos primeiros ciclos, sendo as variações de frequência registadas para os cinco primeiros ciclos de ~32 Hz por ciclo.

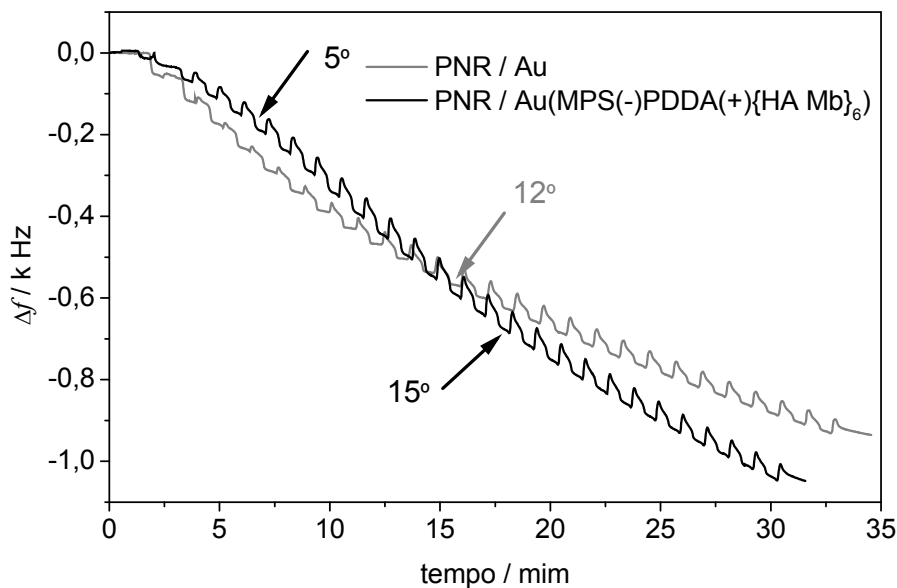


Fig. 7.5- Variação de frequência de oscilação pelo tempo, registada durante o processo de electropolimerização dos filmes de PNR sobre substratos de ouro e Au-(MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆.

A partir do 5º ciclo ocorre um segundo processo e há um aumento da taxa de variação que se estende até ao 15º, apresentando uma variação de 48 Hz por ciclo. Por sua vez o terceiro processo que se inicia no 16º ciclo termina ao 25º a uma taxa de variação total de ~41 Hz por ciclo. A variação total é de ~1,05 kHz o que corresponde a uma massa total de 12,9 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

Para o eléctrodo Au são observados dois perfis, sendo que o primeiro se estende até o 12º ciclo com uma variação média de ~39 Hz por ciclo, o segundo ocorre numa taxa mais lenta à ~33 Hz por ciclo, o que totaliza uma variação total de ~0,91 kHz correspondente a uma variação total de massa de 11,1 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

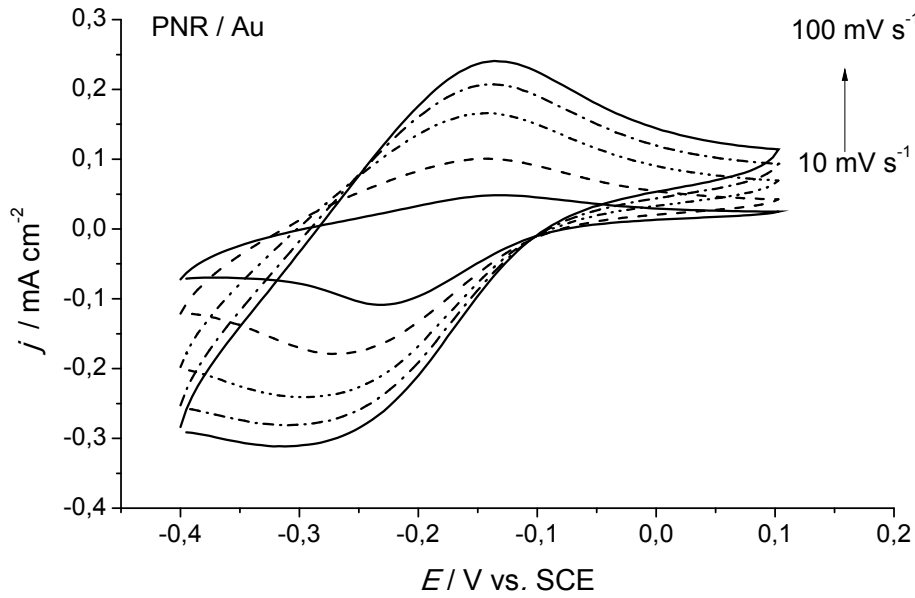
A análise da variação de frequência e sua correlação com as massas associadas indica que os eléctrodos Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆ apresentam filmes poliméricos 16% mais espessos que os obtidos para o ouro. Neste caso, apesar de apresentar diferentes constantes de variação de frequência, o que indica a ocorrência de processos de superfícies distintos, os eléctrodos modificados com filmes LBL apresentam melhores propriedades no que se refere à electropolimerização dos filmes de monómeros de NR.

Estudos de voltametria cíclica foram também feitos em soluções 0,1 M KCl a diferentes velocidades de varrimento entre os potenciais de -0,4 e +0,1 V vs. SCE para os eléctrodos PNR/Au e -0,6 a +0,1V vs. SCE para o eléctrodo Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆. As experiências tiveram como objectivo determinar a resposta electroquímica de ambos os eléctrodos modificados com PNR. A Figura 7.6A apresenta-se os resultados obtidos para o eléctrodo Au modificado.

Em todos os casos, os voltamogramas são influenciados pela velocidade de varrimento, que aumenta os valores dos picos de corrente tanto anódicas quanto catódicas, obedecendo uma relação linear com a raiz quadrada da velocidade de varrimento como apresenta a Figura 7.6B. Estes resultados demonstram que os processos electroquímicos ocorrentes nos eléctrodos modificados com filmes fenazínicos são controlados por difusão e são semelhantes aos relatados na literatura [193,194]. Neste caso específico, o processo redox é controlado pela difusão do contra-íão do electrólito que atravessa o filme polimérico desempenhando um papel importante na manutenção da electro-neutralidade da superfície do eléctrodo modificado com o polímero.

Para velocidades de varrimento maiores os voltamogramas apresentavam perfis pouco definidos, assim que o estudo foi feito só até 100 mV s⁻¹. Sublinha-se que os eléctrodos apresentam boa estabilidade física com perfeita adesão à superfície, bem como boa electroactividade após vários estudos voltamétricos e de espectroscopia de impedância electroquímica.

A)



B)

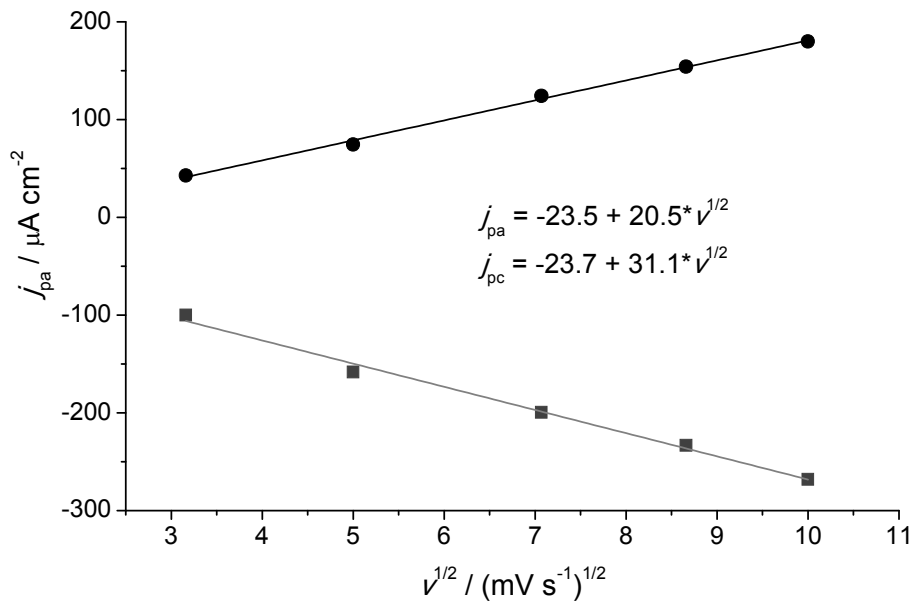


Fig. 7.6- A) Voltamogramas cíclicos para os eléctrodos modificados PNR/Au em KCl 0,1M a diferentes velocidades de varrimento entre 10-100 mV s⁻¹, B) dependência linear do corrente com $v^{1/2}$ correspondente aos voltamogramas apresentados na Figura 7.6A.

No caso dos eléctrodos modificados Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆, os perfis são diferentes Estes eléctrodos são compostos por multicamadas como substrato para o polímero, por esta razão a cinética do processo redox é mais lenta devido a dificuldade de mobilidade dos iões promovida pela estrutura complexa das multicamadas. Isto pode ser notado nos voltamogramas apresentados na Figura 7.7 onde se observa uma baixa definição dos picos de corrente anódica e catódica, que inviabilizam o cálculo preciso de suas intensidades de pico o que pode levar a interpretações incoerentes devido aos erros associados.

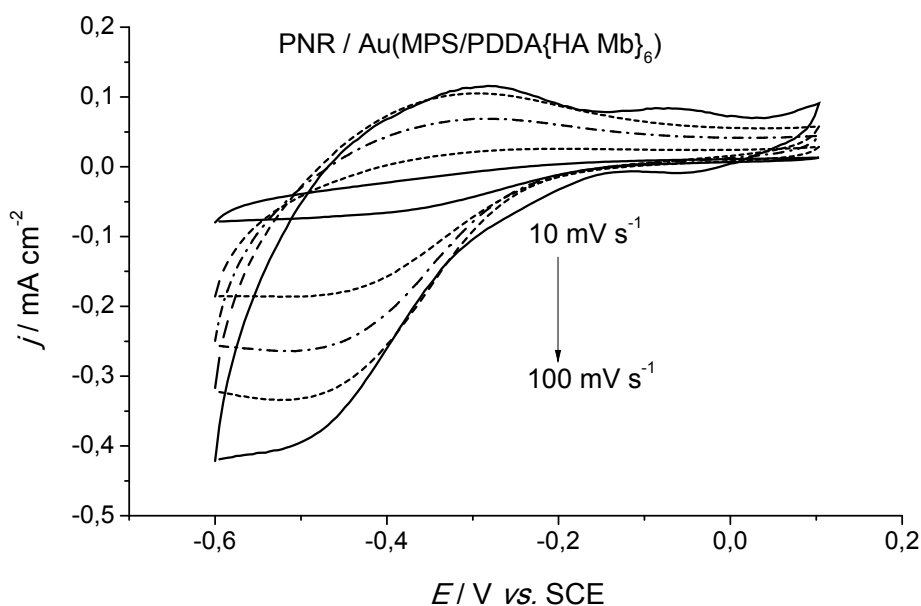


Fig. 7.7- Voltamogramas cíclicos para os eléctrodos modificados PNR/Au em KCl 0,1 M a diferentes velocidades de varrimento entre 10-100 mV s⁻¹.

Porém, apesar de não ser possível efectuar os cálculos, os voltamogramas evidenciam a dependência das intensidades de pico catódico e anódico em relação à velocidade de varrimento uma vez que os picos aumentam de intensidade mediante o aumento das velocidades de varrimento. Observa-se também um crescimento mais acentuado do corrente nos processos de redução, A cinética ocorre desse processo sendo mais mais rápida.

Tal como observado no caso dos eléctrodos PNR/Au, os eléctrodos modificados com filme de PNR/Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆ apresentaram boa estabilidade

física com uma boa adesão à superfície. Mostram também boa electroactividade após os ensaios voltamétricos e de espectroscopia de impedância electroquímica.

7.2.2-Espectroscopia de impedância electroquímica

A espectroscopia de impedância electroquímica foi utilizada para caracterização dos eléctrodos modificados por PNR. Para o caso do eléctrodo de ouro puro aplicaram-se dois potenciais: o OCP de $\sim -0,07$ V vs. SCE e um segundo potencial mais negativo de $-0,35$ V vs. SCE. No caso dos eléctrodos de ouro modificados com PNR foi medido um OCP de $\sim -0,27$ V vs. SCE, e para os eléctrodos modificados com PNR/Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆, um OCP de $\sim -0,14$ V vs. SCE. Para os eléctrodos modificados com PNR foram efectuados estudos com a aplicação dum terceiro potencial de $-0,48$ V vs. SCE, correspondente ao do pico de redução do PNR, Todos os estudos foram efectuados em soluções de KCl 0,1M.

Os espectros obtidos para o eléctrodo de Au são apresentados na Figura 7.8, e como se pode observar, apresentam perfis semicirculares com altos valores de impedância na ordem de duas dezenas de $k\Omega\text{ cm}^2$ para as experiências efectuadas no OCP. Como observado anteriormente nos estudos efectuados no Capítulo 5, os eléctrodos de cristais pizoeléctricos revestidos com ouro apresentam grande resistividade aos potenciais mais positivos que o potencial de circuito aberto e apresentam um perfil semicircular porém, com alta resistência.

Com a aplicação de um potencial mais negativo de $-0,35$ V vs. SCE, mais próximo da evolução de hidrogénio, obtêm-se uma diminuição dos valores de impedância devido ao aumento das trocas electrónicas na interface. A resistência à transferência de carga diminui, e o espectro apresenta-se como um quase-semicirculo, menor para o potencial de $-0,35$ V vs. SCE.

Os espectros obtidos para os filmes de ouro modificados com PNR são apresentados na Figura 7.9A, e evidenciam a interferência dos filmes electropolimerizados no processo de transporte de carga do eléctrodo. Como se observa, os valores de impedância diminuem significativamente para todos os potenciais e os espectros apresentam um perfil semicircular mais bem definido em ambos os casos.

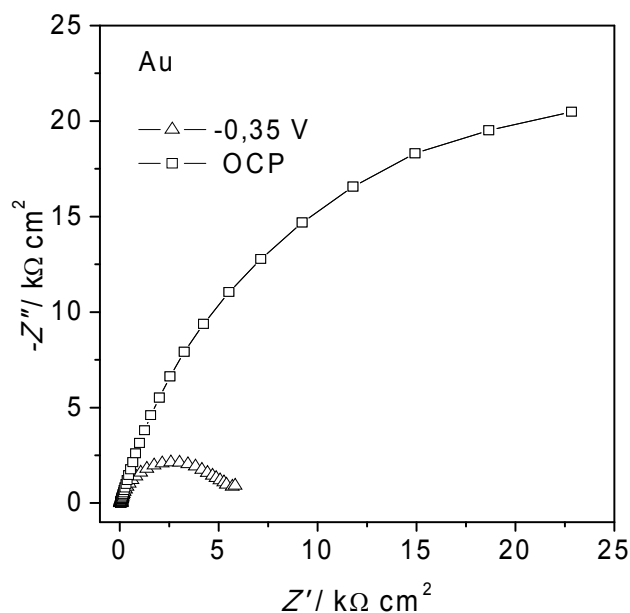


Fig. 7.8- Espectros de impedância obtidos para o eléctrodo de cristal de quartzo revestido de ouro em solução KCl 0,1M para os potenciais OCP e -0,35V vs. SCE.

Pelo facto dos potenciais -0,48V e -0,35V vs. SCE serem próximos aos dos respectivos potenciais de pico de redução e oxidação do PNR, a transferência de carga é maior nas interfaces, e por esta razão os espectros apresentam o perfil semicircular menos resistivo. Os mesmos resultados foram obtidos para os eléctrodos de multicamadas PNR/Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆, como apresenta a Figura 7.9B.

Os espectros obtidos foram modelados por um circuito equivalente cujo modelo é apresentado na Figura. 7.10, e que consiste numa resistência de célula, R_{Ω} , em série com uma combinação de resistência à transferência de carga, R_{ct} , que por sua vez está em paralelo com um elemento de fase constante (CPE_{dl}), o qual representa um condensador não ideal. Este condensador simula a capacidade da dupla camada e é descrito por $CPE = ((i\omega C)^{\alpha})^{-1}$. Os coeficientes α obtidos para os três eléctrodos foram em média 0,85 para o eléctrodo Au, 0,73 para o eléctrodo Au modificado com PNR (PNR/Au) e 0,68 para o eléctrodo modificado PNR Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆. Estes valores indicam claramente as diferentes rugosidades dos filmes formados, sendo que os eléctrodos modificados com polímero apresentam maior rugosidade.

