



Universidade Federal do Ceará

Centro de Ciências

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica

Pós-Graduação em Química Inorgânica

Doutorado em Química Inorgânica

Estudo Eletroquímico da Adsorção de Moléculas Organosulfuradas Sobre Superfície de Ouro

Marcelo Monteiro Valente Parente

2006

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Aline Vieira

V25e

Parente, Marcelo Monteiro Valente

Estudo eletroquímico da adsorção de moléculas organosulfuradas sobre superfície de ouro. / Marcelo Monteiro Valente Parente; Pedro de Lima Neto (Orient.)

104 f.: il.; 30 cm

Tese (Doutorado) Química inorgânica

Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

1. Mercaptoridina 2. Impedância I. Lima Neto, Pedro III. Título.

CDD 546

MARCELO MONTEIRO VALENTE PARENTE

Estudo Eletroquímico da Adsorção de Moléculas Organosulfuradas Sobre Superfície de Ouro

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química Inorgânica.

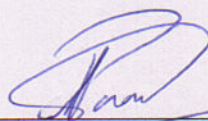
Universidade Federal do Ceará - UFC.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Izaura C. N. Diógenes

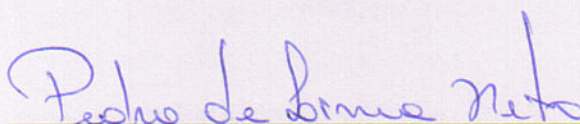
FORTALEZA, AGOSTO DE 2006

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.



Marcelo Monteiro Valente Parente

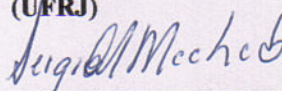
Tese aprovada em: **04/08/2006**



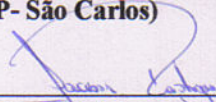
Dr. Pedro de Lima Neto
(Orientador-UFC)



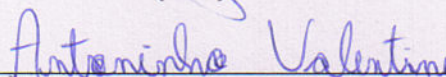
Dr. Oscar Rosa Mattos
(UFRJ)



Dr. Sérgio Antonio Spínola Machado
(USP- São Carlos)



Dr. Jackson Rodrigues de Sousa
(UFC)



Dr. Antoninho Valentini
(UFC)

"Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos e ainda que eu conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, se eu não tivesse amor eu nada seria" Cor. 13

*Carta de Paulo aos Coríntios
adaptada pelo meu amigo poeta
Maurício.*

Dedico este trabalho

*Aos meus queridos pais,
Exedito José de Sá Parente
e Angélica Monteiro;*

*À minhas duas mulheres maravilhosas,
Minha filha, Jade Aguiar Parente
e a minha esposa,
Janaína Lopes Leitinho;*

*Aos meus queridos irmãos:
Exedito José de Sá Parente Junior,
Jô-Enrique Bezerra Parente
Lívia Bezerra Parente e
Xambioá Monteiro Antero*

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Ceará, através do programa de pós-graduação em Química Inorgânica pelo apoio dado a realização desse projeto.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao Professor Dr. Pedro de Lima Neto pelo discernimento com que conduziu sua orientação e, principalmente, pela amizade tornando o ambiente de trabalho mais agradável para a execução desse projeto.

A professora Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes que atuou nesse projeto como co-orientadora que teve um papel importantíssimo na execução da parte experimental e, principalmente, na discussão dos resultados obtidos.

Um agradecimento especial aos amigos professores Dr. Oscar Rosa Mattos e Dr. Oswaldo Esteves Barcia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, não só por ter me acolhido de braços abertos nos seus laboratórios, como também, pelos conhecimentos e ensinamentos preciosos repassados ao longo do tempo que permaneci no Rio de Janeiro para o desenvolvimento experimental de grande parte desse trabalho.

Aos Professores Dr. Sérgio Antonio Spínola Machado e Dr. Antoninho Valentini, membros da minha banca de defesa, pelas valiosas sugestões;

Ao Professor Dr. Ícaro de Sousa Moreira pela a amizade e confiança profissional a mim depositada.

Ao colega Dr. Jackson Rodrigues de Sousa pela ajuda prestada a execução desse projeto.

A Professora Dra. Márcia L. A. Temperini pela aquisição e interpretação dos espectros RAMAN obtidos na Universidade de São Paulo (USP).

Aos professores Dr. Walter Nogueira freire e Dr. José Alexandre de King Freire por disponibilizar os equipamentos de micrografia e a colaboração do aluno de doutorado Ricardo Pires dos Santos na obtenção dos resultados de microscopia de força atômica.

A professora Dra. Renata A. Simão da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela aquisição das imagens de microscopia de superfície por tunelamento tendo contribuído bastante para o desenvolvimento desse projeto.

Aos professores Dr. Sandro Thomaz Gouveia e Dra. Adriana Nunes Correia pelas críticas e observações sugeridas durante o exame de qualificação.

Aos meus amigos Javier, Flavia e Luz Marina, não só por ter me acolhido em suas casas, mas também pela grande amizade que surgiu entre nós.

Aos amigos Paulo, Mário, Cláudio e Lúcio pelos momentos de descontração.

A todos pertencente ao grupo de bioinorgânica e de eletroquímica da Universidade Federal do Ceará que me ajudaram direta ou indiretamente na execução desse trabalho.

Aos amigos do laboratório de corrosão “Professor Manoel de Castro” pelos momentos de reflexão e descontração durante a minha estadia no Rio de Janeiro.

A minha esposa, Janaína e minha filha, Jade pelo amor e carinho que sempre me dedicaram tornaram a minha vida mais feliz.

A minha grande amiga Ana Luiza Maia e a todos do DIQUI / NUTEC pelo apoio dado nos momentos finais deste trabalho.

Á todos que de alguma forma contribuíram para a concretização desse trabalho minha sincera gratidão.

RESUMO

Superfície de ouro modificada com as espécies 1,4-ditiano (1,4-dt) e 4-mercaptopiridina (pyS), foram estudadas neste trabalho. Para a realização desse estudo foram utilizadas as seguintes técnicas eletroquímicas: polarização linear com eletrodo de disco rotatório, voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial, impedância eletro-hidrodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Outras técnicas também deram suporte, tais como, microscopia de força atômica (MFA), microscopia de superfície por tunelamento (MST), espectroscopia RAMAN e microbalança de quartzo (MBQ). Para as superfícies modificadas com a molécula 1,4-dt, foi observado a diminuição do processo redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ com o aumento do tempo de imersão do eletrodo de ouro na solução modificadora. Estes resultados sugerem que taxa de recobrimento da superfície de ouro, com esta espécie, aumenta com o tempo de modificação. Os resultados de impedância eletro-hidrodinâmica juntamente com as micrografias MFA e MST revelam que esta superfície está parcialmente bloqueada apresentando defeitos sobre o filme formado. Os resultados de espectroscopia RAMAN sugerem que esses defeitos podem ser resultantes da adsorção das conformações diferenciadas na forma de “cadeira” e “barco” da molécula 1,4-dt. Por outro lado, os resultados eletroquímicos com as superfícies modificadas com a espécie pyS indicam um aumento do processo de transferência de carga com o aumento do tempo de imersão do eletrodo de ouro na solução modificadora. Este resultado sugere a perda do poder de cobertura para a superfície de ouro modificada com esta espécie. Os resultados de MFA reforçam os resultados anteriores para esta espécie demonstrando que esta superfície apresenta maiores quantidade de defeitos para tempos mais longos de modificação. As curvas de variação de frequência (ΔF) *versus* tempo de modificação indicam um aumento de massa na superfície de ouro modificada com a espécie 1,4-dt, enquanto que para a espécie pyS observa-se um processo de desorção, confirmando qualitativamente os resultados obtidos anteriores para estas duas moléculas.

Palavras-chave: 1,4-ditiano, 4-mercaptopiridina, impedância.

ABSTRACT

Modified gold surface with organosulfur species, 1,4-dithiane (1,4-dt) and 4-mercaptopyridine (pyS), was studied in this work. The study was carried out using the following electrochemical techniques: linear polarization with rotate disk electrode, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, electrohydrodynamic impedance and electrochemical impedance spectroscopy. Other techniques also gave support, such as, atomic force microscopy (AFM), Scanning tunneling microscopy (STM), RAMAN spectroscopy and quartz crystal microbalance (QCM). For the modified gold surface with the 1,4-dt, it was observed the decrease of the redox-active $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ species with the increase of the immersion time of the gold electrode in the modifier solution. These results suggest that the fractional coverage increases with the modification time. The electrohydrodynamic impedance results together with the MFA and MST results suggest that this surface is partially blocked presenting defects on the formed film. The RAMAN spectra suggest that those defects can be resulting of the adsorption of the different configuration of the modifier molecules (1,4-dt) on the surface ("*trans*" and "*gauche*"). The electrochemical results about the modified gold surfaces with the molecule pyS indicate an increase of the electron transfer process with the increase of the immersion time, which suggests the loss of the covering power on the modified gold surface with this species. The AFM results agree the previous results demonstrating that this surface presents larger amount of defects for longer modification times. The frequency curves variation (ΔF) *versus* the immersion time indicate a mass increase on the modified gold surface with the species 1,4-dt and a process desorption for the species pyS confirming the results obtained previously.