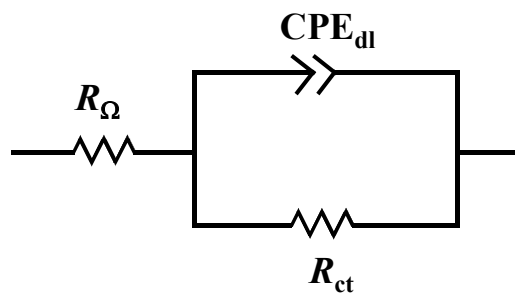
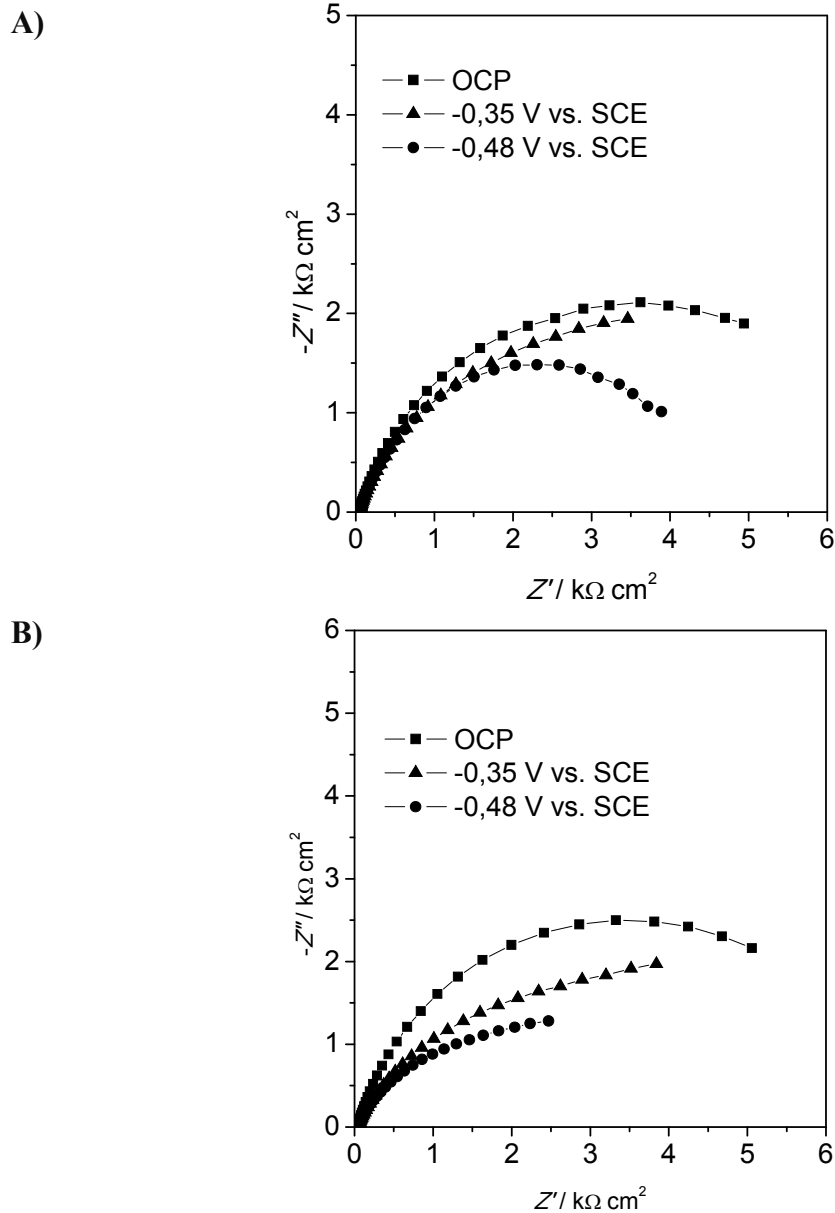


Fig. 7.10- Circuito equivalente utilizado para a modulação dos espectros de impedância obtidos.

Os valores calculados pelo circuito equivalente são apresentados na Tabela 7.1. Todos os eléctrodos apresentaram uma diminuição nas suas respectivas resistências à transferência de carga na medida em que os potenciais aplicados foram mais negativos. Isto resulta das transferências de electrões que ocorrem nestas regiões devido aos processos de redução. O eléctrodo Au apresenta a maior R_{ct} ao potencial em circuito aberto, por volta de $56 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, enquanto o eléctrodo de ouro modificado com PNR apresenta a menor R_{ct} de $4,65 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para o mesmo potencial. Na região do potencial de oxidação do PNR o eléctrodo PNR/Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆ apresenta a menor resistência $3,91 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ enquanto o eléctrodo PNR/Au a maior, $6,32 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. No caso do ouro a resistência é baixa devido à proximidade com o potencial da evolução de hidrogénio.

Tabela 7.1- Valores de resistências e capacidades obtidos pela modelação por circuito equivalente para os espectros apresentados na Figura 7.8 e 7.9, referentes aos eléctrodos Au, PNR/Au e PNR/Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆.

<i>E</i> / V vs. SCE	Tipo de eléctrodo					
	Au		PNR / Au		PNR / (HA Mb) ₆ /Au	
	<i>C</i> _{dl} / $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	<i>R</i> _{ct} / $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	<i>C</i> _{dl} / $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	<i>R</i> _{ct} / $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	<i>C</i> _{dl} / $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	<i>R</i> _{ct} / $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
OCP	35	56,04	97	4,65	106	6,86
-0,35	27	5,51	90	6,32	24	3,91
-0,48	-	-	170	5,79	143	5,82

Para o potencial mais negativo o eléctrodo PNR/Au apresenta a menor R_{ct} com valor de $5,79 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, bem próximo ao obtido para o eléctrodo PNR/(HA Mb)₆/Au, de $5,82 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Os eléctrodos PNR/Au apresentam maiores valores de capacidade, $179 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$ para o potencial $-0,48\text{V vs. SCE}$ e o eléctrodo de (PNR/Au (HA/Mb)₆), apresentam os menores, de $24 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$ para $-0,35 \text{ V vs. SCE}$. Os valores de

capacidade obtidos para os eléctrodos modificados são maiores que os obtidos para os eléctrodos de ouro puro. Este factor está directamente relacionado com as diferentes rugosidades dos filmes como as suas porosidades e mobilidades dos contra iões. Os filmes mais rugosos apresentam maiores capacidades que pode se explicar pela equação [69].

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_f \frac{A}{L} \quad (7.1)$$

onde

C = Capacidade / F cm⁻²

ε_0 = Constante de permitividade eléctrica do vácuo

ε_f = Constante dieléctrica do filme (interface)

A = Área do condensador

L = Espessura das placas do condensador (dupla camada)

Apesar do eléctrodo de multicamadas de ácido hialurónico e mioglobina apresentar maior rugosidade, este também apresenta significativa porosidade o que permite a mobilidade dos iões que passam através das camadas do filme. Isto altera a constante dieléctrica mediante o potencial aplicado e é evidente no potencial de -0,35 V vs. SCE, quando a capacidade atinge o menor valor, provavelmente por conta da diminuição da constante dieléctrica do filme.

Devido a esta porosidade e da mobilidade de iões pelo interior das multicamadas, os eléctrodos PNR/Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆, apresentam valores de capacidade menores que os PNR/Au, cuja constituição e estrutura se resumem à superfície de ouro e do filme de PNR. A análise comparativa entre ambos os eléctrodos modificados com PNR indica que com a excepção da operação ao OCP, os eléctrodos de filme de multicamadas apresentam boas propriedades electroquímicas e potencialidades para estudos de processos difusivos dos iões metálicos quando comparados aos de ouro modificados com o PNR.

7.3 Conclusões

A electropolimerização de azul de metileno sobre eléctrodos C/Au foi mais rápida e eficientemente que nos filmes de ouro puro. Os eléctrodos de filme nanoestruturados de carbono apresentaram-se como melhores substratos para os filmes de PMB e foi possível determinar numa série de experiências as diferentes velocidades de formação que variam de substrato para substrato.

Os filmes de PMB formam-se melhor sobre os substratos de C/Au, o que mostra o seu potencial de aplicação como material de eléctrodo, especialmente quanto à sua aplicação como substrato para estudos de electropolimerização dos filmes. Os resultados obtidos demonstram a viabilidade do desenvolvimento de um filme de carbono grafite nanoestruturado sobre o cristal piezoeléctrico de quartzo apresentando boas características físicas e electroquímicas, e que pode contribuir significativamente para os estudos de processos de eléctrodos em estudos comparativos a outros filmes de carbono.

Os melhores resultados foram obtidos para os filmes de NR electropolimerizados sobre os eléctrodos modificados PNR/Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆. As características químicas e morfológicas destes filmes permitem uma melhor adesão dos filmes poliméricos em comparação ao eléctrodo de ouro. Os estudos electroquímicos efectuados demonstraram que eléctrodos de PNR/Au-MPS(-)/PDDA(+)/{HA/Mb}₆ apresentam menores resistências à transferência de cargas que os eléctrodos modificados PNR/Au.

A melhoria nas propriedades electroquímicas destes filmes é objecto de interesse, pois valida aplicação em estudos com filmes electropolimerizados. Para ambos os polímeros PMB e PNR efectuaram-se estudos dos processos de deposição dos filmes utilizando a técnica de QCM como ferramenta para a monitorização do processo de formação dos polímeros. Com isto foi possível elaborar e avaliar modelos para descrever os processos de construção. Os resultados obtidos fornecem informações valiosas sobre o mecanismo de deposição dos filmes e ajudam na elucidação do mecanismo de deposição destes filmes nos diferentes substratos.

CAPÍTULO 8

CARACTERIZAÇÃO DOS ELÉCTRODOS COMPÓSITOS DE CARBONO

Neste capítulo será apresentado o estudo de caracterização electroquímica de eléctrodos de um novo material compósito composto por carbono grafite e acetato de celulose. O novo material, mais flexível que os anteriores, foi caracterizado por estudos voltamétricos e de espectroscopia de impedância electroquímica.

Também foi efectuado um estudo de microscopia electrónica de varrimento de modo a obter informações acerca da morfologia da superfície do eléctrodo compósito.

8.1 Introdução

Eléctrodos de matérias compósitos condutores incorporados em matrizes isoladoras foram desenvolvidos inicialmente por Adams em 1958 em sua obra pioneira sobre um novo eléctrodo de pasta de carbono [195]. Desde então, vários procedimentos foram desenvolvidos para o fabrico de eléctrodos de pasta de carbono. Estes materiais compósito condutores consistem em um conjunto de microeléctrodos dispersos aleatoriamente sobre uma superfície, e cujos “efeitos de borda” dos grãos de carbono contribuem significativamente para a corrente faradáica.

As partículas condutoras incorporadas nas matrizes apresentam diferentes tamanhos e formas, e por isto não obedecem aos modelos teóricos utilizados para descrever o comportamento electroquímico dos eléctrodos de partículas condutoras por se basearem em superfícies uniformemente distribuídas [196, 197].

Os eléctrodos feitos de pasta de carbono têm sido amplamente utilizados em medidas electroquímicas. As composições variam numa extensa gama de materiais; todavia, em sua maioria utilizam diferentes tipos de carbono, aprisionadas num ligante, sendo as matrizes poliméricas as mais utilizadas. [198, 199].

Os eléctrodos de materiais compósitos oferecem algumas vantagens em relação aos tradicionais de apenas uma fase condutora, tais como carbono vítreo, platina ou

ouro, pois podem ser fabricados com grande flexibilidade em vários tamanhos e formas, o que torna fácil adaptá-los aos sistemas desejados [200]. São facilmente modificáveis, permitindo a incorporação de componentes de preenchimento diferentes, por exemplo enzimas, cofactores, mediadores, catalisadores etc. [201-204].

Entre os materiais compósitos, destacam-se os eléctrodos de grafite como componente condutor que apresentam boas características tais como, elevada resistência mecânica, relativa simplicidade de preparação e de renovação de superfície e baixo custo de fabricação [205]. Partículas de carbono incorporadas em novos materiais são extensamente estudadas com o objectivo de se desenvolver eléctrodos de matrizes poliméricas que são química, física e electroquimicamente estáveis e com boas propriedades electroquímicas, para as suas aplicações em variadas situações [207-214].

Entre muitos materiais utilizados como matriz polimérica para eléctrodos de compósitos, o acetato de celulose (CA) aparece como uma alternativa interessante. Este material é amplamente utilizado na fabricação de membranas contendo diferentes biomoléculas ou compostos redox. Também é utilizado como selector no fabrico de membranas de exclusão de tamanho em sensores electroquímicos e empregue com sucesso na oxidação eléctrocatalítica. É aplicada na fabricação de biossensores de peróxido e como sensor de ascorbato [215-219].

Neste trabalho, foi desenvolvido um novo material compósito flexível à base de grafite e acetato de celulose (CA) que foi utilizado como material de eléctrodo e caracterizado electroquimicamente por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância electroquímica [35]. Os eléctrodos também serviram como substrato para o electropolimerização do vermelho neutro que foi usado com sucesso como um mediador na determinação de ácido ascórbico [35]. Neste capítulo será apresentado o estudo de caracterização electroquímica desses eléctrodos bem como, a partir das técnicas de microscopia electrónica de varrimento.

8.2 Eléctrodos de materiais compósitos

O eléctrodo desenvolvido é feito à base de gel de acetato de celulose dissolvido numa mistura de solventes, contendo acetona e ciclohexanona e pó de grafite, misturado continuamente. A suspensão de grafite homogénea obtida foi deixada para secar por um

período de 24 h em placas de Petri e removida posteriormente como folhas de espessura $\sim 0,7$ mm. Destas folhas foram produzidos os eléctrodos em pedaços cortados de 5 mm x 5 mm que foram conectados a um fio condutor e isolados com material isolador.

Antes dos estudos voltamétricos, os eléctrodos foram polidos em papel abrasivo e depois pré-tratados electroquimicamente com a aplicação de um potencial fixo de + 0,9 V vs SCE. Em seguida foram submetidos a um varrimento cíclico de potencial de cinco ciclos entre -1,5 a +1,5 V vs SCE à uma velocidade de varrimento de 100 mV s⁻¹.

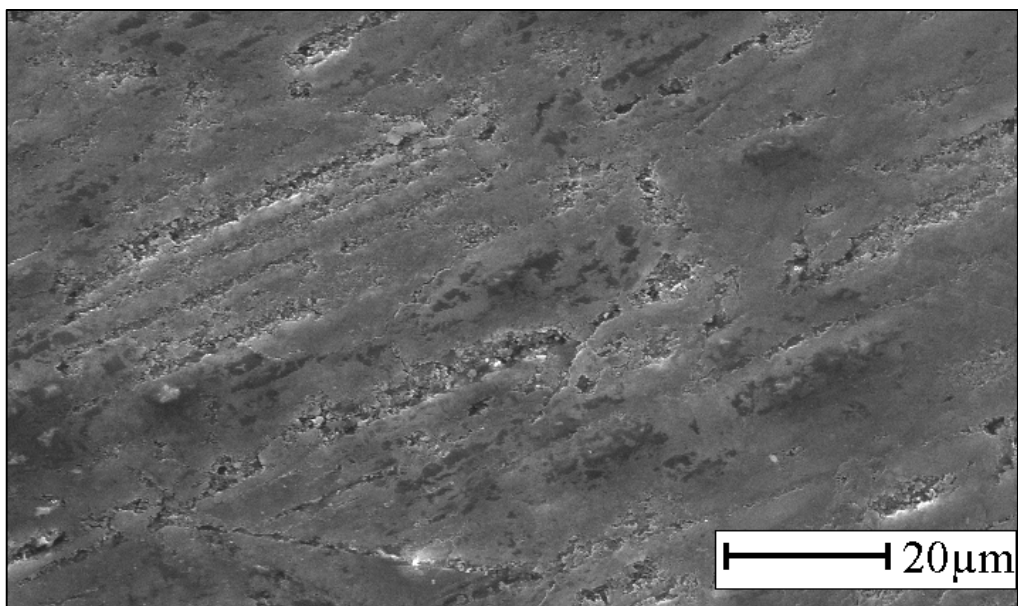
8.3 Microscopia electrónica de varrimento

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) foi utilizada com o objectivo de fornecer informações sobre a estrutura, tamanho e distribuição das partículas de grafite na matriz polimérica de acetato de celulose, bem como para a análise da morfologia da superfície do eléctrodo. A Fig.8.1 apresenta duas micrografias da superfície de um eléctrodo CA, de superfície pré-tratada e polida tal como descrito. As imagens feitas pelo microscópio electrónico de varrimento foram obtidas por estudos efectuados a uma energia de 15 keV. Os resultados apresentam superfícies de eléctrodo heterogéneas, com áreas mais claras associadas à matriz polimérica bem como as áreas mais escuras que correspondem às microestruturas de grãos de grafite.