Keywords: 1,4-dithiane, 4-mercaptopyridine, impedance.

SUMÁRIO

<i>1 INTRODUÇÃO GERAL</i>	1
<i>1.1 INTRODUÇÃO</i>	1
1.1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE O PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	1
1.1.1.1 A ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS.....	2
1.1.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO.....	4
1.1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
1.1.4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE AS TÉCNICAS UTILIZADAS.....	12
1.1.4.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	12
✓ IMPEDÂNCIA DE DIFUSÃO.....	16
✓ CIRCUITOS EQUIVALENTES.....	20
1.1.4.2 IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA.....	22
✓ CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE DADOS APRESENTADOS NOS DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICO.....	24
<i>1.2 OBJETIVO</i>	27
<i>2 MATERIAIS E MÉTODOS</i>	29
<i>2.1 ELETRODO DE TRABALHO</i>	29
<i>2.2 ELETRODOS DE REFERÊNCIA</i>	30
<i>2.3 ELETRODO AUXILIAR</i>	30
<i>2.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA</i>	31
<i>2.5 PROCESSO DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL</i>	33
2.5.1 CAMADA FORMADA PELA ADSORÇÃO DA MOLÉCULA DE 1,4-DITIANO (1,4- dt) SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE OURO.....	33

2.5.2	CAMADA FORMADA PELA ADSORÇÃO DA MOLÉCULA DE 4-MERCAPTOPYRIDINA (pyS) SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE OURO.....	34
2.5.3	CAMADA FORMADA POR ENXOFRE ADSORVIDO PROVENIENTE DO SULFETO DE SÓDIO (Na ₂ S) SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE OURO.....	34
2.6	SOLUÇÕES UTILIZADAS.....	34
2.7	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	35
2.8	MEDIDAS EXPERIMENTAIS COMPLEMENTARES.....	37
2.8.1	ESPECTROS VIBRACIONAIS SERS.....	37
2.8.2	MEDIDAS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA) E MICROSCOPIA DE SUPERFÍCIE POR TUNELAMENTO (MST).....	38
3	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>.....	40
3.1	ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES SUPERFÍCIAS COM 1,4-dt.....	40
3.1.1	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	40
3.1.2	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	42
✓	MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA INTERFACIAL.....	47
3.1.3	POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL SERS	49
3.1.4	CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICAS.....	52
3.1.5	CURVAS DE LEVICH.....	54
3.1.6	CURVAS DE IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA.....	58
3.2	ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES SUPERFÍCIAS COM pyS.....	63
3.2.1	VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL.....	63
3.2.2	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	64
✓	MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA INTERFACIAL.....	71
3.3	MORFOLOGIA DAS SUPERFÍCIES MODIFICADAS.....	76

3.3.1	TOPOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES MODIFICADAS COM A ESPÉCIE 1,4-dt.....	76
3.3.1.1	<i>SUPERFÍCIE POLICRISTALINA</i>	76
3.3.1.2	<i>SUPERFÍCIE MONOCRISTALINA</i>	79
3.3.2	TOPOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES MODIFICADAS COM A ESPÉCIE pyS.....	81
3.3.2.1	<i>SUPERFÍCIE MONOCRISTALINA</i>	81
3.4	<i>MICROBALANÇA DE QUARTZO (MBQ)</i>	85
4	<u>CONSIDERAÇÕES FINAIS</u>	89
5	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	91

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 INTRODUÇÃO

1.1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE O PROCESSO DE ADSORÇÃO

É sabido que as diversas aplicações de materiais sólidos que envolvem propriedades como, adesão, fricção, transporte de carga, biocompatibilidade e etc, dependem de características estruturais da camada mais externa deste material [1]. Estas características estruturais podem ser alteradas através de processos de adsorção de uma, ou mais camadas, de grupos funcionais orgânicos ou inorgânicos.

Objetivando obter uma melhor compreensão da interação existente entre o composto e o substrato, na **Figura 1** está representada a adsorção de apenas uma única camada (monocamada) sobre um substrato qualquer.

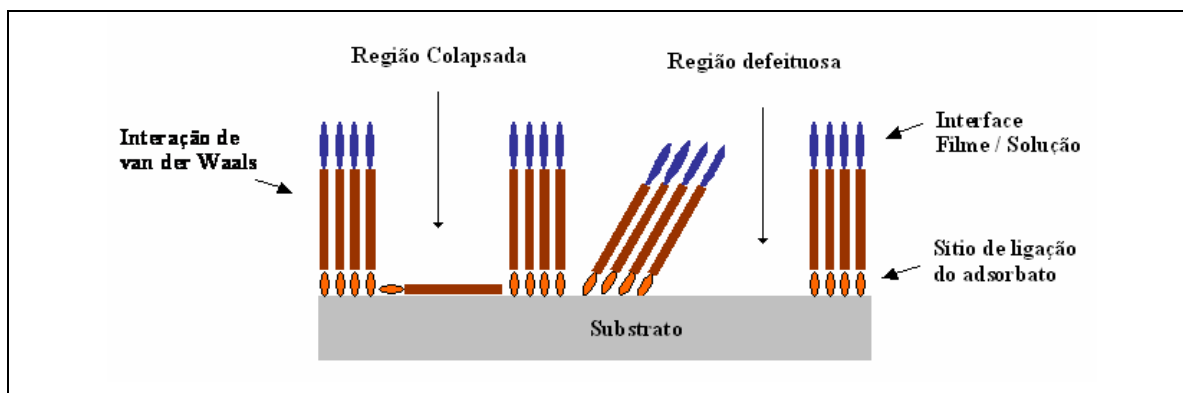


Figura 1 - Modelo esquemático de moléculas adsorvidas sobre um substrato qualquer.

Observa-se nesta figura que a monocamada formada apresenta uma região de contato do adsorbato com o substrato que pode ser resultante de uma ligação química entre o sítio de ligação do adsorbato e um sítio específico do substrato apresentando, neste caso específico, uma forte interação (quimisorção). Porém, essa adsorção pode apresentar apenas caráter eletrostático, resultando em uma interação fraca adsorbato-substrato (interação física). Observam-se também as interações de van der Waals entre as cadeias. Dependendo

da força de interação existente nesse processo de adsorção, pode originar as regiões colapsadas e as regiões defeituosas podendo influenciar bastante no nível de empacotamento dessas monocamadas.

Nem sempre nos processos de adsorção observa-se somente a formação de uma única camada, podendo, deste modo, existir várias camadas adsorvidas uma sobre a outra [2].

Este processo de adsorção do adsorbato sobre a superfície de um eletrodo, também é conhecido como modificação de eletrodo, podendo levar essa interface a assumir um grande número de arranjos, indo desde o totalmente caótico ao mais finamente ordenado que, conseqüentemente, influenciará nas reações de transferência de carga na sua superfície.

1.1.1.1 A ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS

A formação de monocamadas espontaneamente adsorvidas “*self-assembled monolayer* – (SAM)”, de tióis sobre superfície metálica constitui um método simples de obtenção de uma superfície com alto grau de ordenação controlada quimicamente [3].

Os tióis apresentam uma forte afinidade com os metais de transição [4, 5]. Isto se deve provavelmente a possibilidade desses compostos formarem múltiplas ligações com a superfície metálica [6]. Observa-se que essas interações existentes entre o adsorbato e o substrato são bastante fortes. Sabe-se que esses compostos formam ligações quimicamente bastante estáveis com as superfícies como: prata [7-9], cobre [9-11], platina [12], mercúrio [13, 14], ferro [15, 16], GaAs [17], InP [18] e ouro [19]. Estudos realizados com adsorção do composto octadecanotiol sobre as superfícies mencionadas anteriormente, apresentam um excelente efeito de proteção por barreira ao seu processo de oxidação. [11]. Modificações superficiais realizadas com o composto “octadecanotiolato” sobre a superfície de cobre mostraram efeito inibidor dessa superfície ao processo de oxidação em ácido nítrico [20].