Na Figura 8.1A, observa-se que os grãos de grafite apresentam tamanho médio entre 3 e 5 μm e estão dispersos por toda a matriz polimérica. Porém, na Figura 8.1B, observa-se na imagem ampliada, as estruturas de dimensões ainda menores permeando os espaços entre os grãos e que teriam dimensões da ordem de 0,1 μm . Nota-se também que há formações de aglomerados de polímeros evidenciados pelas cores mais claras. O processo de formação dos filmes ocorre naturalmente à uma baixa taxa de evaporação dos solventes (temperatura de $\sim 20^\circ\text{C}$), o que resulta na formação de uma superfície relativamente lisa com defeitos e imperfeições em escala micrométrica.

No entanto, devido ao processo de polimento, algumas estruturas mais duras são arrancadas da superfície criando defeitos como riscos e falhas, que podem ser melhor vistas na Figura 8.1B. As imagens demonstram que há uma certa rugosidade e ocorrência de poros e buracos com dimensões inferiores a 5 μm .

A)



B)

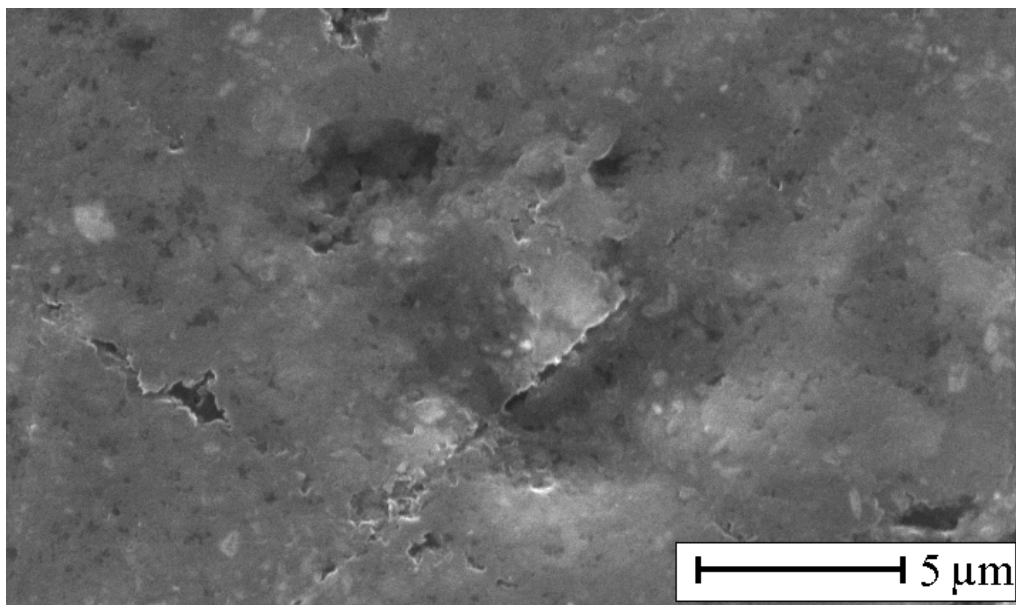


Fig. 8.1- Micrografia obtida por microscopia de varrimento electrónico para eléctrodos compósitos de grafite polidos e pré-tratados electroquimicamente. A) a superfície do eléctrodo e B) a ampliação.

Do ponto de vista electroquímico, a porosidade do material e a rugosidade provocada durante o processo de polimento contribuem para um aumento da área electroactiva do eléctrodo composto. De mesma forma, o desempenho electroquímico dos eléctrodos, é fortemente afectado pela presença do material isolador que reveste as partículas de grafite e assim inibe as trocas de electrões aumentando a resistência dos eléctrodos.

8.4 Espectroscopia de impedância electroquímica

A espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) foi utilizada para caracterizar as propriedades interfaciais dos eléctrodos CA. Os estudos foram realizados em eléctrodos polidos e não polidos aplicando-se potenciais -0,8 até + 0,8V vs. SCE em soluções tampão NaPBS 0,1 M, pH 7,0.

Os espectros obtidos são apresentados na Figura 8.2. Pelos perfis dos espectros e suas magnitudes de impedância, pode-se dizer que os eléctrodos apresentam alta resistência e capacidade, porém são estáveis electroquimicamente na gama de potencial aplicada.

Para modelar os espectros utilizou-se um circuito equivalente que foi escolhido tendo em consideração a rugosidade e heterogeneidade da superfície composta por espécies isoladoras (polímeros) e condutoras (grafite). Portanto, foi utilizado um elemento de fase constante (CPE), usualmente utilizado em circuitos equivalentes para modelar eléctrodos compósitos [220-221]. O circuito equivalente é apresentado na Figura 8.3 e consiste numa resistência da célula, R_{Ω} , ($\sim 23 \Omega \text{ cm}^2$) em série com um elemento de fase constante, $CPE_f = ((i\omega C)^{\alpha})^{-1}$, que representa a capacidade do material polímero/grafite, em paralelo com uma resistência a transferência de carga, R_{ct} , e uma capacidade da dupla camada expressa por C_{dl} .

Os valores de R_{ct} , CPE_f e valores C_{dl} obtidos pela modelação com o circuito equivalente para eléctrodos polidos e não polidos mediante o potencial aplicado são apresentados na Figura 8.4, 8.5 e 8.6.

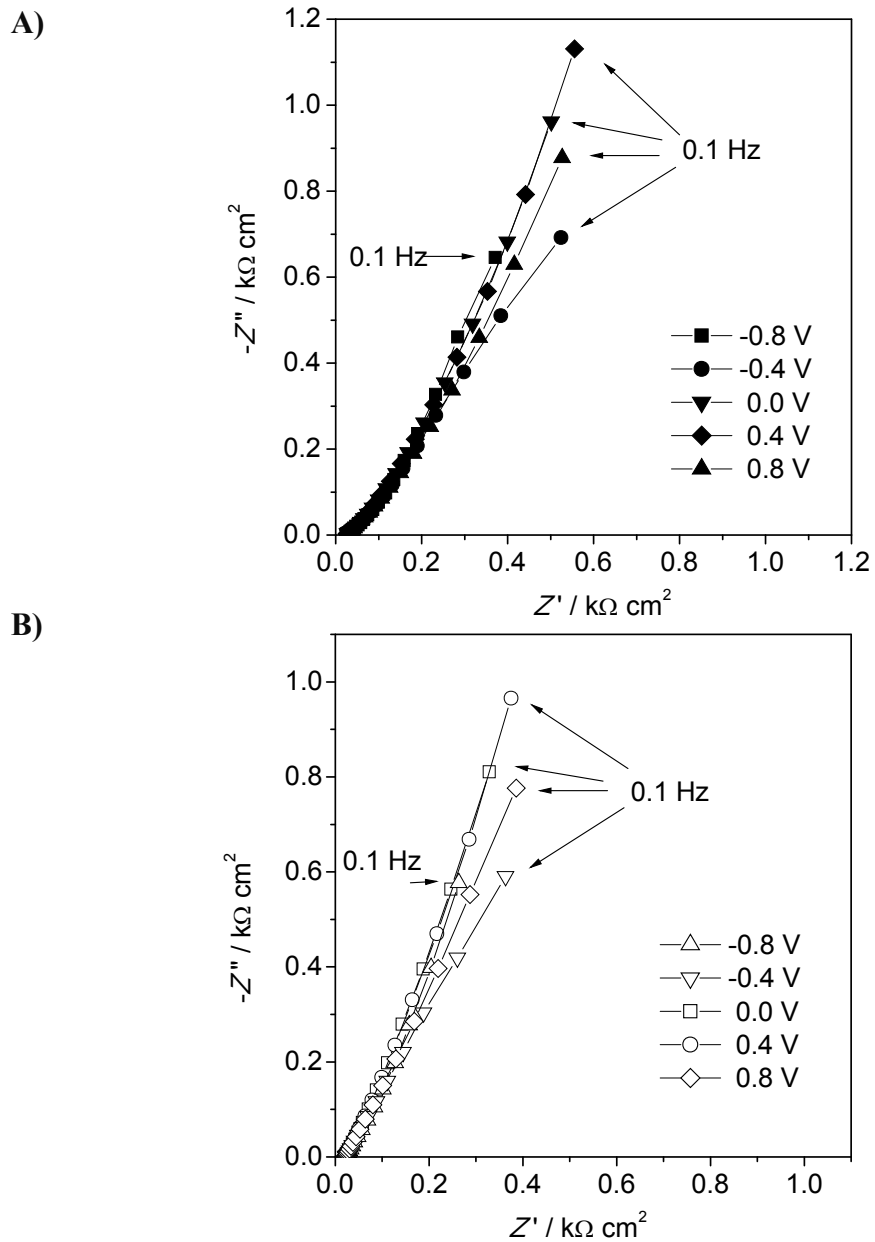


Fig. 8.2- Espectros de impedância obtidos para as experiências em soluções de tampão NaPBS, 0,1 M + NaCl 0,05 M, pH 7,0, paraeléctodos A) não polidos e B) polidos.

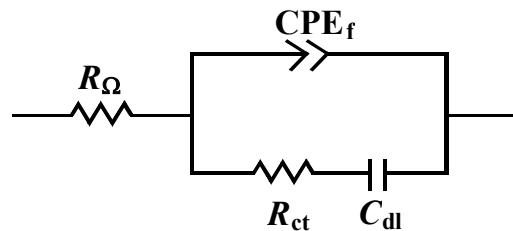


Fig. 8.3- Circuito equivalente proposta para modelar os espectros obtidos.

Os eléctrodos não polidos apresentam valores de resistência R_{ct} , semelhantes para todos os potenciais aplicados. O eléctrodo não polido CA₁ apresenta R_{ct} de 0,26 k Ω cm² em -0,8 V, que decresce ligeiramente para 0,24 k Ω cm² a 0,0 V, e aumenta novamente para 0,36 k Ω cm² a 0,8 V vs SCE.

O perfil de variações de resistências com o potencial é também observado para os eléctrodos não polidos, porém, neste caso são observados valores de resistência superiores, que podem estar associados à rugosidade e diferenças na concentração de espécies condutoras expostas na superfície (ver Figura 8.4).

Para os eléctrodos polidos, observa-se um aumento nos valores R_{ct} em relação aos polidos, o processo de polimento provocando mudanças na composição da superfície exposta do. Os valores máximos de R_{ct} para o eléctrodo CA₁, foram 0,89 k Ω cm² e 1,28 k Ω cm² para os potenciais -0,6 e 0,6 V vs SCE, respectivamente, correlacionas com a redução e a oxidação das espécies de carbono que no eléctrodo não polido não se observam, devido à película de filme isolador de acetato de celulose que recobre a superfície.

Estes resultados indicam que apesar das fases condutoras serem recobertas pelo filme polimérico, esta combinação polímero/grafite apresenta propriedades eléctricas interessantes do ponto de vista prático, pois não estão susceptíveis a processos de adsorção observados para o caso dos eléctrodos polidos para estes potenciais. O transporte de electrões não é dificultado na interface electrólito/polímero/grafite, enquanto eléctrodos de grafite podem sofrer bloqueamento da superfície o que resulta na dificuldade de troca dos electrões [223].

Por sua vez, a baixa atividade eléctrica do filme polimérico que recobre os grãos de carbono é limitada pela espessura do eléctrodo que é estimada como ~0,1 a 0,5 μ m. Quanto mais espesso o filme maior será a barreira de potencial entre a grafite e o polímero e portanto menor as possibilidades de trocas de electrões. Os valores de capacidade das interfaces aumentam após o polimento, devido principalmente a rugosidade, mas também pelas diferenças na composição da superfície dos eléctrodos. O expoente α do CPE é 20% maior para os filmes polidos, sendo de 0,58 para os eléctrodos não polidos e 0,7 para os polidos, o que evidencia a diminuição da rugosidade da superfície dos eléctrodos.

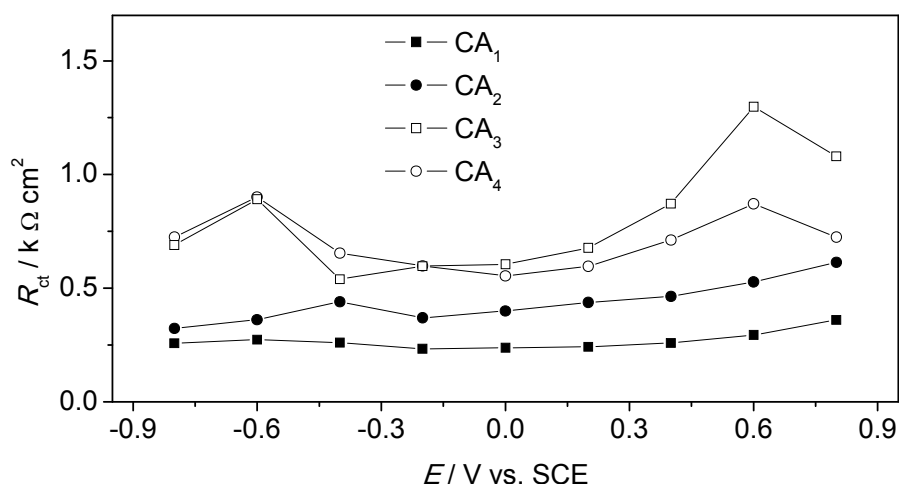


Fig. 8.4- Valores de R_{ct} em relação aos potenciais aplicados para os eléctrodos de celulose polidos (CA₁ e CA₂) e não polidos CA₃ e CA₄).

Os valores de capacidade dos filmes (CPE_f) obtidos para o eléctrodo CA₁, apresentam perfil quase constante no intervalo de potencial de -0,8 V a -0,4 V, situando-se em torno de $1,5 \text{ mF cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ com uma variação de $0,1 \text{ mF cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Para os potenciais mais positivos a capacidade decresce para $1,0 \text{ mF cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e posteriormente aumenta a partir de +0,4 V para $1,2 \text{ mF cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a +0,8 V vs. SCE.

O mesmo perfil de CPE_f demonstrando dependência com o potencial foi observado para o CA₂. O material comporta-se como um conjunto de pequenos condensadores, pela existência de grãos de grafite dispersos aleatoriamente na matriz de polímero. Devido ao processo de polimento das superfícies, ocorrem mudanças superficiais que acabam por alterar os espectros.

As diferenças de valores de capacidade para todos os potenciais aplicados aos eléctrodos não polidos (CA₁ e CA₂) são em média $0,2 \text{ mF cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para cada potencial, enquanto para os eléctrodos polidos, variam entre os valores de 0,3 e até $0,1 \text{ mF cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ com o potencial aplicado, o que confirma as diferenças na composição dos materiais após o polimento.

Na Figura 8.6 são apresentados os valores de C_{dl} associados à dupla camada eléctrica. Como se nota, ambos os eléctrodos (polidos e não polidos) apresentam boa estabilidade em termos de capacidade numa larga gama de potenciais entre -0,4 V e

+0,8 V vs SCE. Os valores permanecem na ordem de $\sim 0,15 \text{ mF cm}^{-2}$ para os eléctrodos polidos e $\sim 0,10 \text{ mF cm}^{-2}$ no caso dos eléctrodos polidos.

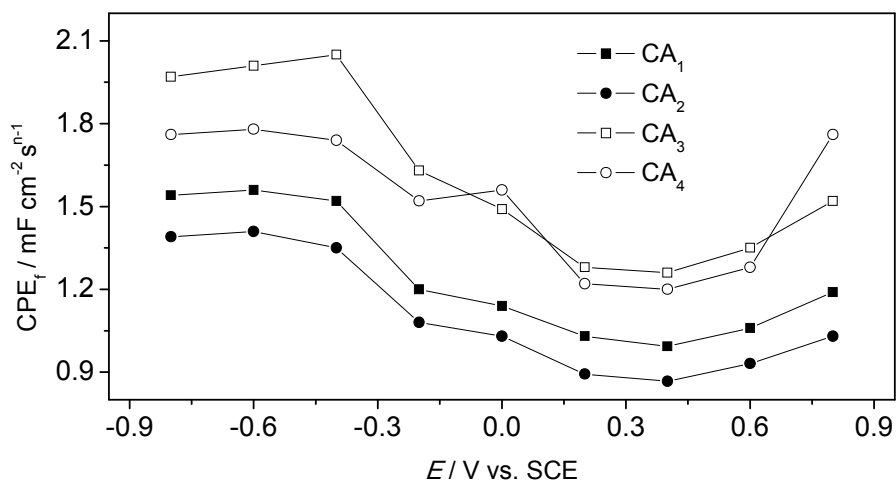


Fig. 8.5- Valores de CPE_f em função do potencial para os eléctrodos de carbono e acetato de celulose polidos (CA₁ e CA₂) e não polidos (CA₃ e CA₄).