Para tentar compreender estruturalmente a nível molecular como esses compostos estão quimicamente ligados a superfície metálica, SELLERS *et al.* [21] estudaram a

formação de monocamadas de H_2S , CH_3S e $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{S}$ sobre a superfície de ouro Au(111) utilizando o método *ab initio*. Esses autores observaram que a ligação existente envolvia o átomo de enxofre com vários átomos de ouro. A nível molecular, a superfície de ouro se apresenta irregular devido à disposição dos seus átomos, possuindo sítios de adsorção, “cluster”, localizado em regiões mais elevadas e menos elevadas. Essas regiões são denominadas de “hollow” e “top”, respectivamente, e induzem preferencialmente ligações do tipo π e σ , respectivamente. Nesse caso, nos sítios “hollow” tem-se hibridização do tipo “sp” e nos sítios “top” tem-se hibridização “sp³”.

A **Figura 2** mostra um desenho esquemático da ligação do composto CH_3S sobre a superfície de ouro nas regiões “top” e de “hollow”.

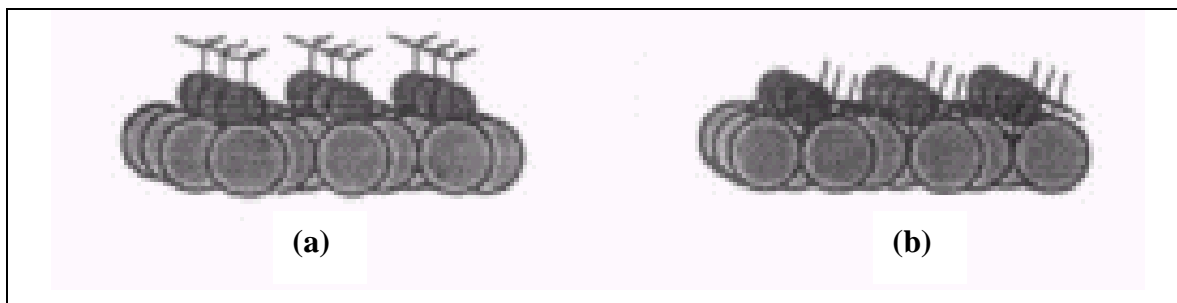


Figura 2 – Esquema proposto para a adsorção da molécula CH_3S sobre a superfície de ouro Au(111) nas regiões de (a) “hollow” e (b) “top” ligadas quimicamente (quimisorção) formando ligações do tipo sp e sp³ respectivamente [21].

Estudos cinéticos relacionados à adsorção do composto alcanotiol sobre a superfície de ouro Au(111) realizados em soluções diluídas deste composto mostraram duas etapas distintas de cinéticas de adsorção [22]. Uma, bastante rápida, controlada pela difusão do adsorbato até o substrato. Esse, por sua vez, obedece a isoterma de Langmuir. Esta etapa se constitui bastante dependente da concentração do adsorbato na solução modificadora. Observou-se que uma solução de concentração por volta de 1 mM do adsorbato levaria aproximadamente 1 minuto para completar esta primeira etapa de adsorção, enquanto que uma solução de 1 μM levaria aproximadamente 100 minutos para atingi-la. A segunda etapa está relacionada a um rearranjo estrutural do composto sobre a superfície do substrato atingindo um menor nível de energia, ou seja, atingindo uma estrutura adsorbato – substrato mais estável.

1.1.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Nos últimos anos, a modificação química controlada de eletrodos vem atraindo bastante o interesse de pesquisadores, sempre com o intuito de encontrar novas e interessantes aplicações em diversas áreas, tais como:

- eletrocatalise – promover certos tipos de reações que só ocorrem em superfícies modificadas adequadamente.
- “*display devices*”- consiste de uma classe de células eletroquímicas que mudam de cor ou emitem luz quando oxidada ou reduzida.
- aplicações analíticas – eletrodos seletivos, onde a modificação seleciona certos tipos de reações que irão ocorrer sobre sua superfície.

Observa-se em muitas situações práticas a importância do estudo de modificação de superfície objetivando, em muitos casos, promover determinadas reações que não poderiam ocorrer, ou em situações onde essas reações se encontram termodinamicamente ou cineticamente bastante desfavorável para ser realizada.

Essas modificações superficiais podem ser realizadas através de eletrodeposição de películas de outros materiais metálicos, ou de um óxido, ou de um polímero eletroquimicamente ativo, ou de compostos orgânicos ou inorgânicos.

Quando se trata da eletrodeposição de um metal sobre outro, normalmente, a reação que se deseja, irá ocorrer sobre a superfície do novo material depositado que, obviamente, deverá apresentar melhores propriedades catalíticas do que seu substrato. Normalmente, trata-se da eletrodeposição de metais que apresentam altos valores comerciais, sobre outros materiais condutores de baixo valor comercial, utilizada na preparação de eletrodos catalíticos. Especificamente, nas células combustíveis, usam-se eletrodos hidrofóbicos de carbono poroso com partículas de platina dispersas sobre a sua superfície que funcionará como catalisador para a reação desejada [23].

Quando a superfície está modificada com um óxido, ou com um polímero eletroquimicamente ativo, ou com um composto orgânico ou inorgânico, esse, por sua vez, irá funcionar como um agente mediador entre a espécie eletroativa em solução e o substrato metálico que poderá receber ou transferir elétrons.

A adsorção de um composto orgânico sobre a superfície eletródica poderá inibir totalmente uma reação eletroquímica bloqueando a área ativa do eletrodo (θ). Neste caso, a reação só ocorrerá nas regiões expostas ($1-\theta$). Algumas vezes a reação poderá ocorrer também sobre o filme formado. Contudo, a cinética de reação será diferente da exibida pela área exposta. Neste caso, o adsorbato poderá favorecer, ou não a reação desejada. No caso em questão, assume-se que a velocidade de reação sobre a superfície eletródica é uma função linear com relação a taxa de recobrimento (θ) e dada pela **Equação 1** [24].

$$k^0 = k_{\theta=0}^0(1-\theta) + k_C^0\theta \quad (1)$$

Onde $k_{\theta=0}^0$ é a constante de velocidade de transferência de carga para uma superfície totalmente acessível livre do composto adsorvido e k_C^0 é a constante de velocidade de transferência de carga através do filme adsorvido e θ é taxa de recobrimento do filme formado.

Para uma situação onde $k_C^0 > k_{\theta=0}^0$, tem-se um filme catalítico, ou seja, acelera a reação eletródica. Para o caso particular onde $k_C^0 = 0$ tem-se um filme de caráter bloqueante ideal para aplicações anticorrosivas, ou que necessite de uma superfície eletródica com baixas quantidades de regiões expostas.

Na **Figura 3** está apresentado o voltamograma relativo a eletrodo de platina totalmente acessível, ou seja, livre de adsorventes em solução aquosa 0,5M de H_2SO_4 .