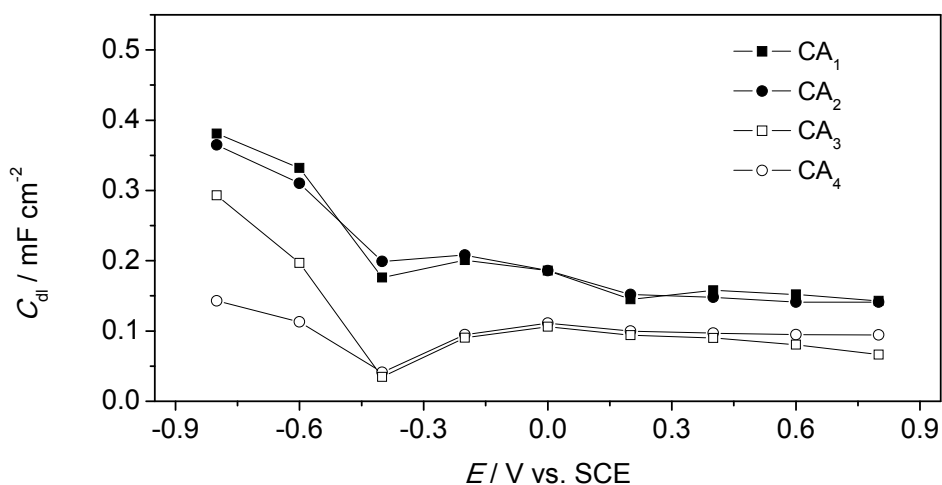


Fig. 8.6- Valores de C_{dl} em função do potencial para os eléctrodos de materiais de carbono e acetato de celulose polidos (CA₁ e CA₂) e não polidos (CA₃ e CA₄).

Para potenciais mais negativos que -0,4 V os valores de C_{dl} aumentam devido à organização da dupla camada, resultante da polarização do material. Os eléctrodos polidos apresentam menores valores de capacidade devido às diferenças superficiais. Considerando que a constante dielétrica do sistema não se altera, o factor que exerce influência no resultado final da capacidade é a espessura da dupla camada. Desta forma,

a dupla camada dos eléctrodos polidos, apresenta espessura maior e um maior grau de organização.

Como demonstrado, o processo de polimento dos filmes promove alterações nos perfis electroquímicos e físicos do eléctrodo. Os resultados obtidos nos estudos de impedância estão de acordo com os outros estudos efectuados durante os processos de desenvolvimento e aplicação dos eléctrodos compostos de grafite e acetato de celulose [35] e fornecem novas informações acerca do funcionamento dos eléctrodos mediante as suas condições de pré-tratamento e operação na região da janela de potencial estudada.

8.5 Conclusões

Os estudos de caracterização efectuados nos novos materiais compósitos à base de acetato de celulose e grafite demonstraram as boas propriedades eléctricas dos eléctrodos e suas potenciais aplicações em electroquímica. Os estudos de impedância electroquímica demonstraram que o processo de polimento modifica a superfície do eléctrodo e consequentemente as propriedades interfaciais dos eléctrodos, tornando-os mais activos.

Devido às diferenças superficiais, os eléctrodos polidos apresentam menores valores de capacidade resultante das modificações na dupla camada eléctrica.

Os eléctrodos não polidos cujas fases condutoras encontram-se revestidas por películas do polímero, apresentam boa condutividade, sem no entanto estarem sujeitas aos processos de adsorção observados nos casos dos eléctrodos polidos para determinados potenciais.

Neste trabalho foram estudadas as características deste novo tipo de eléctrodos à base de carbono grafite. As informações sobre os efeitos do polímero isolador no processo de transferência de electrões são muito úteis para o desenvolvimento de outros tipos de electrões compósitos de carbono incorporados noutros tipos de polímeros.

CAPÍTULO 9

ESTUDO DE CORROSÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE COBRE

Neste capítulo serão apresentados os estudos de corrosão de filmes nanocristalinos de cobre depositados por pulverização catódica à baixas e diferentes pressões parciais de N₂ e Ar. Os novos filmes constituídos por grãos de dimensões inferiores a 30 nm foram obtidos através de um processo controlado pelas pressões parciais dos gases no interior da câmara de deposição.

As propriedades electroquímicas foram investigadas por estudos de curvas de polarização e espectroscopia de impedância electroquímica e foram comparados com amostras de cobre puro. Os resultados apontam significativas variações nas correntes de corrosão entre as amostras directamente relacionadas com as propriedades estruturais dos filmes. A morfologia das superfícies das amostras foi analisada por microscopia electrónica de varrimento.

9.1 Introdução

O cobre é um dos metais mais importantes da sociedade moderna sendo amplamente estudado nos últimos anos não somente por suas aplicações no campo da mecânica e da electrónica, mas também devido às suas propriedades e susceptibilidade às interacções com moléculas biológicas. Nos últimos anos, alguns investigadores tem dado especial atenção aos estudos de interacções entre cobre e proteínas com o objectivo de explorar os fenómenos biológicos relacionados ao transporte de metais nas suas formas iónicas [224-226].

Muitos destes estudos empregam a microbalança de cristal de quartzo (QCM) como sensor para determinar e estudar as interacções a adsorções de moléculas como a albumina sérica bovina (BSA) e a superfície de filmes de cobre electrodepositados sobre substratos de ouro [227-229]. Outros estudos aplicam a QCM na monitorização do mecanismo de interacção entre os iões metálicos e a molécula albumina sérica bovina, BSA [227].

Porém o cobre apresenta alguns desafios para os estudos devido às suas propriedades naturais. Este metal apresenta um diagrama de fases extremamente complexo [230]. A sua electrodeposição e corrosão/dissolução têm sido estudadas na presença de soluções ácidas contendo íons cloreto entre outros [231-233]. Estudos recentes têm avaliado o processo de destruição e reconstrução de camadas oxidadas de cobre removidas mediante irradiações de impulsos de ultra-som, registrados simultaneamente por espectroscopia de impedância electroquímica [234].

Estudos como estes têm por interesse determinar os mecanismos de reconstrução de superfícies mediante o ataque e os mecanismos de inibição da corrosão [235, 86].

As ligas metálicas de cobre apresentam boa resistência à corrosão devido à formação de camadas oxidadas sobre as superfícies em geral, atribuídas à formação do óxido cuproso (Cu_2O) [236-238]. No entanto, na presença de oxigénio, de cloretos, sulfatos ou íons de nitrato, o metal é susceptível à corrosão por picada, que é muito perigoso para as estruturas de filmes finos [1, 239]. Alguns estudos apresentam dois possíveis mecanismos para os aumentos das taxas de corrosão [240-244]. Estes são: o mecanismo de dissolução-precipitação e o mecanismo de erosão [1].

A corrosão electroquímica acelerada se apresenta como uma ferramenta alternativa para a investigação do mecanismo de corrosão do cobre diminuindo o tempo das experiências e melhorando a reprodutibilidade dos estudos [245]. Uma série de trabalhos têm sido dedicados ao estudo da inibição de corrosão e corrosão de cobre e suas ligas com a elucidação dos mecanismos, especialmente em ambientes NaCl simulando água do mar [246-252].

Neste capítulo será apresentado um estudo da corrosão dos filmes ultra finos de cobre depositados pela técnica de pulverização catódica segundo procedimento descrito num estudo prévio [87]. Para este fim, filmes ultra finos de cobre, nanocristalinos, compostos por diferentes tamanhos de grão (menores que 30 nm) e de espessuras até (2,5 μm) foram depositados sobre amostras de aço rápido de 1cm^2 em diferentes pressões parciais de N_2 e Ar, sem a formação de compostos Cu_xN [87, 253]. Sendo eles, (Cu (N0.0)) produzido na ausência de N_2 , (Cu (N1.5)) na presença de 1,5% de N_2 , e (Cu (N3.5)) na presença de 3,5% de N_2 .

Os eléctrodos produzidos foram estudados pelas técnicas electroquímicas de voltametria de varrimento linear e espectroscopia de impedância electroquímica. Além disso foram examinadas por microscopia electrónica de varrimento e energia dispersiva de raios-X.

9.2 Curvas de polarização

Os estudos de voltametria de varrimento linear foram efectuados em soluções aquosas de NaCl 0,5 M na presença de O₂ dissolvido. As experiências foram realizadas num intervalo de potencial de -0,50 à +0,50 mV vs. SCE, à uma velocidade de varrimento de 5 mV s⁻¹. A Figura 9.1 apresenta as curvas de Tafel correspondentes às experiências realizadas para todos os três tipos de filmes de cobre, bem como para a amostra de cobre puro.

Os resultados demonstram que tanto o eléctrodo de cobre puro como o Cu (N1.5) apresentam as menores correntes, anódica, j_a , e catódica j_c , bem como um ligeiro deslocamento de E_{cor} da ordem de 30 mV. As curvas obtidas, evidenciam para todos os casos a formação de uma barreira de passivação composta por óxidos, o que determina o perfil da componente anódica da curva. Em todos os casos com excepção da amostra Cu (N3.5) é também observada a dissolução da camada de passivação, que ocorre ao potencial de ~0,2 V vs SCE.

Os eléctrodos de Cu (N0.0) apresentaram correntes mais elevadas em toda a janela de potencial aplicada, excedendo inclusive os valores obtidos para os eléctrodos de cobre puro, porém, as correntes obtidas para os eléctrodos Cu (N3.5) e Cu (N1.5) foram inferiores aos valores obtidos para Cu (N0.0).

Tecnicamente, a determinação dos valores de I_{cor} é fortemente influenciada pela forma da curva de Tafel obtida, bem como pela metodologia experimental aplicada [254,255]. Os valores de E_{cor} e j_{cor} , estimados a partir da extrapolação das partes lineares das curvas de Tafel, são apresentados na Tabela 9.1. Como pode ser observado todas as amostras apresentaram valores E_{cor} semelhantes, com uma variação de ± 15 mV vs. SCE; porém, os valores I_{cor} obtidos, variaram significativamente, de 0,12 mA cm⁻², para a amostra de Cu (N1.5), até 6,99 mA cm⁻² para as de cobre Cu (N3.5) filmes.

As experiências foram realizadas numa amostra de 20 eléctrodos dos quais cinco de cada tipo: cobre puro (Cu), Cu (N0.0), Cu (N3.5) e Cu (N2.5). Os resultados obtidos foram semelhantes em termos de magnitude e perfil das curvas.

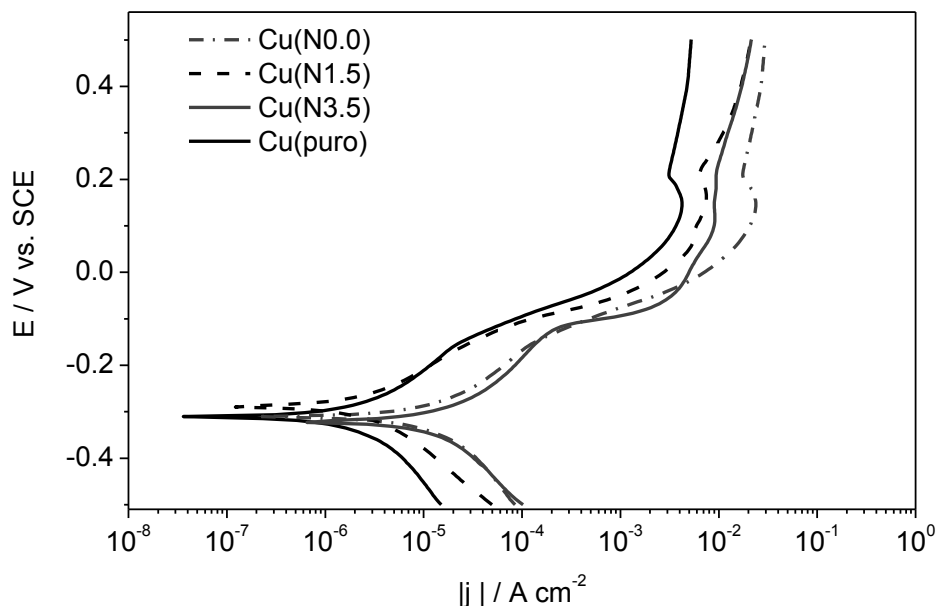


Fig.9.1- Curvas de Tafel para os quatro tipos de eléctrodos em solução de NaCl 0,5 M, à velocidade de varrimento de 5 mV s⁻¹.

Tabela 9.1. Parâmetros de corrosão (E_{cor} , I_{cor}) obtidos pela análise das curvas de Tafel e determinação de OCP por EIS para todos os eléctrodos, em ensaios efectuados em soluções NaCl 0.5M na presença de O₂ dissolvido (cinco eléctrodos de cada tipo).

	Tipo de Amostra			
	Cu (N0.0)	Cu (N1.5)	Cu (N3.5)	Cu (puro)
OCP/mV vs. SCE	-195 ±3	-215 ±3	-203 ±8	-190 ±5
E_{cor} /mV vs. SCE	-283 ±16	-323 ±10	-313 ±2	-313 ±7
$j_{cor}/\mu\text{A cm}^{-2}$	2,62 ± 0,92	0,12 ± 0,08	6,99 ±1,03	1,87 ±0,89
β_a /V/dec	0,72 ±0,03	0,12 ±0,04	0,10 ±0,01	0,09 ±0,005
β_c /V/dec	0,17 ±0,01	0,19 ±0,02	0,18 ±0,01	0,20 ±0,01

As densidades de corrente de corrosão (j_{cor}) registadas para cada tipo de eléctrodo foram semelhantes e apresentaram uma boa reprodutibilidade para todas as amostras. No entanto, os valores de j_{cor} diferem substancialmente entre os diferentes tipos de eléctrodos como pode ser visto na Figura 9.1.

Os resultados obtidos pelos estudos de curva de polarização mostram que o nanocristalinidade dos filmes de cobre influencia o seu comportamento electroquímico. A amostra de Cu (N3.5) composta por grãos de cobre de menor dimensão apresenta correntes de corrosão maiores, uma vez que esta é formada por uma área superficial maior. As experiências de voltametria de varrimento linear realizados nos outros eléctrodos preparados com os mesmos filmes confirmaram a reprodutibilidade dos resultados.

9.3 Espectroscopia de impedância Electroquímica

Os estudos de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), foram realizados em soluções NaCl 0,5 M, após um período de estabilização de 15 minutos. As experiências foram efectuadas aos E_{cor} e OCP previamente determinados a partir da análise das curvas de Tafel, (ver Tabela 9.1). Os espectros de impedância obtidos para todos os eléctrodos e em ambos os potenciais são apresentados nas Figuras 9.2 e 9.3. Em todos os casos foram observados semicírculos com perfis semelhantes, diferindo apenas nos valores de resistência e capacidade.

Pelo perfil dos espectros apresentados na Figura 9.2 indica que o eléctrodo de filmes nanoestruturados de cobre, Cu (N0.0) apresenta para o potencial de corrosão uma maior resistividade que o eléctrodo de cobre policristalino, entretanto para o OCP é observado o efeito contrário, tendo o Cu (N0.0) um espectro quase-semicircular de menor tamanho.

Por sua vez, os espectros de impedância obtidos para os eléctrodos Cu (N1.5) e Cu (N3.5) apresentados na Figura 9.3 indicam para o eléctrodo Cu (N1.5) maiores valores de resistência para ambos os potenciais. É também observado que para o OCP, os espectros obtidos para este eléctrodo apresentam *loop* indutivo às baixas frequências, o que indica processos de dissolução ou relaxamento dos filmes.