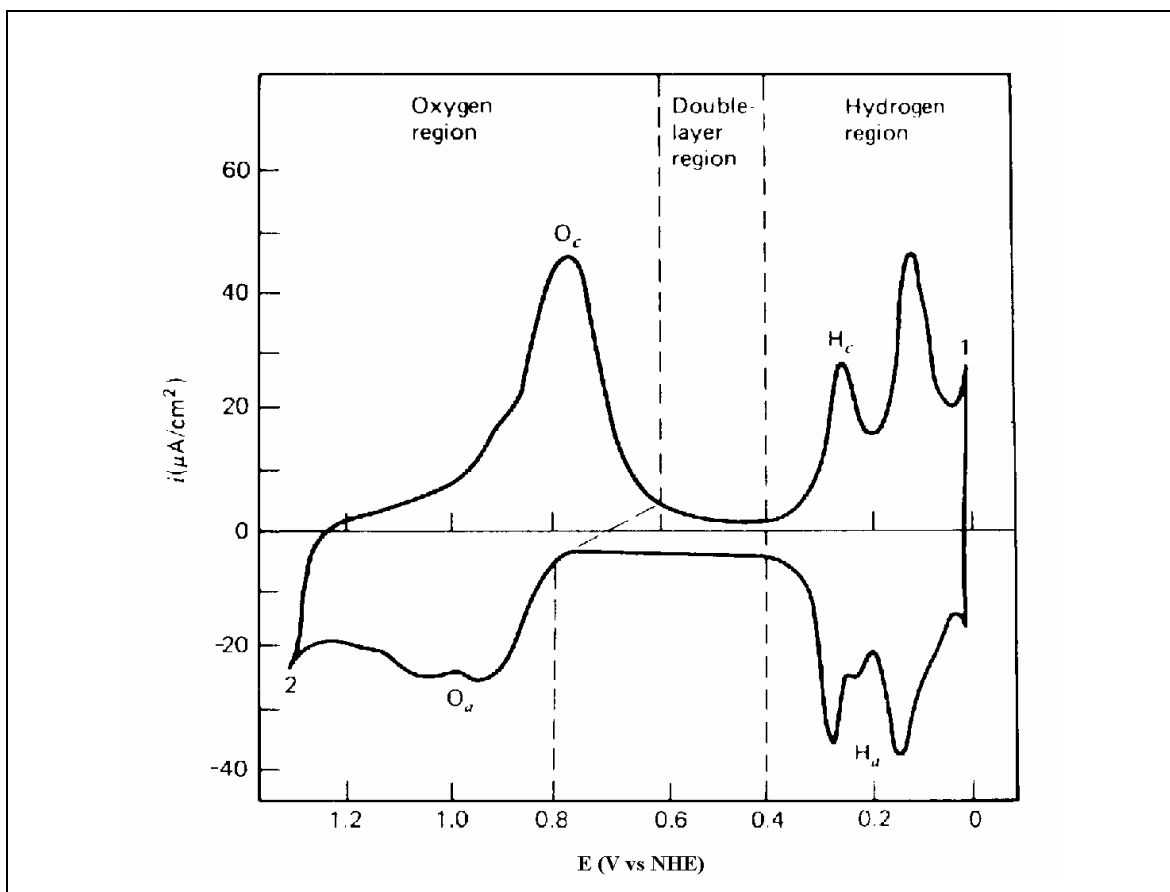


Figura 3: Voltamograma cíclico – eletrodo de platina em solução 0,5M de H_2SO_4 . Os picos H_c (reação de redução - adsorção) e H_a (reação de oxidação – desorção) mostram a formação de hidrogênio adsorvido. Os picos O_a (reação de oxidação – adsorção) e O_c (reação de redução - desorção) e mostra a formação da camada de óxido sobre a superfície de platina [24].

Observa-se nesta figura a presença de picos referentes à adsorção de oxigênio e hidrogênio sobre a superfície eletródica. Assume-se que a corrente referente a estes picos está diretamente relacionada a taxa de oxigênio e hidrogênio adsorvido sobre a superfície eletródica. Assim, diversas substâncias podem ser utilizadas para modificar a superfície da platina com a finalidade de diminuir a área ativa do eletrodo e, por conseqüência, diminuindo a taxa de adsorção de oxigênio e de hidrogênio. Desta maneira, os picos referentes a essas adsorções diminuem sensivelmente favorecendo outras reações de interesse tecnológico que possam ocorrer nessas regiões sobre a curva.

Existem casos onde a reação desejada só ocorrerá na área modificada (θ), neste

caso, tem-se uma situação onde k_c^0 é infinitamente maior do que $k_{\theta=0}^0$ ($k_c^0 \gg k_{\theta=0}^0$). Desta maneira, a constante de velocidade de transferência de carga do sistema k^0 dependerá apenas da constante de transferência de carga do filme formado k_c^0 . Um caso bastante discutido na literatura que pode servir de exemplo é o estudo das propriedades redox de algumas metaloproteínas por elas apresentarem um papel essencial em muitos processos biológicos, tais como: fotossíntese, respiração celular e etc [25-30]. Desta maneira, a compreensão do mecanismo desenvolvido por essas metaloproteínas nesses processos é de suma importância ao avanço da ciência, uma vez que, esse conhecimento ajudaria bastante no desenvolvimento de novos medicamentos.

Dentre esse grupo de metaloproteínas, existiu-se o interesse em estudar processos de transferência de carga do citocromo-c (cyt-c). Os complexos protéicos, como é o caso do cyt-c, apresentam sítios ativos (centro metálico) localizados no interior da molécula, e desenvolve o seu processo de transporte de carga mediante proteínas com peso molecular menor ou igual a 15000 [30, 31].

Na tentativa de compreender o mecanismo reacional do cyt-c, foram realizados estudos eletroquímicos em superfícies de ouro, platina, prata e, até mesmo, mercúrio [32, 33]. Contudo, esses autores tiveram bastantes dificuldades devido a forte adsorção que o cyt-c exibe sobre essas superfícies. Essa adsorção induzia em uma conseqüente desnaturação dessa metaloproteína, embora alguns resultados publicados tenham questionado essa afirmação [33, 34]. A visualização do processo redox só foi alcançada através do estudo eletroquímico em superfície modificada com compostos organosulfurados [35, 36].

Na **Figura 4** encontra-se a representação esquemática da interação entre o citocromo c e a superfície do eletrodo modificado.

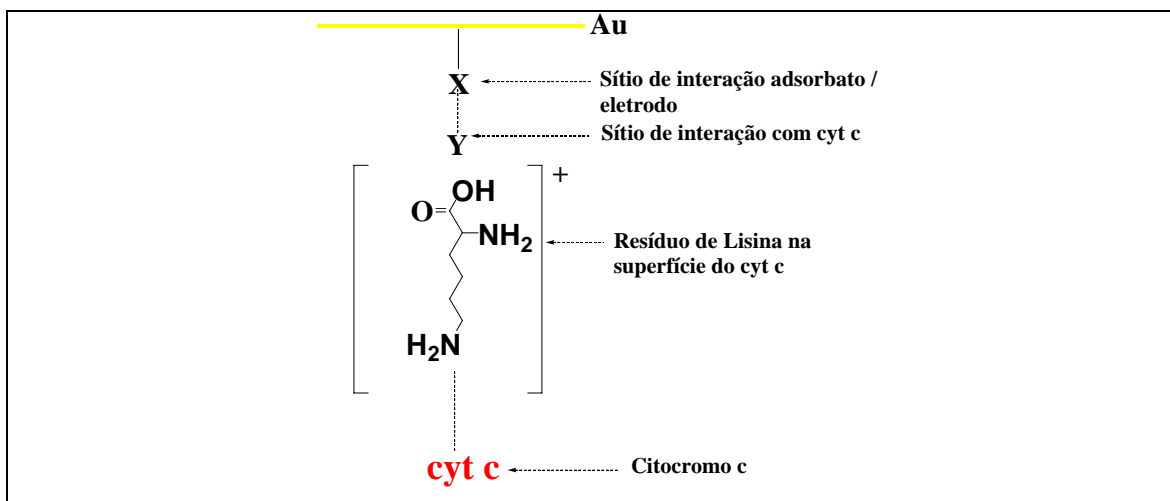


Figura 4 – Representação esquemática da interação entre a macromolécula cyt c com a superfície modificada.

Observa-se na figura acima que o grupo funcional X está ligado a superfície de ouro e o grupo funcional Y interage com os grupamentos da lisina da metaloproteína [37]. Essa interação entre a metaloproteína e o grupamento Y se deve, provavelmente, a grande afinidade química existente entre elas. Sabe-se que o grupamento Y deverá exibir características de uma base fraca para interagir com os grupamentos da lisina carregados positivamente no pH fisiológico. Diversos fatores podem influenciar na constante de transferência de carga relacionada ao processo redox dessas metaloproteína através do filme formado. Tais fatores podem estar relacionados à: estabilidade da monocamada formada; ao nível de organização; à taxa de recobrimento (θ); e outros. Todos esses fatores podem aumentar ou diminuir a eficiência de um determinado modificador em acessar o processo redox dessas proteínas e, por conseguinte, aumentar ou diminuir a constante de transferência de carga sobre o filme formado (aumento de k_C^0).

Em todos os casos citados anteriormente, observa-se a necessidade de compreender a formação estrutural dessas monocamadas adsorvidas, pois a eficiência de determinadas reações, desejadas ou não, dependerá, principalmente, de fatores correlacionados a morfologia do composto adsorvido sobre seu substrato. Desta maneira, certos conhecimentos são de suma importância, tais como, taxa de recobrimento do composto adsorvido sobre o seu substrato, o nível de organização das moléculas adsorvidas e força de interação adsorbato-substrato.

1.1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Objetivando compreender a formação estrutural dessas monocamadas, diversos trabalhos têm sido apresentados na literatura com a principal finalidade de se estudar a eletroatividade em superfícies de ouro modificadas, utilizando, principalmente, as técnicas de Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e correlacionando, também, esses diagramas com o nível de organização estrutural do modificador sobre essa superfície.

PENG DIAO *et al.* [38], realizando diversos estudos objetivando verificar o nível organizacional de SAMs formadas a partir de octadecil mercaptano (ODM), sobre a superfície de ouro monocristalino, apresentaram resultados que, em uma primeira análise, sugeriria que, estruturalmente, a monocamada se apresentava livre de colapsos e defeitos para um tempo longo de imersão na solução modificadora (24 horas), como foi observado pelo comportamento dos voltamogramas pela ausência dos picos de oxi-redução da espécie eletroativa $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ na concentração 2 mM em solução de KCl na concentração de 0,1 M.

Porém, em uma análise mais rigorosa, comparando-se as constantes de transferência de carga calculadas e as obtidas experimentalmente a partir das curvas voltamétricas, verificou-se uma diferença significativa de valores da ordem de 10^3 , levando-se a crer que existem regiões colapsadas sobre a superfície formada.

Estudos mais aprofundados realizados pelos mesmos autores utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e baseando-se em um modelo teórico onde se correlacionam valores de admitância com a rugosidade superficial (α), estimaram os níveis organizacionais dos filmes formados em função do tempo de imersão do eletrodo na solução modificadora. Como resultado, verificou-se um aumento dos valores de α decorrente do aumento do tempo de imersão durante a formação da monocamada, chegando a um valor máximo de 0,98. Desta maneira, esse trabalho propôs um método alternativo para verificar o grau de ordenamento de monocamadas formadas de ODM sobre superfície de ouro monocristalino podendo, talvez, ser aplicado no estudo de outras monocamadas.

KRISANU BANDYOPADHYAY *et al.* [39], estudando processos de transferência de carga na interface de monocamadas formadas a partir de "naphthalene disulfide"

utilizando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ na concentração de 5 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 5 mM de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em solução de 0,5 M de KF, observaram a diminuição do processo de transferência de carga do par redox com o aumento dos tempos de imersão do eletrodo de ouro na preparação dos filmes formados. Esses resultados foram confirmados por experimentos de voltametria cíclica obtidos em solução de KF 0,1 M com o par redox na concentração de 1 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 1 mM de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, onde foi observada a diminuição das intensidades das correntes faradaicas com o aumento dos tempos de imersão do eletrodo de ouro na preparação dos filmes formados.

A técnica de microscopia de superfície por tunelamento (MST) está sendo extensivamente usada para analisar o grau de empacotamento de diversos revestimentos obtidos por adsorção [40]. Esses mesmos autores [39], utilizando esta técnica com o principal objetivo de adquirir uma melhor compreensão da organização dessas moléculas na formação da monocamada a nível molecular, verificaram, comparando a superfície do eletrodo de ouro limpo e esse mesmo eletrodo revestido, a presença de defeitos sobre a superfície revestida por onde se processava os transportes de elétrons do par redox. Concluiu-se, portanto, que ao diminuir a área exposta do ouro, diminui automaticamente o fluxo de elétrons que, por consequência, diminui, também, a velocidade de transferência de carga na superfície do eletrodo, confirmando os resultados obtidos nos experimentos de impedância e de voltametria cíclica. Esses autores estimaram, com uma boa aproximação, a taxa de recobrimento (θ) e a velocidade de transferência de carga (k_{app}) da espécie eletroativa sobre a superfície modificada.

REINCKE *et al.* [41] estudando o nível de organização de monocamadas formadas a partir de compostos “*oligo (cyclohexylidene)*” sobre superfície de ouro monocristalino (111), utilizando a técnica EIE, tendo os seus ensaios realizados em solução de KCl na concentração de 1 M, onde foram retirados valores da capacitância interfaciais obtidas na frequência de 1000 Hz, e a técnica de voltametria cíclica realizada também em solução de KCl na concentração de 1 M na presença do sistema redox $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-})$, ambas des aeradas com N_2 , associadas as outras técnicas, tais como, MST para se estudar a morfologia das superfícies, chegaram a importantes resultados. Sabendo que existe uma forte dependência dos valores de capacitância com a frequência [42], apresentaram valores de capacitância interfacial obtidos na frequência de 1000 Hz na faixa de potencial de (-0,6 a 0,6 V) com a

superfície de ouro polida (Au) e modificada, observando que, em torno do potencial de carga zero da superfície de ouro polido, a capacitância aumenta consideravelmente e que, segundo a literatura [43], isto se deve principalmente à rugosidade superficial do ouro, podendo também ser devido à adsorção específica de ânions [44, 45]. A superfície de Au polido apresentou um pico assimétrico em torno do seu potencial de carga zero, próximo de 0,2 V. A assimetria do pico de carga zero se deve, provavelmente, a adsorção específica do ânion Cl^- , como é demonstradas pelas literaturas [42, 44, 45]. Nesse mesmo trabalho, medidas de capacitância obtidas para a superfície de Au modificada com “oxime” – (Au | Oxime), por um longo tempo de imersão em solução etanólica deste composto apresentaram uma diminuição acentuada dos valores de capacitância com relação à superfície de ouro polido e o pico de potencial de carga zero desaparece. Esta pronunciada diminuição dos valores de capacitância também pode ser observada para a superfície de ouro modificada apenas com etanol. Provavelmente, esta redução dos valores de capacitância se deve à adsorção física de moléculas de etanol e de “oxime” na superfície de ouro. Por outro lado, foi observado que a capacitância diminui bastante com o aumento da cadeia molecular do modificador, devido provavelmente ao alto nível de organização desenvolvido por este modificador conciliado ao aumento da espessura do filme formado. O efeito produzido pelo modificador “oxime” e “monosulfide” sobre a superfície de ouro foi também observado por voltametria cíclica. Verificou-se uma diminuição dos picos do processo oxi-redução do processo redox do $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ com o aumento da taxa de recobrimento na superfície de ouro. As superfícies de ouro modificadas com etanol e solução etanólica de “oxime” apresentam um baixo grau de recobrimento por desenvolver apenas adsorção do tipo física, como foi observado neste trabalho pela leve diminuição dos picos de oxi-redução do ferro no seu processo redox. Por outro lado, quando a modificação é realizada com o composto “monosulfide” em solução etanólica, o processo redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ é fortemente inibido com relação ao eletrodo de ouro polido, demonstrando um processo forte de recobrimento na superfície. Nos resultados de MST, observa-se que os defeitos são raramente vistos, levando-se a crer, que as monocamadas desenvolvidas a partir da modificação da superfície de ouro com o composto “monosulfide” apresentam um alto grau de ordenação, devido à ligação forte existente entre o enxofre e a superfície de ouro (adsorção do tipo química).

1.1.4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE AS TÉCNICAS UTILIZADAS.

O objetivo deste tópico é fornecer informações relevantes sobre as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), Impedância eletro-hidrodinâmica (EHD), uma vez que, a discussão dos resultados obtidos neste trabalho referentes a essas técnicas não são facilmente encontrada em livros textos. A teoria sobre as técnicas: polarização linear (PL), voltametria cíclica (VC) ou de pulso diferencial (VPD), micro balança de quartzo (MBQ), microscopia de força atômica (MFA), microscopia superficial por tunelamento (MST) e espectroscopia vibracional RAMAN (RAMAN) podem ser encontradas nas referencias [23, 24, 46, 47].

1.1.4.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A impedância eletroquímica (Z) é a resposta de um sistema eletroquímico a uma perturbação alternada. Essa perturbação pode ser realizada no potencial, tendo como resposta a variação de corrente do sistema (técnica potenciostática), ou na corrente, tendo como resposta a variação do potencial (técnica galvanostática). Sendo a lei de Ohm válida também para a eletroquímica ($E=ZI$).

Assim, esta técnica consiste em aplicar uma perturbação a um sistema eletroquímico do tipo senoidal de pequena amplitude em torno de um ponto, cujos valores de corrente e potenciais são conhecidos. A importância de se aplicar uma perturbação de pequena amplitude consiste em poder tratar matematicamente os dados de uma forma mais simples, mantendo a linearidade entre potencial e corrente [48] (**Figura 5**).