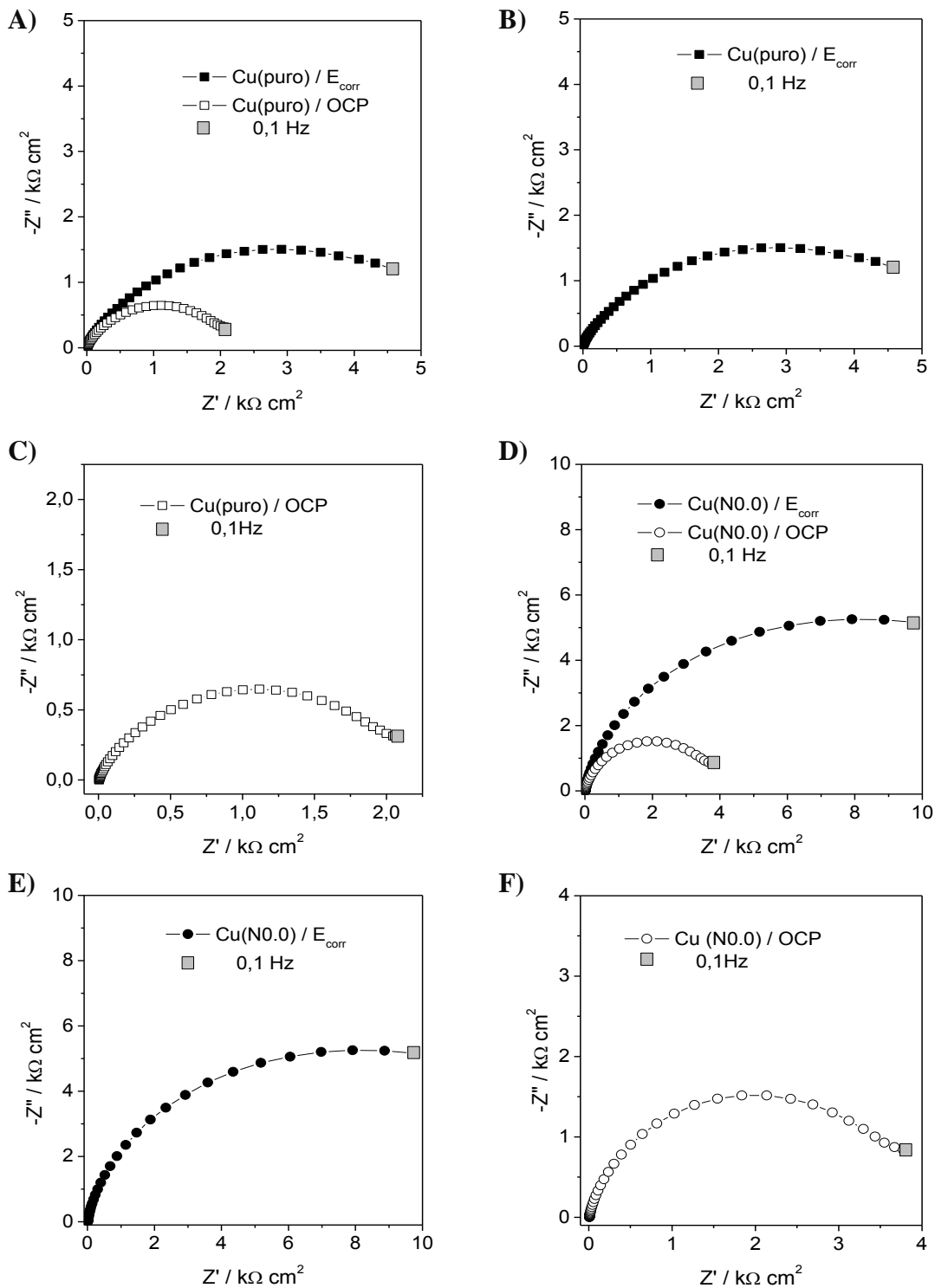


Fig.9.2- Espectros de impedância dos eléctrodos em NaCl, 0,5 M com a aplicação de A) E_{cor} e OCP, B) E_{cor} , C) OCP correspondentes ao cobre puro, D) E_{cor} e OCP, E) E_{cor} e F) OCP, correspondentes ao Cu (N0.0) (valores de potenciais, ver Tabela 9.1).

Para modelar os espectros obtidos, foi aplicado um circuito equivalente amplamente utilizado nos estudos de corrosão de filmes de cobre [255]. O circuito é apresentado na Figura 9.4. e consiste numa resistência de célula expressa por, R_{Ω} , com um valor previamente obtido de $3,0 \pm 0,5 \Omega \text{ cm}^2$, em série com uma combinação de um elemento de fase constante, $\text{CPE}_1 = ((i\omega C)^{\alpha})^{-1}$, que representa a separação carga interfacial, modelado como um condensador não ideal em paralelo com uma resistência de polarização, R_1 . Os valores do expoente α do CPE obtidos foram de $\sim 0,76$.

Os valores das resistências e da capacidade para todos os eléctrodos, são apresentados na Tabela 9.2. Observa-se que a menor resistência de transferência de carga calculada para o E_{cor} foi obtida para o eléctrodo Cu (N3.5) que apresentou valores $\sim 1,66 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. O eléctrodo de cobre puro mostrou-se mais resistivo com valores de $4,44 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. As capacidades calculadas para Cu (N0.0) e Cu (N3.5) foram mais elevadas atingindo valores de $233 \mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{\alpha-1}$ e $204 \mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{\alpha-1}$, respectivamente. Estes valores são bem superiores aos obtidos para os eléctrodos Cu (N1.5) com capacidade igual à $72 \mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{\alpha-1}$ e $60 \mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{\alpha-1}$ obtida para o eléctrodo de cobre puro.

Tabela 9.2. Valores de resistência e capacidade obtidos pela modelação com o circuito equivalente (Figura 9.2) dos espectros de impedância (Figuras 9.3 e 9.4). Os valores de E_{cor} aplicados são referentes aos apresentados na Tabela 9.1.

	E_{cor}			
	Cu (N0.0)	Cu (N1.5)	Cu (N3.5)	Cu (puro)
$R_1/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	2,48	4,39	1,66	4,44
$C_1/\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{\alpha-1}$	233	72	204	60

	OCP			
	Cu (N0.0)	Cu (N1.5)	Cu (N3.5)	Cu (puro)
$R_1/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	1,96	0,52	0,50	3,87
$C_1/\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{\alpha-1}$	259	111	187	60

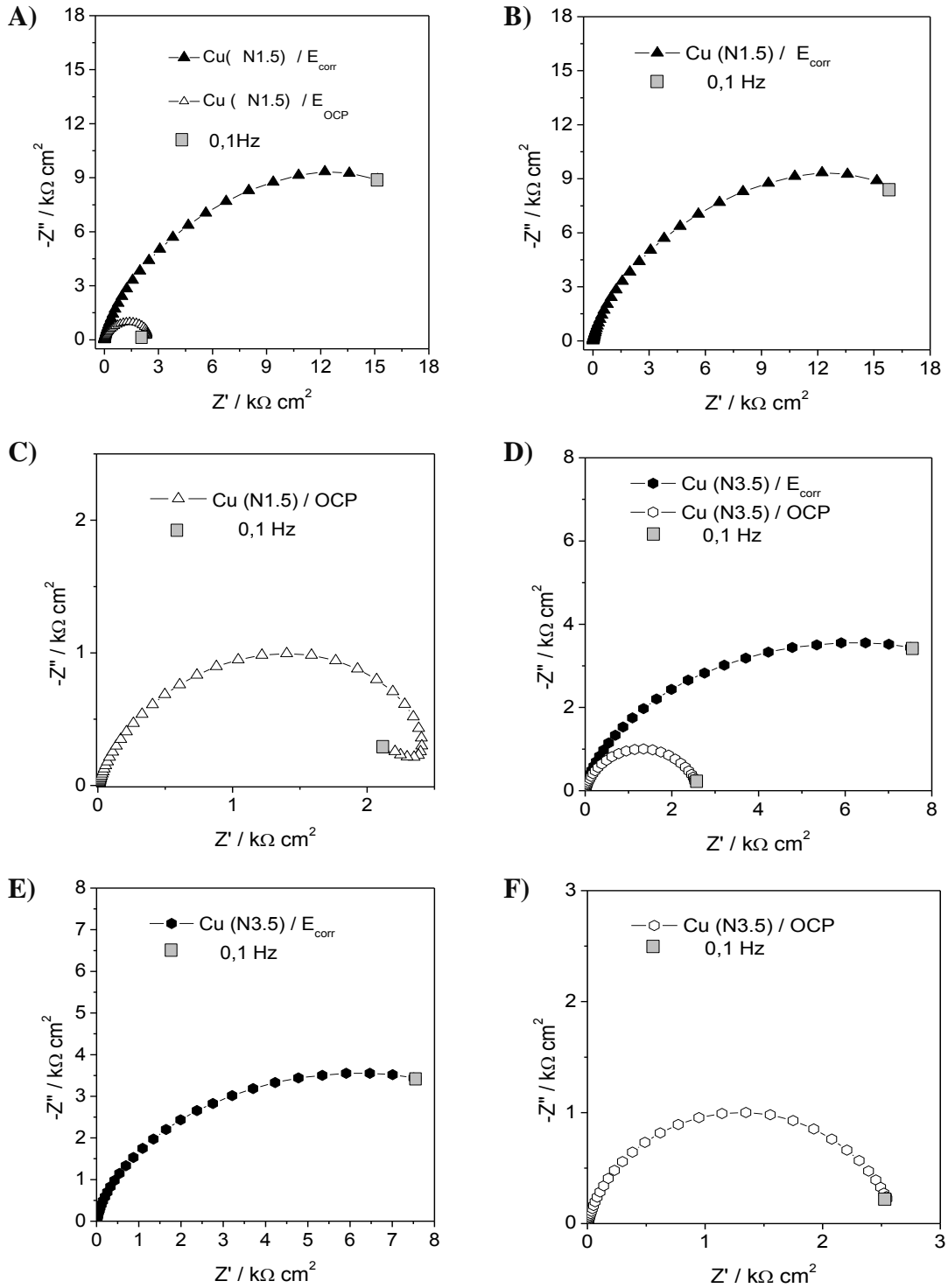


Fig.9.3 Espectros de impedância dos eléctrodos em NaCl, 0,5 M com a aplicação de A) E_{cor} e OCP, B) E_{cor} , C) OCP correspondentes ao Cu (N1.5), D) E_{cor} e OCP, E) E_{cor} e F) OCP, correspondentes ao Cu (N3.5) (valores de potenciais, ver Tabela 9.1).

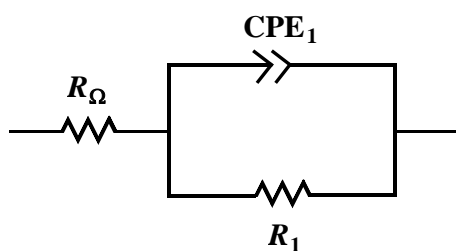


Fig.9.4- O circuito proposto e que consiste numa resistência de célula, R_{Ω} , em série com uma combinação de um elemento de fase constante, CPE_1 , em paralelo com uma resistência de polarização, R_1 .

A existência da componente indutiva observada a baixas frequências para o espectros apresentados na Figura 9.3 A e melhor mostrada na Figura 9.3C podem estar associadas aos processos de relaxamento dos filmes, e podem estar também associadas a dissolução dos filmes de cobre. Isto explica o resultado do OCP registado e apresentado na Tabela 9.1.

Os resultados demonstram que o Cu (N1.5) apresenta espectros semelhantes ao Cu (N3.5) e que igualmente apresenta valores de resistência à transferência de carga na mesma ordem $\sim 0,52 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e uma capacidade de $111 \mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{\alpha-1}$. A capacidade apresenta o menor valor de $60 \mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{\alpha-1}$ para o eléctrodo de cobre (puro) e o valor mais alto para o Cu (N0.0) atingindo $259 \mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{\alpha-1}$. As diferenças registadas nos valores de capacidade e resistência dos filmes, são atribuídas a dois principais factores:

- As diferentes estruturas e rugosidades, bem como os tamanhos de grãos dos filmes. Os eléctrodos formados por filmes com menores tamanhos de grão possuem maiores áreas superficiais.
- Diferenças nas composições das superfícies dos filmes, que em geral são compostos por vários tipos de óxidos metálicos e que portanto apresentam diferentes características electroquímicas.

Os resultados obtidos nos estudos EIS estão de acordo com os apresentados nos estudos voltamétricos, e sugerem que o filme Cu (N3.5) apresenta a menor resistência eléctrica por possuir uma área electroactiva maior, devido à estrutura formada por grãos de menor dimensão.

9.4 Microscopia electrónica de varrimento

Num trabalho anterior [87], foi efectuada a caracterização estrutural dos filmes de cobre utilizados neste estudo. Desta forma, a análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM) apresentada neste trabalho teve como objectivo, determinar as características da superfície dos filmes de cobre antes e após a corrosão, focando-se apenas na análise da morfologia dos filmes.

As Figuras 9.5 a 9.8. apresentam os resultados obtidos para todos os três eléctrodos. A Figura 9.5 apresenta a micrografia obtida pela análise de SEM para a amostra de Cu (N0.0). A imagem revela um fragmento do filme de cobre parcialmente “desfolhada” em que se nota uma superfície mais lisa e clara, correspondente à face do filme de cobre que fez contacto com o substrato de aço e que portanto, não sofreu corrosão.

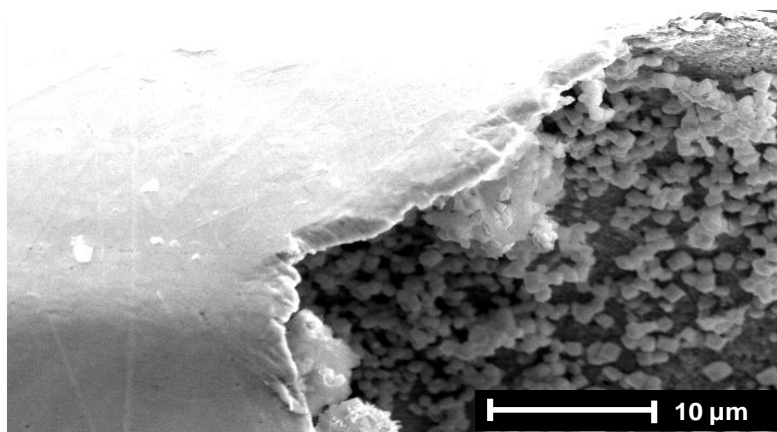


Fig.9.5- Micrografias obtidas pela análise por SEM das superfícies do filme Cu (N0.0) mostrando as duas faces do filme, (a) a face em contacto com o substrato e b) a face submetida à corrosão).

Por outro lado, nota-se na mesma figura a outra face, que foi exposta ao ambiente corrosivo e neste caso, a superfície apresenta-se bastante modificada e repleta de estruturas em formatos de grãos quase-cúbicos com cores mais claras e que são resultado do processo de oxidação do cobre.

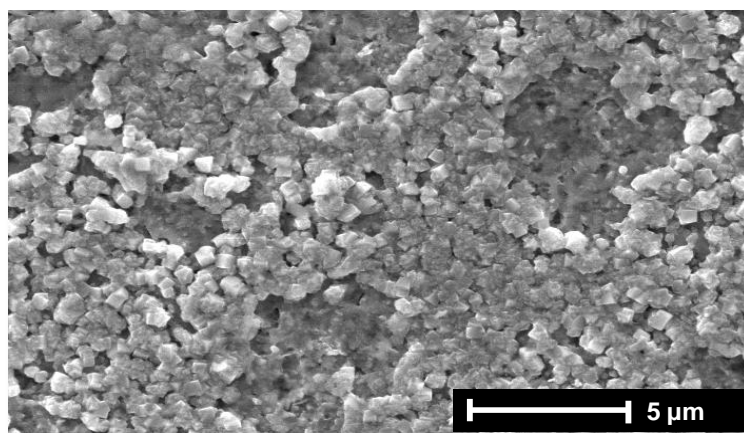


Fig. 9.6- Micrografias obtidas pela análise por SEM das superfícies do filme Cu (N0.0) apresentando a face do eléctrodo exposta ao ambiente corrosivo.

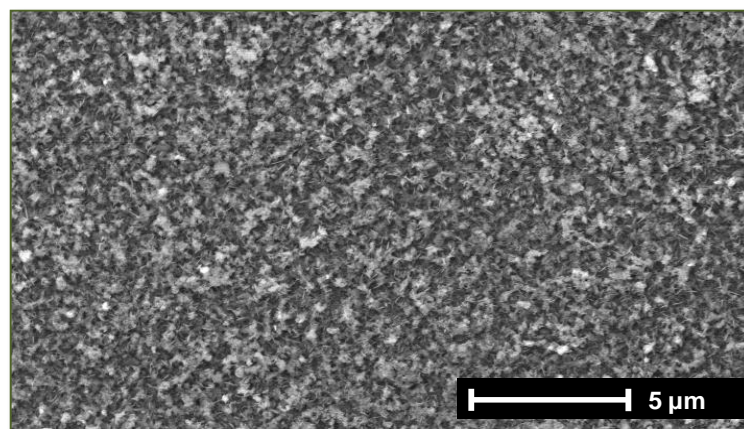


Fig. 9.7- Micrografias obtidas pela análise por SEM das superfícies do filme Cu (N1.5).