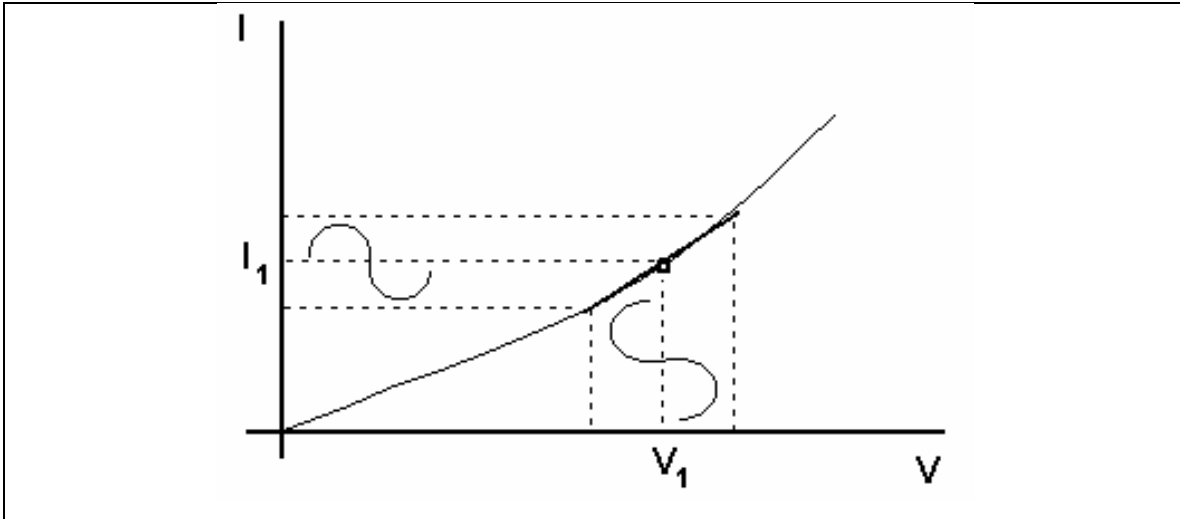


Figura 5 – Representação esquemática da dependência entre a linearidade e a amplitude de perturbação do sistema.

Desta maneira, para caracterizar o sistema eletroquímico em todos os seus processos faz-se necessário variar a frequência desta perturbação desde um valor muito elevado ($f \rightarrow \infty$) até um valor muito pequeno ($f \rightarrow 0$). Assim, pode ser estabelecida uma correlação entre a resposta do sistema e a perturbação aplicada [49].

Supondo que o sistema sofra uma perturbação de amplitude (\tilde{E}) em torno de um potencial estacionário (\bar{E}) do tipo não estacionária, ou seja, que varie com o tempo, a sua equação poderá ser escrita da seguinte forma (**Equação 2**):

$$E(t) = \bar{E} + \tilde{E} \exp(j\omega t) \quad (2)$$

Onde “j” é um número complexo ($\sqrt{-1}$), ω é a frequência angular que é calculada como sendo $2\pi f$ e f é a frequência de perturbação do sistema. \tilde{E} é perturbação aplicada.

Automaticamente, a resposta do sistema a uma perturbação na forma de potencial será em corrente (i) e terá a forma (**Equação 3**):

$$i(t) = \bar{i} + \tilde{i} \exp(j\omega t + \phi) \quad (3)$$

Assim, a equação da resposta terá a mesma forma da perturbação para respeitar a linearidade, porém é defasada em um ângulo (ϕ) [50]. Ângulo de defasagem ϕ do potencial aplicado em relação a corrente representa o fenômeno físico característico do sistema eletroquímico. Ele terá um valor fixo para cada frequência aplicada.

A impedância de um sistema eletroquímico (Z) é definida como sendo a razão entre a transformada de Laplace da perturbação em potencial ($E(t)$) e a transformada de Laplace da resposta em corrente ($I(t)$) (**Equação 4**):

$$Z = \frac{L[E(t)]}{L[i(t)]} \quad (4)$$

Assim para cada valor de ω terá um valor de impedância [$Z(\omega)$] associado a ele.

Como a impedância de um sistema é um número complexo ela poderá ser representada de várias maneiras:

1. Coordenadas cartesianas

$$Z(\omega) = Z_{Real} + JZ_{Imaginário} \quad (5)$$

Onde Z_{Real} é a componente real, $Z_{Imaginário}$ é a componente imaginária da impedância, e $J = \sqrt{-1}$.

O módulo da impedância ($|Z(\omega)|$) será dado pela a equação:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Z_{Real})^2 + (Z_{Imaginário})^2} \quad (6)$$

O ângulo de defasagem ϕ será:

$$\phi = \arctan \frac{Z_{Imaginário}}{Z_{Real}} \quad (7)$$

As representações dos componentes reais e imaginários na forma trigonométrica serão:

$$Z_{Real} = |Z(\omega)| \cos(\phi) \quad e \quad Z_{Imaginário} = |Z(\omega)| \sin(\phi) \quad (8)$$

2. Coordenadas polares

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cdot e^{j\phi} \quad (9)$$

Graficamente, a impedância, como todo número complexo, é representada através do diagrama de Nyquist (o componente imaginário da impedância - **G** em função do componente real - **R**) (**Figura 6**). Ela poderá também ser representada através do diagrama de Bode (logaritmo do módulo da impedância *versus* logaritmo da frequência e ângulo de fase *versus* logaritmo da frequência) (**Figura 7**).

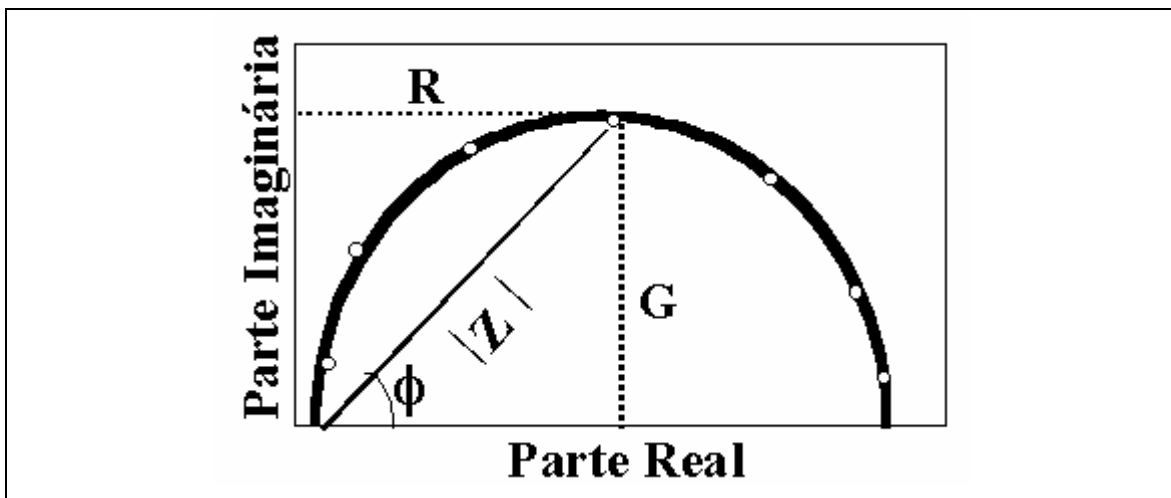


Figura 6 – Representação da impedância através do diagrama de Nyquist.

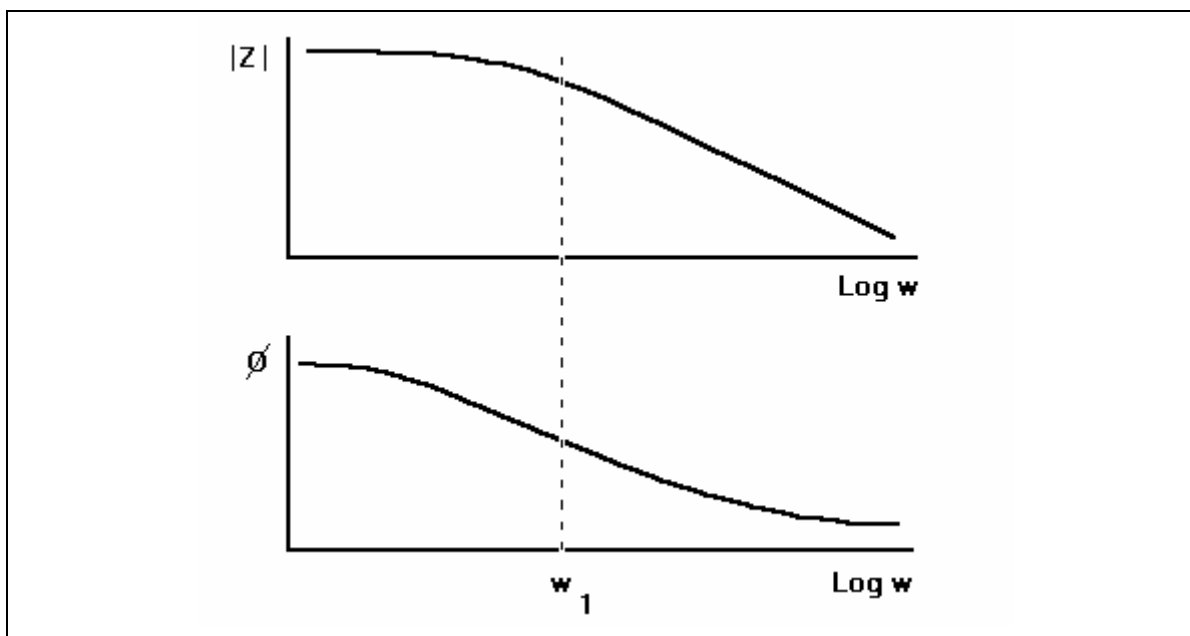


Figura 7 – Representação da impedância através do diagrama de Bode.

Usualmente, os diagramas de Nyquist são mais utilizados para representar os fenômenos eletroquímicos, enquanto que os diagramas de Bode são mais utilizados para representar a impedância eletro-hidrodinâmica.

✓ IMPEDÂNCIA DE DIFUSÃO

A **Figura 8** representa uma curva de impedância típica de um processo eletroquímico sobre ouro, prata ou platina obtida para sistemas onde ocorre transferência de carga de uma espécie eletroativa controlada por difusão. Esse modelo foi escolhido por representar grande parte dos resultados de impedância obtidos neste trabalho.

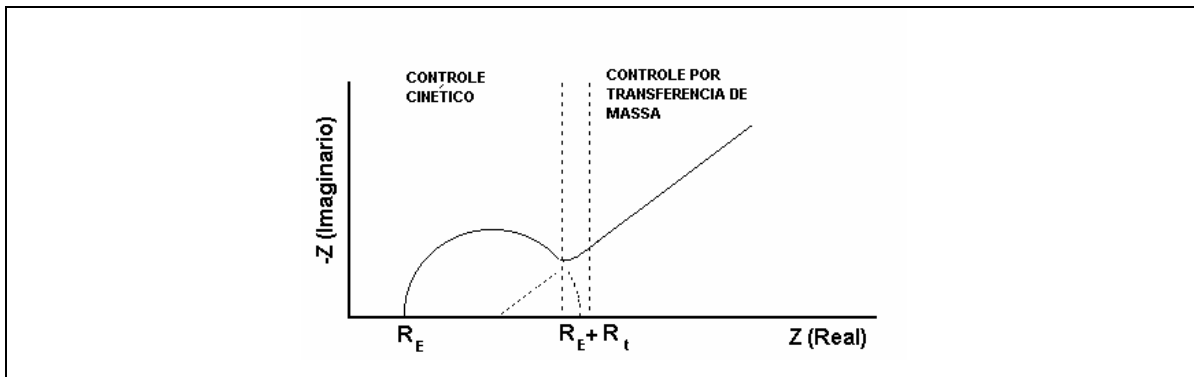


Figura 8 - Representação esquemática de uma resposta de impedância eletroquímica para um sistema onde ocorre transferência de carga de uma espécie eletroativa controlada por difusão.

Na **Figura 8**, observa-se que a região de controle cinético está relacionada as propriedades microscópicas do eletrodo, tais como, rugosidade, cristalinidade, substâncias adsorvidas sobre a superfície eletródica e cargas superficiais. Por outro lado, na região de controle difusional observa-se os processos não localizados como, a difusão das espécies em solução, transporte de íons, e a condutividade do eletrólito. O estudo separado desses dois processos permite a compreensão de todo o processo eletroquímico sobre a superfície eletródica.

Embora, a maioria dos trabalhos apresentados na literatura que estudam processos de transferência de carga de espécies eletroativas sobre superfícies modificadas com SAMs utilizando a técnica de impedância eletroquímica se restringe apenas a estudar região de mais alta frequência, correspondente ao arco capacitivo de transferência de carga dessa espécie eletroativa sobre a superfície modificada, sabe-se que a discussão da região difusional pode fornecer informações também importantes para o sistema em estudo. Desta maneira, far-se-á necessário discutir a teoria de impedância de difusão neste trabalho.

Nos processos eletroquímicos, de um modo geral, tem sua interface caracterizada por um conjunto de variáveis que são funções normalmente da posição (x) e do tempo (t). Para um sistema onde a concentração do eletrólito suporte e da espécie eletroativa são relativamente elevadas à temperatura constante, bem como, as grandezas como, pressão, área do eletrodo e velocidade de rotação do eletrodo não se alteram com o tempo e a posição, o potencial (E) será apenas uma função da corrente aplicada (i):

$$E = E(i(t)) \quad (10)$$

Porém, para sistemas onde existam gradientes de concentrações da espécie eletroativa (sistema com baixas concentrações da espécie eletroativas) e considerando a reação apenas em um sentido e de primeira ordem sem formação de intermediários, a corrente será uma função do potencial aplicado (E) e da concentração da espécie eletroativa oxidada (C_O) e reduzida (C_R) na superfície eletródica.

$$E = E(i(t), C_O(0,t), C_R(0,t)) \quad (11)$$

A expressão diferencial em relação ao tempo será:

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{C_O, C_R} \frac{di(t)}{dt} + \left(\frac{\partial E}{\partial C_O} \right)_{i, C_R} \frac{dC_O(0,t)}{dt} + \left(\frac{\partial E}{\partial C_R} \right)_{i, C_O} \frac{dC_R(0,t)}{dt} \quad (12)$$

Neste caso específico, uma perturbação de uma dessas variáveis em torno de um ponto estacionário irá influenciar nas outras variáveis do sistema. Assim para o caso da impedância, em modo potenciostático, uma perturbação no potencial (**Equação 2**) irá induzir em uma perturbação na corrente e na concentração das espécies eletroativas na superfície do eletrodo. Então resposta em corrente será a mesma da (**Equação 3**) e em concentração será dada por:

$$C_O(0,t) = \bar{C}_O + \tilde{C}_O \exp(j\omega t) \quad (13)$$

$$C_R(0,t) = \bar{C}_R + \tilde{C}_R \exp(j\omega t) \quad (14)$$

Para sistemas eletroquímicos simples, seguindo a equação de *Butler –Volmer*, a resolução detalhada da **Equação 12** pode ser encontrada na literatura [24]. Sua resposta será:

$$Z_F = R_t + Z_w \quad (15)$$

Desta maneira, a resistência a transferência de carga (R_t) será dada pela expressão abaixo:

$$R_t = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{C_o, C_R} = \frac{RT}{nFI_0} \quad (16)$$

Onde R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta do sistema, n é o número de elétrons envolvido na reação eletródica, F é a constante de Faraday e I_0 é a corrente de troca do sistema correspondente a extrapolação das curvas de *Butler –Volmer*.

Z_w é a impedância de Warburg e a sua expressão é:

$$Z_w = C \frac{(\omega)^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{j}} \quad (17)$$

De acordo com a teoria dos números complexos [52]:

$$\sqrt{a + bj} = r^{1/2} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + r^{1/2} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)j \quad (18)$$

Onde:

$$r = \sqrt{a^2 + b^2} \quad \text{e} \quad \theta = \text{arctg}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (19)$$

Para o caso particular de \sqrt{j} os valores de $a=0$ e $b=1$. Ao calcularmos os valores teremos:

$$r=1 \quad \text{e} \quad \theta = \text{arctg}\left(\frac{1}{0}\right) \cong \text{arctg}(\infty) \cong \frac{\pi}{2} \quad (20)$$

substituindo terá:

$$\sqrt{j} = \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{4}\right) = \frac{\sqrt{2}}{2} + \frac{\sqrt{2}}{2} j \quad (21)$$

Incorporando o valor de $\frac{\sqrt{2}}{2}$ na constante C da equação de Warburg obterá a equação abaixo:

$$Z_w = C \left(\frac{\omega^{-1/2}}{1+j} \right) \quad (22)$$

Que multiplicando em cima e embaixo por $(1-j)$ chegará a expressão abaixo:

$$Z_w = \left(\frac{C}{2}\right)\omega^{-1/2} - \left(\frac{C}{2}\right)\omega^{-1/2} j \quad (23)$$

De acordo com a equação (**Equação 23**) pode ser observado que a parte real e a parte imaginária da impedância terão o mesmo valor em módulo e a impedância de Warburg se apresentará como uma reta cuja inclinação será de 45°.

✓ CIRCUITOS EQUIVALENTES

É bastante comum encontrar na literatura circuitos elétricos representando a interface eletroquímica de um sistema em estudo [50, 51, 53]. Isso se deve ao fato dessa representação facilitar a visualização dos processos interfaciais. Porém, esse tipo de associação ajuda bastante a compreensão de alguns fenômenos, contudo, são de aplicação prática limitada devendo ser utilizadas com bastante critério.

Dados experimentais obtidos através das curvas de impedância, geralmente podem ser ajustados para resposta de um circuito equivalente, formado por resistores, capacitores ou indutores. Na representação da **Figura 8** pode-se verificar que existe uma corrente responsável pelo carregamento da dupla camada, conhecida como corrente capacitiva, e outra que é gerada pelos processos faradaicos, ou seja, pela transferência de carga na superfície eletródica induzida pelas reações das espécies eletroativas.