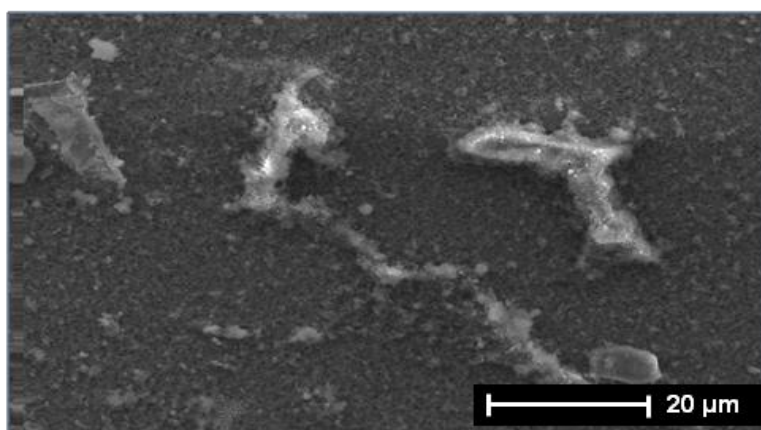


Fig. 9.8- Micrografias obtidas pela análise por SEM das superfícies do filme Cu (N3.5).

A Figura 9.6 apresenta uma secção plana do mesmo filme mostrado na Figura 9.5, onde se pode ver mais nitidamente os grãos de forma quase-cúbica presentes em toda a superfície da amostra e possuem diâmetro de $\sim 700 \mu\text{m}$. A imagem comprova a ocorrência da corrosão preferencial nos contornos dos grãos, onde é possível notar as estruturas cúbicas e a rugosidade do filme, aumentadas pela ocorrência das falhas superficiais.

A micrografia obtida para o eléctrodo Cu (N1.5) é apresentada na Figura 9.7. A imagem contrasta com a do Cu (N0.0), não havendo por exemplo as características estruturas quase-cúbicas. Ao invés destas, são observadas estruturas menores e irregulares, sem perfis definidos e dispersas homogeneamente por toda a superfície do eléctrodo.

A ausência das formações em cubo também foi constatada no eléctrodo Cu (N3.5), apresentada na Figura 9.8, porém diferente das outras que apresentam estruturas uniformemente dispersas na superfície, a amostra Cu (N3.5) apresentava uma mistura de estruturas menores e maiores. Estas estruturas são desformes e aleatoriamente dispersas sobre a superfície da amostra; Destacam-se as grandes estruturas deformadas e de dimensões superiores a $30 \mu\text{m}$ de diâmetro.

9.5 Energia dispersiva de raios-X

A análise por energia dispersiva de raios-X (EDX) da superfície dos eléctrodos revelou a composição dos elementos formados após o processo de corrosão, estes resultados são apresentados na Tabela 9.3. Os estudos foram efectuados sobre as mesmas amostras analisadas por SEM. Para todos os eléctrodos, foi detectada a presença dos elementos cloro e oxigénio. As percentagens destes elementos variaram consoante as amostras e evidenciam a influência da estrutura da superfície no processo de corrosão dos filmes.

A partir deste estudo foi possível determinar a composição das estruturas encontradas nas amostras eram compostas por CuCl e CuO. Esta informação pode ser confirmada a partir dos resultados de percentagens atómicas de oxigénio de 63% e 65% e Cl de 12% e 11% para os eléctrodos de Cu (N0.0) e Cu (N1.5) respectivamente. Para esses eléctrodos, as percentagens de Cu obtidos foram de 25% e 24%, respectivamente.

Para o Cu (N3.5), foi detectada uma percentagem mais elevada de cobre, 40%, o que indica que a formação de CuCl foi de alguma maneira inibida, uma vez que 54% de oxigénio foi detectada e apenas 6% de Cl. A formação de grãos de CuCl, suas diferentes estruturas e dimensões, explicam o resultado da variação de condução eléctrica dos diferentes eléctrodos, inclusive o resultado da I_{cor} medida para Cu (N3.5).

Tabela 9.3. Elementos químicos detectados por EDX para as superfícies dos filmes de cobre submetidos a corrosão.

Cu (N0.0)		Cu (N1.5)		Cu (N3.5)	
Elemento	% at.	Elemento	% at.	Elemento	% at
O	63	O	65	O	54
Cl	12	Cl	11	Cl	6
Cu	25	Cu	24	Cu	40

Embora esta corrente de corrosão seja maior do que as obtidas para os outros eléctrodos, foi observado também para esta amostra a inibição da formação de estruturas de CuCl e CuO.

A partir desta observação deduz-se que a dimensão dos grãos de cobre interfere com o processo de oxidação do cobre e conseqüentemente na formação de CuCl e CuO. Filmes com menores dimensões do tamanho de grão de cobre (Cu (N3.5)), apresentam maiores valores de I_{cor} .

9.6 Conclusões

Este estudo contribui para o entendimento dos processos electroquímicos de filmes nanoestruturados de cobre, demonstrando a influência do carácter nanocristalino dos filmes mediante a corrosão. Os resultados demonstram que o processo de construção por pulverização catódica a baixas pressões parciais de N_2 produziu filmes cobre nanoestruturados com boas propriedades mecânicas e electroquímicas.

A minimização dos tamanhos de grão e consequente minimização dos defeitos estruturais nas fronteiras dos grãos exerce influência no processo de transferência de carga dos eléctrodos. O processo de corrosão destes filmes sofre a influência da morfologia e dos tamanhos de grão que compõe os filmes e podem contribuir para a formação de óxidos e cloretos em diferentes concentrações, as quais variam consoante as dimensões dos grãos.

Os filmes de cobre com menores dimensões do tamanho de grão têm uma maior taxa de corrosão (corrente de corrosão) devido ao aumento do número de grãos por unidade de área o que resulta num aumento da superfície electroactiva.

Os estudos de impedância electroquímica demonstraram que os eléctrodos formados por filmes de cobre de menores tamanhos de grãos apresentam menores resistências eléctricas. A elevada reprodutibilidade das experiências, demonstra que o procedimento utilizado para a construção dos filmes é eficiente e produz filmes com características físicas/químicas muito semelhantes. Os filmes apresentam micro e nanoestruturas com poucas falhas nas fronteiras de grão. Estas propriedades são bastante importantes por causar impacto directo no desenvolvimento tecnológico de dispositivos electrónicos e nas suas eventuais aplicações em sensores electroquímicos.

CAPÍTULO 10

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos novos materiais nanoestruturados para aplicações em electroquímica. Os estudos foram centrados no desenvolvimento de novos filmes ultrafinos nanoestruturados produzidos a partir de diferentes materiais e foram utilizadas diferentes técnicas de deposição.

Foi dada maior ênfase ao desenvolvimento de materiais para aplicação como revestimento de cristais piezoeléctricos de quartzo para aplicações como material alternativo aos filmes metálicos usualmente empregues nos estudos electroquímicos e químicos em microbalança electroquímica de cristal de quartzo (EQCM). Porém, também foram estudados outros materiais tais como compósitos de acetato de celulose e carbono grafite bem como filmes ultrafinos de cobre.

Os filmes de carbono grafite nanoestruturados construídos sobre os cristais piezoeléctricos foram avaliados por diferentes técnicas electroquímicas. Estes materiais apresentaram uma janela de potencial maior que a dos filmes metálicos de ouro. Também apresentaram boa estabilidade operacional sem perda de resposta electroquímica após sucessivas utilizações em experiências electroquímicas.

Os eléctrodos modificados com filmes de carbono grafite apresentaram melhores características electroquímicas que os eléctrodos de filmes de ouro quando aplicados para os estudos de electropolimerização de monómeros de azul de metileno. Os factores rugosidade, morfologia e composição da superfície permitem a formação de filmes electropolimerizados com melhor aderência e maior espessura.

As análises superficiais dos eléctrodos efectuadas pelas técnicas de AFM e microscopia Raman confocal contribuíram para a compreensão dos fenómenos de trocas de cargas na interface as quais também dependem da rugosidade. Estes estudos

permitiram a determinação das espécies presentes na superfície das amostras contribuindo para a optimização do processo de construção destes filmes.

Os eléctrodos de ouro modificados com filmes ultrafinos automontados de (HA/Mb), construídos pela técnica de deposição camada sobre camada, apresentaram boas propriedades electroquímicas, em alguns casos melhor que os eléctrodos não modificados. Os melhores resultados operacionais foram obtidos para os eléctrodos modificados com seis bicamadas Au (MPS (-) PDDA (+) {HA Mb}₆) que apresentaram maior estabilidade física e química. Estes eléctrodos apresentaram-se também menos rugosos e com menos imperfeições estruturais. Apresentaram igualmente melhores resultados na electropolimerização do vermelho neutro.

Os estudos voltamétricos e de impedância electroquímica permitiram estudar a influência de cada bicamada de (HA/Mb) no processo de transferência de carga dos eléctrodos modificados. Os espectros de impedância electroquímica permitiram a elaboração de modelos teóricos que ajudaram na interpretação dos processos de transferência de carga dos eléctrodos modificados com os filmes (HA/Mb)_n e que podem ser aplicados noutros estudos de filmes polianiónicos semelhantes.

Os eléctrodos apresentaram boa estabilidade electroquímica por períodos de mais de 45 dias sem perda de sinal eléctrico. Este resultado não era esperado uma vez que os filmes são constituídos pela proteína mioglobina, que normalmente perde a sua electroactividade ao fim de algumas horas. Isso mostra a efectiva influência do radical heme como a espécie activa no interior dos filmes,

Os estudos com a QCM permitiram clarificar algumas questões relativas ao processo de formação dos filmes LBL, contribuindo desta forma para uma melhor compreensão destes processos. A aplicação da QCM conjuntamente com outras técnicas permitiu monitorizar e desenvolver o processo de deposição dos filmes. Foram elaborados e avaliados modelos para descrever os processos de construção o que forneceu informações valiosas acerca do mecanismo de deposição desse tipo de filmes.

Foi também estudada a electropolimerização de três monómeros fenazínicos, vermelho neutro, azul de metileno e verde de metileno, sobre diferentes substratos. Dos três polímeros, o poli (vermelho neutro) apresentou melhores propriedades estruturais devido à influência da sua estruturas química na formação dos radicais catiónicos

necessários para a electropolimerização do NR. Os estudos de impedância mostraram a dependência de processos difusivos, tendo o O₂ uma significativa influência na resposta electroquímica dos eléctrodos modificados com os polímeros PMB e PMG.

Os estudos de electropolimerização do MB sobre substratos de filmes ultrafinos de carbono grafite e NR sobre substratos LBL (HA/Mb)_n permitiram determinar numa série de experiências as diferentes velocidades de formação dos filmes nos diferentes substratos. Os melhores resultados foram obtidos para os filmes de NR electropolimerizados sobre filmes (HA/Mb)₆, uma vez que as características químicas e morfológicas destes filmes (HA/Mb)₆ permitem uma melhor adesão dos filmes poliméricos. Comparado com os eléctrodos de ouro modificados com o PNR, os eléctrodos modificados LBL (HA/Mb)_n com PNR apresentam melhores propriedades electroquímicas.

Foi efectuada a caracterização electroquímica de um novo tipo de eléctrodo de carbono: eléctrodos compósitos de grafite e acetato de celulose. Foram obtidas informações, especialmente a partir da espectroscopia de impedância electroquímica, sobre as características eléctricas deste novo tipo de eléctrodo. Os resultados dos estudos permitiram a compreensão dos fenómenos de transferência de carga para estes eléctrodos, o que contribuiu para a optimização das suas propriedades como substrato para a modificação com filmes finos doutras substâncias e como sensores.

Os estudos de corrosão em meio salino nos eléctrodos de filmes finos nanoestruturados de cobre permitiram compreender a influência das nanoestruturas e da morfologia dos filmes formados por grãos de dimensões nanométricas nos processos de formação de óxidos e cloretos. Os filmes de cobre nanoestruturados apresentaram diferentes características electroquímicas que variam mediante a dimensão dos grãos, sendo que aqueles formados por grãos com menores dimensões apresentaram menor resistência à corrosão.

Os resultados obtidos nesta tese lançam novas perspectivas sobre as possibilidades de investigações futuras, onde estes materiais poderão ser aplicados como substratos de sensores electroquímicos e biossensores. Os novos materiais desenvolvidos a base de carbono poderão substituir eléctrodos de substratos metálicos

servindo de base para a incorporação de enzimas e/ou moléculas biológicas electroactivas e permitindo a utilização de novas metodologias para a investigação das reacções de eléctrodo nestes materiais e materiais modificados.

A optimização dos processos de deposição dos filmes de carbono e de cobre, assim como a modificação da superfície por reacções electroquímicas ou automontagem camada sobre camada, controladas em função das características da deposição, podem conduzir a sensores e biossensores com melhores propriedades físicas e electroquímicas e que poderão ser utilizados como sensores e biossensores mais sensíveis e eficientes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett, *Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
2. M.R. Deakin, D.A. Buttry, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 1147A.
3. A. Arnau ed., *Piezoelectric Transducers and Applications*, Springer, Heidelberg, 2004.
4. C.C. Buron, C. Filiâtre, F. Membrey, H. Perrot, A. Foissy, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 296 (2006) 409.
5. V.M. Mecea, From quartz crystal microbalance to fundamental principles of mass measurements, *Anal. Lett.*, 38 (2005) 753.
6. C.M.A. Brett, S. Kresak, T. Hianik, A.M. Oliveira Brett, *Electroanal.*, 15 (2003) 557.
7. M. V. Voinova, M. Jonson and B. Kasemo, *Biosens. Bioelectronics*, 17(2002) 835.
8. R. Lucklum, P. Hauptmann, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 70(2000) 30.
9. Faraday Symposium “Interactions of Acoustic Waves with Thin Films and Interfaces”, publicado como Faraday Discussion, 1997, Vol.107.
10. Z. Cao, N. Gu, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 3687.
11. E. Szöcs, Gy. Vastag, A. Shaban, E. Kálmán, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 893.
12. M. Lukaszewski, A. Czerwinski, *J. Electroanal. Chem.*, 589 (2006) 38.
13. J. C Hoogvliet, W. P. van Bennekom, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 599.
14. E. Katz, I. Willner, J. Wang, *Electroanal.*, 6 (2004) 19.
15. R. Pauliukaite, M. Florescu, C.M.A. Brett, *J. Solid State Electr.*, 9 (2005) 354.
16. C.M.A. Brett, L. Angnes, H.-D. Liess, *Electroanal.*, 13 (2001) 765.
17. R. M. Santos, C. F. Lourenço, A.P. Piedade, R. Andrews, F. Pomerleau, P. Huettl, G.A. Gerhardt, J. Laranjinha, R.M. Barbosa, *Biosens. Bioelectron.*, 24 (2008) 704.
18. Y.-J. Kang, Y.-H. Kim, K. J. Chang, *Curr. Appl. Phys.*, 9 (2009) S7.
19. Q.-L. Zhao, Z.-L. Zhang, L. Bao, D.-W. Pang, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 181.
20. Y.E. Evstefeeva, Y.V. Pleskov, A.M Kutsay. I. Bello, *Russ. J. Electrochem.*, 41 (2005) 772.
21. A. Dekanski, J. Stevanovic, R. Stevanovic, B. Z. Nikolic, V.M. Jovanovic, *Carbon*, 39 (2001)1195.
22. Q. Xu, R.-X. Guo, C.-Y. Wang, X.-Y. Hu, *Talanta*, 73 (2007) 262.
23. K. Tokuda, K. Morita, Y. Shimizu, 61(1989) 1763.
24. Z.Yao, C.L. Kane, C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000) 2941.
25. A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plysunov, M. Forero, E. H. Anderson, A. Zettl, P. L. Mceuen, *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000) 6082.
26. E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon*, 39 (2001) 937.
27. J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Sciences, Springer (2003).
28. H.T. Kroto, J.R. Heath, S.C. Obrian, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, 318 (1985) 162.
29. K Edström, A. M. Andersson, A. Bishop, L. Fransson, J. Lindgren, A. Hussénus, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 87.

30. F. Pereira, E. P. Bergamo, M. V. B. Zanoni, L. M. Moretto, P. Ugo, *Quím. Nova*, 29 (2006) 1054.
31. E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, 61(2001) 1899.
32. R. Iler, *J. Colloid Interf. Sci.*, 21 (1966) 569.
33. R. K. Mendes, S. Claro-Neto, E. T. G. Cavalheiro, *Talanta*, 57 (2002) 909.
34. F. S. Semaan, E. M. Pinto, E. T. G. Cavalheiro, C. M.A. Brett, *Electroanal.*, 20 (2008) 2287.
35. M. M. Barsan, E. M. Pinto, M. Florescu, C. M.A. Brett. *Anal. Chim. Acta*, 63 (2009) 571.
36. R. Maoz, L Netzer, J. Gu, J. Sagiv; *J. Chem. Phys.*, 83 (1988) 1059.
37. G. Decher, *Science*, 277 (1997) 1232.
38. G.L. Paterno, C. H. L. Mattoso, N. O. Oliveira; *Quím. Nova*, 24 (2001) 228.
39. L. Clark, P.T. Hammond; *Adv. Mater.*, 10 (1998) 1515.
40. Y. Wu, S. Hu, *Microchim. Acta*, 159 (2007) 1.
41. M. Lösche, *Curr. Opin. Solid St. M. Sci.*, 2 (1997) 546.
42. G. Decher, *Science*, 277 (1997) 1232.
43. H. Ma, N. Hu, J.F. Rusling, *Langmuir*, 16 (2000) 4969.
44. G. Decher, J.B. Schlenoff, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, 2002.
45. S.E. Burke, C.J. Barrett, *Biomacromolecules*, 4 (2003) 1773.
46. *Lehninger Principles of Biochemistry*, Fifth Edition, David L. Nelson, Michael M. Cox, Publisher: W. H. Freeman, USA, 2008.
47. G. Wang, Y. Liu, N. Hu, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 2071.
48. W. Guo, N. Hu, *Biophys. Chem.*, 129 (2007) 163.
49. K. Qiao, H. Liu, N. Hu, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 4654.
50. Y. Xie, N. Hu, H. Liu, *J Electroanal. Chem.*, 630 (2009) 63.
51. F. Caruso, K. Niiakura, D.N. Furlong, Y. Okahata, *Langmuir*, 13 (1997) 3427.
52. L. Lapčik Jr, L. Lapčik, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 2663.
53. M.S. Lord, D. Pasqui, R. Barbucci, B.K. Milthorpe, *Macromol. Symp.*, 266 (2008) 17.
54. T.C. Laurent, J.R.E Fraser, *FASEB J.*, 6 (1992) 861.
55. S.E. Burke, C.J. Barrett, *Biomacromolecules*, 6 (2005) 1419.
56. C. Picart, P. Lavalle, P. Hubert, F.J.G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J.-C. Voegel, *Langmuir*, 17 (2001) 7414.
57. A. Szarpak, I. Pignot-Paintrand, C. Nicolas, C. Picart, R. Auzély-Velty, *Langmuir*, 24 (2008) 9767.
58. H. Lee, Y. Jeong, T.G. Park, *Biomacromolecules*, 8 (2007) 3705.
59. T.G. Kim, H. Lee, Y. Jang, T.G. Park, *Biomacromolecules*, 10 (2009) 1532.
60. T.I. Croll, A.J. O'Connor, G.W. Stevens, J.J. Cooper-White, *Biomacromolecules*, 7 (2006) 1610.
61. H. Lu, N. Hu, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 23710.
62. H. Lu, N. Hu, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 1984.
63. M.T. de Groot, M. Merkx, M.T.M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 16224.
64. M.T. de Groot, M. Merkx, M.T.M. Koper, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 999.
65. M.T. de Groot, M. Merkx, M.T.M. Koper, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 12 (2007) 761.
66. D.M.Soaes, M.A.Tenan, S.wasle, *Electrochim. Acta*, 44 (1998) 263.
67. M.D. Imsides, R. John, P.J. Riley, G.G. Wallace, *Electroanalysis*, 3 (1991) 879.
68. P.N. Bartlett, P. Tebbutt, C.H. Turrell, *Anal. Chem.* 64 (1992) 138.

69. M.E. Ghica, C.M.A. Brett, *Anal. Chim. Acta*, 532 (2005) 145.
70. A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, H.-L. Schmidt, *Electroanal.*, 11 (1999) 149.
71. A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, W. Schuhmann, H.-L. Schmidt, *Electroanal.*, 11 (1999) 553.
72. A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, W. Schuhmann, H.-L. Schmidt, *Electroanal.*, 6 (1994) 821.
73. G. Broncová, T. V. Shishkanova, M.Krondak, R. Volf, V. Král, *Sensors*, 8 (2008) 594.
74. A.A. Karyakin, O.A. Bobrova, E.E. Karyakina, *J. Electroanal. Chem.*, 399 (1995) 179.
75. M. Guttenberg, *Plant Soil*, 226 (2000)211.
76. P.J. Cardona, C.Y. Soto, B. Giquel, G. Augustí, E. Guirado, T. Sirakova, P. Kolattukudy, E. Julián, M. Luquin, *Microbes Infect*, 8(2006)183.
77. V. Ricci, P. Sommi, R. Fiocca, V. Necchi, M. Ramano, E. Solcia, *Biochem Biophys Res Commun*, 292 (2002) 167.
78. Y. Ni, D. Lin, S.Kokot, *Anal Biochem*, 352 (2006)231
79. M. E. Ghica, C.M.A. Brett, *Electroanalysis*, 18 (2006)748
80. M. E. Ghica, C.M.A. Brett *CMA, Anal Lett*, 39 (2006)1527
81. R. Pauliukait, A.M. Chiorcea Paquim, A.M. Oliveira Brett, C.M.A. Brett, *Electrochim Acta* 52 (2006) 1
82. R. Yang, C. Ruan, J. Deng, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 1269.
83. W. Wolf, R.N. Tauber, *Silicon processing for VLSI era*, Lattice press, vol. 1, 1986.
84. E. H. A. Granneman, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12 (1994) 2741.
85. T.W. Nelson, C.J. Sterling, *J. Mater. Res*, 18. (2003) 1757.
86. P.M. Gordo, M. Duarte Naia, A.S. Ramos, M.T. Vieira, Zs. Kajcsos, “Positron Studies on Nanocrystalline Copper Thin Films Doped with Nitrogen”, in ICPA15 – 15th International Conference on Positron Annihilation (Kolkata, India), (2009).
87. R. Calinas, M.T. Vieira, P.J. Ferreira, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9 (2009) 3921-3926.
88. J. Curie, P. Curie, *Bul. Soc. Min. Paris*, 3 (1880) 90.
89. G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 155 (1959) 206.
90. C. Fühse, K. Doblhofer, D.M. Soares, *Ber. Bunsen. Gesell.*, 97 (1993) 475.
91. R. Beck, U. Pittermann, K.G. Weil, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 453.
92. U. Pittermann, R. Reining, K.G. Weil, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 3416.
93. R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, (Narosa) *The Feynman Lectures on Physics*, Vol.2. Tomes 1 and 2, Addison-Wesley, 1970.
94. K. K. Kanasawa, J.G. Gordon II, *Anal. Chim. Acta*, 175 (1985) 99.
95. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
96. J. Ross Macdonald, *Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*. New York, John Wiley & Sons, 1987.
97. M. Sluyters-Rehbech, *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994) 1931.
98. P. Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.*, 375 (1994) 45
99. V. A. Alves, C. M. A. Brett, *Electrochim. Acta.*, 47 (2002) 2081.
100. M. Sluyters-Rehbach, J. H Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 26 (1970) 237.
101. C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature*, 121 (1928) 501.

102. J.R. Ferraro, K Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*; Academic Press: Orlando Fl, 1994.
103. J.I. Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis – A Text book for Biologist, Materials Scientists and Geologists*. Plenum Press. New York, 1992.
104. J. I. Goldstein, D. E. Newbury P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Plenum, New York, 1981).
105. K.F. J. Heinrich, *Electron Beam X-Ray Microanalysis*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1981.
106. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982) 57.
107. E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa, H.H. Soliman, *J. Mater. Process. Tech.*, 123 (2002) 133.
108. R. Aimé, D. Anne-Marie, *Les Interactions Ions Énergétiques-Solides*, Éditions In Fine, Paris, 1997.
109. R.E. Hummel, K.H. Guenther, *Handbook of Optical Properties, vol.I – Thin Films for Optical Coatings*, CRC Press, Londres, 1995.
110. A.S. Edelstein, R.C. Cammarata, *Nanomaterials-Synthesis, Properties and Applications*, IOP Publishing, Londres, 1998.
111. A.G. Rolo, M.J.M. Gomes, M.S. Belsley, J.L. Ribeiro, P.Misaelidis ed., *NATO ASI Series E: Applied Sciences*, Kluwer Academic Publishers, 283 (1995) 623.
112. A.G.Rolo, M.J.M. Gomes, M.S.Belsley, *Materials Science Forum*, vols.182-184.
113. A.G. Rolo, L.G. Vieira, M.J.M. Gomes, J. L. Ribeiro, M.S.Belsley, M.P. dos Santos, *Thin Solid Films*, 312 (1998) 348.
114. J. C Hoogvliet, W. P. van Bennekom, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 599.
115. J. Moon, S. Park, Y. Lee, G. S. Bang, *J. Electroanal. Chem.*, 464 (1999) 230.
116. H.J. Zeng, Y. Jiang, G.Z. Xie, J.S. Yu, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 122 (2007) 1.
117. T.W. Chao, C.J. Liu, A.H. Hsieh, H.M. Chang, Y.S. Huang, D.S. Tsai, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 122 (2007) 95.
118. T. Nomura, M. Ijima, *Anal. Chim. Acta*, 97 (1981) 131.
119. S. Bruckenstein, M. Shay, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1295.
120. M. Benje, M. Eiermann, U. Pitterman, K.G. Weil, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 90 (1986) 435.
121. S. Bourkane, C. Gabrielli, M. Keddam, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 1081.
122. E. Müller, *Praktikum der Electrochemie*, Stein-Kopp Verlag, 1953.
123. S. Bruckenstein, S. Swathirajan, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 851.
124. H.J. Schmidt, U. Pittermann, H. Schneider, K.G. Weil, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 561.
125. A. Jardy, A.L. Lasalle-Molin, M. Keddam, H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 2195.
126. T. Abe, M. Esashi, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, 82 (2000) 139.
127. P. Boecker, G. Horner, S. Rösler, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 70 (2000) 37.
128. W.H. King, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1735.
129. C.K. O'Sullivan, G.G. Guilbault, *Biosens. Bioelectron.*, 14 (1999) 663.
130. M.D. Ward, D.A. Buttry, *Science*, 249 (1990) 1000.
131. K. Watling, G.A. Hope, R. Woods, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) D103.
132. B.Uslu, S.A. Ozkan, *Anal. Lett.*, 40 (2007) 817.

133. N.Y. Stozhko, N.A. Malakhova, M.V. Fyodorov, K.Z. Brainina, J. Solid State Electrochem., 12 (2008) 1185.
134. N.Y. Stozhko, N.A. Malakhova, M.V. Fyodorov, K.Z. Brainina, J. Solid State Electrochem., 12 (2008) 1219.
135. C. Gouveia-Caridade, C.M.A. Brett, Electroanal., 17 (2005) 549.
136. E. M. Pinto, C. Gouveia-Caridade, D. M. Soares, C.M.A. Brett, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 8084.
137. R.S. Nicholson, Anal. Chem., 37 (1965) 1351.
138. F. Marken, J.C. Eklund, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem., 395 (1995) 335.
139. B.Uslu, S.A. Ozkan, *Anal. Lett.*, 40 (2007) 817.
140. P.K. Chu, L. Li, Mater. Chem. Phys., 96 (2006) 253.
141. A. Zeng, E. Liu, S. Zang, S.N. Tan, P. Hing, I.F. Annergren, J. Gao, Thin Solid Films, 426 (2003) 258.
142. P. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi, Electrochim. Acta, 41 (1996) 1073.
143. J.M. McIntyre, H.Q. Phan, Prog. Org. Coat., 27 (1996) 201.
144. J. Robertson, Mater. Sci. Eng., R37 (2002)129.
145. R.J. Bowling, R.T. Packard, R.L. McCreery, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 1217.
146. Y.W. Alsmeyer, R.L. McCreery, Langmuir, 7 (1991) 2379.
147. M.M. Barsan, E. M. Pinto, C. M.A. Brett, Electrochim. Acta, 55 (2010) 6358
148. G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, Thin Solid Films, 210 (1992) 83.
149. G. Decher, Science, 277 (1997) 1232.
150. G. Decher and J.D. Hong, Makromol. Chem., Macromol. Sy., 46 (1999) 321.
151. Y. Lvov, B. Munge, O. Giraldo, I. Ichinose, S. Suib and J.F. Rusling, Langmuir, 2000, 16, 8850.
152. H. Ma, N. Hu and J.F. Rusling, Langmuir, 16 (2000) 4969.
153. M.F. Chapin and C. Bucke, Enzyme Technology, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1990.
154. Y. Lvov, in Protein Architecture: Interfacing Molecular Assemblies and Immobilization Biotechnology, ed. Y. Lvov and H. Mohwald, Marcel Dekker, New York, USA, 2000.
155. T.C. Laurent and J.R.E. Fraser, FASEB J., 6 (1992) 861.
156. S.E. Burke and C.J. Barrett, Biomacromolecules, 6 (2005) 1419.
157. T.G. Kim, H. Lee, Y. Jang and T.G. Park, Biomacromolecules, 10 (2009) 1532.
158. H. Lu and N. Hu, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 23710.
159. C.C. Page, C.C. Moser, X. Chen and P.L. Dutton, Nature, 402 (1999) 47.
160. J.A. Johansson, T. Halthur, M. Herranen, L. Soderberg, U. Elofsson and J. Hilborn, Biomacromolecules, 6 (2005) 1353.
161. B. Schoeler, E. Poptoshev and F. Caruso, Macromolecules, 36 (2003) 5258.
162. D.M. DeLongchamp, M. Kastantin and P.T. Hammond, Chem. Mater., 15 (2003) 1575.
163. R.A. McAloney, M. Sinyorr, V. Dudnik and M.C. Goh, Langmuir, 17 (2001) 6655.
164. C. Picart, Ph. Lavalle, P. Hubert, F.J.G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf and J.C. Voegel, Langmuir, 17 (2001) 7414.
165. Ph. Lavalle, C. Picart, J. Mutterer, C. Gergely, H. Reiss, J.-C. Voegel, B. Senger and P. Schaaf, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 635.
166. D.L. Elbert, C.B. Herbert and J.A. Hubbell, Langmuir, 15 (1999) 5355.

167. C. Picart, J. Mutterer, L. Richert, Y. Luo, G. D. Prestwich, P. Schaaf, J.-C. Voegel and P. Lavalle, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99 (2002) 12531.
168. L. Richert, P. Lavalle, E. Payan, X. S. Zheng, G.D. Prestwich, J. F. Stoltz, P. Schaaf, J.-C. Voegel and C. Picart, *Langmuir*, 20 (20004) 448.
169. E. M. Pinto, M. M. Barsan, and C. M. A. Brett, *J. Phys. Chem. B*, Article ASAP DOI: 10.1021/jp107107b.
170. K. Qiao, H. Liu, N. Hu, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 4654.
171. Y. Xie, N. Hu, H. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, 630 (2009) 63.
172. A. Bellelli, G. Antonini, M. Brunori, B.A. Springer, S.J. Sligar, *J. Biol. Chem.*, 265 (1990) 18898.
173. L. Lapčik Jr, L. Lapčik, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 2663.
174. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Eds., *Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications*, Wiley Interscience Publications: New York, 2nd edn., 2005.
175. X. Cui, C. M. Li, H. Bao, X. Zhen, Z. J. Lu, *J. Colloid Interf. Sci.*, 327 (2008) 459.
176. C.M.A. Brett, G. Inzelt, V. Kertesz, *Anal. Chim. Acta*, 385 (1999) 119.
177. R. Yang, C. Ruan, J. Deng, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 1269.
178. C. Lei, J. Deng, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3344.
179. B. Wang, S. Dong, *Talanta*, 51 (2000) 565.
180. Y.V. Ulyanova, A.E. Blackwell, S.D. Minter, *Analyst*, 131 (2006) 257.
181. A. A. Karyakin, Y. N. Ivanova, El. E. Karyakina, *Electrochem. Com.*, 5 (2003) 677
182. M.M. Barsan, J. Linkcar, C.M.A. Brett, *Talanta*, 71 (2007) 1893.
183. R. Pauliukaite, M.E. Ghica, M. Barsan, *J. Solid State Electr.*, 11 (2007) 899.
184. C.A. Pessoa, Y. Gushikem, L.T Kubota, L. Gorton, *J. Electroanal. Chem.*, 431 (1997) 23.
185. F.D. Munteanu, L.T. Kubota, L. Gorton, *J. Electroanal. Chem.*, 509 (2001) 2.
186. A. Arvand, S. Sohrabnezhad, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, M.A. Zanhanchi, *Anal. Chim. Acta*, 491 (2003) 193.
187. D. Benito, J.J. García-Jereño, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, *J. Electroanal. Chem.*, 446 (1998) 4.
188. M. Dubois, D. Billaud, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 4459.
189. M. Dubois, G. Froyer, D. Billaud, *Spectrochim. Acta A*, 60 (2004) 1831.
190. D. Benito, C. Gabrielli, J.J. García-Jereño, M. Keddou, H. Perrot, F. Vicente, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 613.
191. M. M. Barsan, E. M. Pinto, C. M.A Brett, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 3973.
192. D.D. Schlereth, A.A. Karyakin, *J. Electroanal. Chem.*, 395 (1995) 221.
193. J. Hong, H. Ghourchian, S. Rezaei-Zarchi, A.A. Moosavi-Movahedi, S. Ahmadian, A.A. Saboury, *Anal. Lett.*, 40 (2007) 483.
194. H. Liu, Y. Liu, J. Qian, T. Yu, J. Deng, *Talanta*, 43 (1996) 111.
195. R.N. Adams, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576.
196. S. Ramírez-García, S. Alegret, F. Céspedes, R.J. Forster, *Analyst*, 127 (2002) 1512.
197. D. O'Hare, J.V. Macpherson, A. Willows, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 245.
198. K. Kalcher, J.M. Kauffmann, J. Wang, I. Svankara, K. Vytras, C. Neuhold, Z. Yang, *Electroanal.*, 7 (1995) 5.
199. F. Céspedes, E. Martínez-Fábregas, S. Alegret, *Trends Anal. Chem.*, 15 (1996) 296.

200. D.E Tallman, S.L Petersen, *Electroanal.*, 2 (1990) 499.
201. S. Ramírez-García, F. Céspedes, S. Alegret, *Electroanal.*, 13 (2001) 529.
202. A. Morales, F. Céspedes, S. Alegret, *Mater. Sci. Eng. C*, 7 (2000) 99.
203. R.H. Carvalho, F. Lemos, M.A.N.D.A. Lemos, J.M.S. Cabral, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 278 (2007) 47.
204. S.J.R. Prabakar, S.S. Narayanan, *Talanta*, 72 (2007) 1818.
205. K. Stulík, *Electroanal.*, 4 (1992) 829.
206. F. Abertús, A. Llerena, J. Alpízar, V. Cerdá, M. Luque, A. Ríos, M. Valcárcel, *Anal. Chim. Acta*, 355 (1997) 23.
207. M. Luque, A. Ríos, M. Valcárcel, *Anal. Chim. Acta*, 395 (1999) 217.
208. R. Aguilar, M.M. Dávila, M.P. Elizalde, M. Mattusch, R. Wennrich, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 851.
209. M. M. Barsan, E. M. Pinto, M. Florescu, C. M.A. Brett, *Anal. Chim. Acta*, 63 (2009) 571.
210. T.R.I. Cataldi, D. Centonze, *Anal. Chim. Acta*, 307 (1995) 43.
211. Ü.A. Kirgöz, D. Odaci, S. Timur, A. Merkoçi, N. Pazarlioğlu, A. Telefoncu, S. Alegret, *Bioelectrochem.*, 69 (2006) 128.
212. Ü.A. Kirgöz, D. Odaci, S. Timur, A. Merkoçi, S. Alegret, N. Beşün, A. Telefoncu, *Anal. Chim. Acta*, 570 (2006) 165.
213. E. Zacco, M.I. Pividori, X. Llopis, M. del Valle, S. Alegret, *J. Immunol. Methods*, 286 (2004) 35.
214. M.I. Pividori, A. Merkoçi, S. Alegret, *Biosens. Bioelectron.*, 19 (2003) 473.
215. A.B. Florou, M.I. Prodromidis, M.I. Karayannis, S.M. Tzouwara-Karayanni, *Electroanal.*, 12 (2000) 361.
216. J. Tkák, I. Voštiar, E. Šturdík, P. Gemeiner, V. Mastihuba, *J. Annus, Anal. Chim. Acta*, 439 (2001) 39.
217. A. Moody, S. Setford, S. Saini, *Analyst*, 126 (2001) 1733.
218. A.B. Florou, M.I. Prodromidis, M.I. Karayannis, S.M. Tzouwara-Karayanni, *Anal. Chim. Acta*, 409 (2000) 113.
219. C.A. Borgo, A.M. Lazarin, Y. Gushikem, *Sensor. Actuator. B*, 87 (2002) 498.
220. L. Beaunier, M. Keddou, J.J. García-Jareño, F. Vicente, J. Navaro-Laboulais, *J. Electroanal. Chem.*, 566 (2004) 159.
221. D. Savitri, C.K. Mitra, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 48 (1999) 163.
222. J. Navarro-Laboulais, J. Trijueque, J.J. García-Jareño, D. Benito, F. Vicente, *J. Electroanal. Chem.*, 444 (1998) 173.
223. O.M.S. Filipe, C.M.A. Brett, *Electroana.*, 16 (2004) 994.
224. Y. Zhang, D.E. Wilcox, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 7 (2002) 327.
225. R.A. Løvstad, *Biometals*, 17 (2004) 111.
226. Y. Cai, Q. Xie, A. Zhou, Y. Zhang, S. Yao, *J. Biochem. Biophys. Meth.*, 47 (2001) 209.
227. E. M. Pinto, D. M. Soares, C. M.A. Brett., *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7460.
228. M. Hepel, M. Stobiecka, *Bioelectrochem.*, 70 (2007) 155.
229. C. Mizuno, S. Bao, T. Hinoue, T. Nomura, *Anal. Sci.*, 21 (2005) 281.
230. E. Protopopoff, P. Marcus, *Electrochim. Acta*, 51 (2005) 408.
231. D. Giménez-Romero, C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareno, H. Perrot, F.Vicente, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) 332.
232. S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio, Y. Massiani, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 3105.

233. J.O. Zerbino, L.M. Gassa, *J. Solid State Electr.*, 7 (2003) 177.
234. E.M. Pinto, D.M. Soares, C.M.A. Brett, *J. Appl. Electrochem.*, 37 (2007) 1367.
235. N.L.P.A. Morais, C.M.A. Brett, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 653.
236. J.-M. Welter, *Proceedings of the International Conference Copper'06*, Wiley-VCH (2006).
237. R.F. North, M.J. Pryor, *Corros. Sci.*, 10 (1970) 297.
238. R.G. Blundy, M.J. Pryor, *Corros. Sci.*, 12 (1972) 65.
239. R. Vera, G. Layana, J.I. Gardiazabal, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 40 (1995) 149.
240. B. Rosales, R. Vera, G. Moriena, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 625.
241. A.Cantor, J. Bushman, M. Glodoski, E. Kiefer, R. Bersch, H. Wallenkamp, *Mater. Perfor.*, 45 (2006) 38.
242. B.J. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 1675.
243. V. Ashworth, D. Fairhurst, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 506.
244. K.D. Eford, *Corrosion*, 33 (1977) 3.
245. F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai, *Corros. Sci.*, 22 (1982) 455.
246. D.D. MacDonald, *Corrosion*, 46 (1990) 229.
247. E.M. Sherif, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 152, 10 (2005) B428.
248. R. De Marco, R. Eriksen, A. Zirino, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 4683.
249. A. Nagiub, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 2147.
250. A.M. Nagiub, *Electrochim. Acta*, 23 (2005) 301.
251. A.Srivastava, R. Balasubramaniam, *Mater. Corros.*, 56 9 (2005) 611.
252. S. Jin, S. Amira, E. Ghali, *Key. Eng. Mat.*, 1-2 (2007) 75.
253. E.M.Pinto, A. S. Ramos, M.T. Vieira, C.M.A. Brett, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3891.
254. D. Silverman, *Proceedings of NACE International 1998, Corrosion/98*, Houston, TX, Paper 299.
255. J.A. Beavers, C.L. Durr, N.G. Thompson, *Proceedings of NACE International 1998, Corrosion/98*, Houston, TX, Paper 300.

EQUAÇÃO DE KANAZAWA

Durante alguns anos o modelo apresentado por Sauerbrey mostrou-se adequado. No entanto, estudos efectuados em flúidos mais densos e viscosos tornaram-se possíveis devido a utilização de transdutores mais potentes que trabalhavam em regimes de oscilação a frequências mais altas. As observações feitas mostraram novos problemas que colocaram em dúvida a validade do modelo de Sauerbrey para certos casos, demonstrando que seu modelo se restringia a um caso específico.

Tornou-se então necessário um modelo mais geral e que levasse em consideração alguns parâmetros antes negligenciados por Sauerbrey, e em 1985 um modelo físico mais geral foi proposto por Kanazawa [7] e que considera a seguinte situação: um cristal ressonador encontra-se em repouso, com uma das suas faces em contacto com um líquido viscoso; ao ser posto para oscilar na sua frequência de ressonância o cristal apresenta um deslocamento ao longo do eixo X, definido por um sistema de coordenadas no plano X-Y, como demonstra a Figura A1.

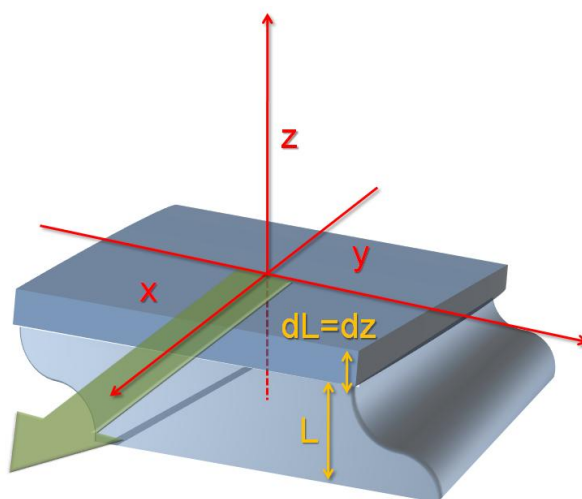


Fig. A1-Sistema de coordenadas utilizado para análise.

Esta figura representa um cristal oscilando à sua frequência de ressonância, e sobre este há uma camada de um fluido hipotético de base XY e altura dz . O modo de cisalhamento do Stress, pode ser escrito como uma função da força pela área na direção X F_x/A , [7], com isto a relação *stress*/tensão, pode ser dada por:

$$\frac{F_x(z,t)}{A} = \frac{\mu \partial u_x(z,t)}{\partial z} \quad \text{A(1)}$$

onde μ é o módulo de cisalhamento do cristal de quartzo, e u_x é o deslocamento elástico ao longo do eixo X. A força da rede que age na região de espessura dz , provoca uma aceleração na camada de espessura dz , que para uma região de área A é dada por:

$$\left[\frac{\partial F_x(z,t)}{\partial z} \right] dz = \frac{\rho A dz \partial^2 u_x(z,t)}{\partial t^2} \quad \text{A(2)}$$

onde ρ é a densidade do cristal de quartzo.

Estas duas relações podem ser combinadas numa equação diferencial parcial que descreve o comportamento.

$$u_x(z,t): \frac{\partial^2 u_x(z,t)}{\partial z^2} = \left(\frac{\rho}{\mu} \right) \frac{\partial^2 u_x(z,t)}{\partial t^2} \quad \text{A(3)}$$

Esta é a equação de onda de Helmholtz, dando uma solução do estado estacionário.

$$u_x(z,t) = \tilde{U}_+ \exp[-j(kz - \omega t)] + \tilde{U}_- \exp[-j(kz + \omega t)] \quad \text{A(4)}$$

em que k é a constante de propagação, que pode ser obtida de:

$$k = \omega \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \quad \text{A(5)}$$

Esta solução descreve uma onda de cisalhamento, viajando na direcção +z com amplitude igual a $|\tilde{U}_+|$ e na direcção -z = $|\tilde{U}_-|$.

No limite inferior do cristal $z=0$. Esta superfície está restrita, ou seja a força aplicada na direcção X no tempo é igual a zero, $F_x(0,t)=0$.

Da Equação A(1) temos: $\left. \frac{\partial u_x(z,t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$ Isto implica que $|\tilde{U}_+| = |\tilde{U}_-|$. Além disso, se

definirmos a fase de oscilação do limite inferior como zero, temos que $|\tilde{U}_+| = |\tilde{U}_-| = |U_0|$ esta é uma grandeza real. Portanto o comportamento da tensão na Equação (A4) será:

$$u_x(z,t) = 2U_0 \cos(kz) \exp(j\omega t) \quad \text{A(6)}$$

No caso de um simples ressonador livre, a parte superior da superfície onde $z=L$ pode

ser considerada também não restrita, o que implica que $\left. \frac{\partial u_x(z,t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0$ Equação A(6),

esta condição requer que $kL=n\pi$.

Para o modo fundamental de oscilação, $n=1$, a condição de ressonância pode ser obtida usando a Equação A(5):

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \left(\frac{\pi}{L} \right) \quad \text{A(7)}$$

Em unidades de Frequencia a Eq. A(07) pode ser escrita como $f_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \frac{1}{L}$. O

coeficiente $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \frac{1}{L}$ é chamado de “*factor de frequência*” e tem valor igual à

$1,668 \times 10^{15} \text{ Hz cm}$ para um cristal de quartzo de corte-AT, o que é equivalente à $2,684 \text{ mg/cm}^{-3}$.

Assim a densidade do Quartzo no modo de cisalhamento pode ser calculada como $\mu = 2,947 \times 10^{11} \text{ dina cm}^{-1}$. a sua velocidade é tal que

$$\frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = 3,336 \times 10^5 \text{ cms}^{-1} \quad \text{A(6)}$$

Neste caso a relação de *stress* do fluído pode ser descrito como :

$$\frac{F_x(z,t)}{A} = \frac{\eta_a \partial v_x(z,t)}{\partial t} \quad \text{A(8)}$$

onde η_a é a viscosidade absoluta e v_x a velocidade do fluído na direção X para uma camada de espessura dz . A força aplicada na rede pela camada faz surgir novamente uma aceleração que pode ser descrita como:

$$\frac{\partial F_x(z,t)}{\partial z} = \frac{\rho_l A \partial v_x(z,t)}{\partial t} \quad \text{A(9)}$$

onde ρ_l é a densidade do fluído. Das equações A(8) e A(9) podemos combinar para uma equação diferencial de velocidade do fluído:

$$\frac{\partial v_x(z,t)}{\partial z^2} = \frac{\rho}{\eta} \frac{\partial v_x(z,t)}{\partial t} \quad \text{A(10)}$$

que tem a forma de uma equação de difusão e é idêntica à equação de Glassford, A (04), cuja solução é:

$$\begin{aligned} v_x(z,t) = & \tilde{V}_+ \left\{ \exp \left[- \sqrt{j\omega \frac{\rho_l}{\eta_a}} (z-L) \right] \right\} \exp(j\omega t) \\ & + \tilde{V}_- \left\{ \exp \left[\sqrt{j\omega \frac{\rho_l}{\eta_a}} (z-L) \right] \right\} \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad \text{A(11)}$$

dado que $v_x(z,t)$ pode tender ao infinito quando $z \rightarrow \infty$, temos $|\tilde{V}_-| = 0$. temos que $z=L$.

A amplitude de v_x será muito maior que a amplitude da velocidade do filme de quartzo. Por isso $|\tilde{V}_+| = \tilde{V}_0$. Esta expressão demonstra que para v_x pode se escrever:

$$v_x(z, t) = \tilde{V}_0 \exp[-k_l(z-L)] \exp\{-j[k_l(z-L) - \omega t]\} \quad \text{A(12)}$$

onde $k_l = \sqrt{\frac{\omega \rho_l}{2\eta_l}}$, que solução descreve uma onda de cisalhamento viajando na direcção +z, direcção em que o flúido é extremamente pesado.

A recíproca constante de propagação é caracterizada pela diminuição do comprimento, δ , da função envelope. Para flúidos como água, δ é da ordem de 25000 Å.

A velocidade da onda na superfície do Quartzo é constante em $z=L$ e evolui no tempo na derivada da Equação A(6). Com isto temos:

$$\frac{\partial u_x(z, t)}{\partial t} = j\omega 2U_0 \cos(kL) \exp(j\omega t) \text{ o que nos dá:}$$

$$\tilde{V}_0 = j\omega 2 \cos(kL) \quad \text{A(13)}$$

Podemos escrever a solução da Equação A(15), como:

$$u_x(z, t) = j\omega 2U_0 \cos(kL) \exp[-k_l(z-L)] \exp\{-j[k_l(z-L) - \omega t]\} \quad \text{A(14)}$$

$$\text{onde } \tan \omega \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} L = -\sqrt{\frac{\omega \rho_l \eta_l}{2\rho\mu}}$$

$$\sqrt{\frac{\rho}{\mu}} L = \frac{\pi}{\omega_0}$$

$$\Delta\omega = -\sqrt{\frac{\omega_0^3}{\pi}} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{2\rho\mu}}$$

Reescrevendo isto em termos de frequência tem-se a equação de Kanazawa

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{\pi\rho\mu}} \quad \text{A(15)}$$