Assim, ter-se-á uma impedância originada da capacitância da dupla camada elétrica (Z_C) outra originada dos processos faradaicos (Z_f). Não existe uma representação matemática para impedância faradaica, pois, cada sistema apresentará a sua particularidade e seu valor poderá ser obtido experimentalmente que será uma função do potencial aplicado, das concentrações das espécies em solução e da taxa de recobrimento de alguma espécie adsorvida na superfície eletródica. Porém, a impedância Z_C poderá ser facilmente calculada pela expressão (**Equação 24**):

$$Z_C = \frac{-j}{\omega C} \quad (24)$$

Onde C é a capacitância da dupla camada elétrica da superfície eletródica e ω é a frequência angular do sistema e é dada pela expressão $2\pi f$.

Levando-se em conta também a resistência do eletrólito (R_E), pode ser desenvolvida uma expressão geral para a impedância total (Z_T) [54] do sistema e é dada por (**Equação 25**):

$$Z_T = R_E + \frac{Z_F}{1 + j\omega C Z_F} \quad (25)$$

Pode ser observado que, ao realizar a medida de impedância variando a frequência, observa-se que na região de alta frequência ($\omega \rightarrow \infty$) o segundo termo do lado direito da equação tende a zero, logo se pode encontrar experimentalmente o valor da resistência do eletrólito. Teoricamente, na região de mais baixa frequência ($\omega \rightarrow 0$), obtêm-se a expressão ($Z_T = R_E + Z_F$). Porém, a expressão de Z_F não é simples e vai depender do modelo que vai ser utilizado para representar os processos interfaciais [55].

Observando as **Figuras 8 e 9**, a expressão de Z_F estará relacionada com processos difusionais das espécies eletroativas na superfície eletródica, assim como, estará relacionada também com os processos de transferência de carga. A caracterização de Z_F é de relevada importância para a compreensão dos fenômenos interfaciais. Porém, existe uma complexidade de fatores e efeitos que podem influenciar na sua obtenção, dificultando-a.

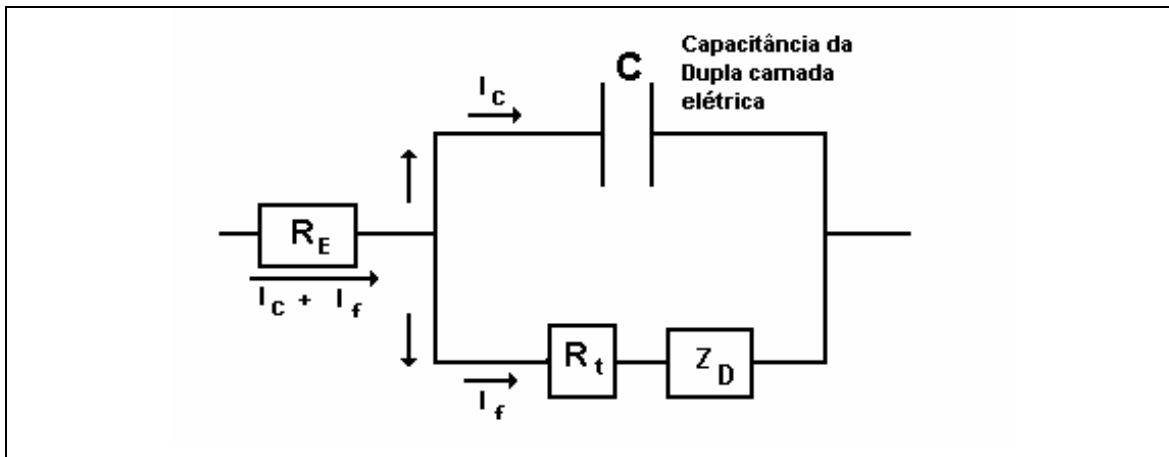


Figura 9 - Representação esquemática em forma de circuito equivalente da resposta de um sistema onde ocorre transferência de carga de uma espécie eletroativa controlada por difusão.

1.1.4.2 IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA

Esta técnica foi proposta inicialmente por MILLER *et al.* [56] e TOKUDA *et al.* [57], consistindo basicamente em aplicar uma perturbação na velocidade de rotação de um eletrodo rotatório, variando a frequência com que ela é efetuada, apresentando, como resposta, a corrente do sistema.

Seu princípio básico é análogo a impedância eletroquímica, ou seja, a perturbação efetuada deverá ser senoidal e de pequena amplitude. Assim, as considerações são válidas para as duas técnicas.

Supondo um sistema eletroquímico constituído por um eletrodo rotatório em funcionamento a uma velocidade de rotação constante (Ω) submetida a uma modulação senoidal de pequena amplitude ($\approx 10\%$ de Ω) terá a expressão da sua velocidade instantânea através da equação abaixo [58, 59] (**Equação 26**).

$$\Omega(t) = \bar{\Omega} + \text{Real}\{\tilde{\Omega} \exp(j\omega t)\} \quad (26)$$

Para fins de comparação de dados experimentais, apenas a componente real da impedância eletro-hidrodinâmica tem significado físico.

Se o sistema está com regulação potenciostática a resposta do sistema será em corrente e será expressa pela equação abaixo (**Equação 27**):

$$i(t) = \bar{i} + \text{Real}\{\tilde{i} \exp(j\omega t + \phi)\} \quad (27)$$

A impedância eletro-hidrodinâmica (Z_{EHD}) será dada pela correlação entre a resposta do sistema e a perturbação aplicada (**Equação 28**):

$$Z_{EHD} = \frac{L(i(t))}{L(\Omega(t))} \quad (28)$$

SPARROW e GREGG [60] desenvolveram o primeiro tratamento teórico descrevendo os perfis de velocidade instantânea do fluxo nas proximidades da superfície eletródica. Porém, esse sistema só é aplicado a regiões de baixas frequências de modulação. Infelizmente, do contrário da impedância eletroquímica que, na maioria dos casos, existe um interesse maior em conhecer os perfis de suas curvas nas regiões de mais baixa frequência por estarem associados aos processos faradaicos, para a impedância eletro-hidrodinâmica os processos mais interessantes para o estudo de interface eletródica só são observados em regiões de mais alta frequência de modulação.

Posteriormente, TRIBOLLET e NEWMANN [61] desenvolveram um tratamento teórico mais completo, ou seja, calcularam a resposta de um eletrodo uniformemente ativo para uma faixa mais ampla de frequência. Neste tratamento teórico, foi apresentada uma expressão matemática para Z_{EHD} admitindo-se que a resistência do eletrólito (R_E) poderia ser negligenciada em comparação a resistência à transferência de carga (R_t) e a impedância de difusão (Z_D) (**Equação 29**):

$$Z_{EHD} = \frac{\bar{i}}{\Omega} \frac{Z_D}{(R_t + Z_D)} W \quad (29)$$

Neste tratamento, os valores de W foram apresentados em forma de tabelas para alguns valores de número de SCHMIDT ($Sc = (v/D)$) onde v é viscosidade cinemática e D é coeficiente de difusão das espécies eletroativas.

Considerando que o sistema encontra-se na região onde a corrente está completamente controlada por transporte de massa, ou seja, a contribuição difusional é infinitamente maior do que a contribuição cinética. Assim, temos que a impedância de difusão é muito maior do que a resistência à transferência de carga do sistema então a equação se reduz (**Equação 30**):

$$Z_{EHD} = \frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} = \frac{\bar{I}}{\bar{\Omega}} W \quad (30)$$

Essa equação não é válida para frequências de modulação muito elevada, pois Z_D torna-se muito pequeno. Neste caso, os valores de R_T são de grandezas significativas em comparação com os valores de Z_D necessitando, portanto, de uma correção dos valores de Z_{EHD} para essas frequências.

A partir deste trabalho, foi ampliada a utilização desta técnica, uma vez que, ela vem se tornando uma ferramenta poderosa para se estudar processos eletroquímicos controlados por difusão.

✓ CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE DADOS APRESENTADOS NOS DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICO

- Frequência adimensional (P) é dada pela relação ($P = \omega / \Omega$). Onde ω é frequência de perturbação em Hertz e Ω é a rotação do eletrodo no estado estacionário em Hertz.
- Amplitude reduzida é a amplitude em uma dada frequência adimensional de perturbação dividida pela amplitude na região de baixas frequências adimensionais ($A_{P \rightarrow X} / A_{P \rightarrow 0}$).

Assim, os dados obtidos estarão apresentados no formato de diagramas de BODE (Angulo de Fase *versus* logaritmo da Frequência Adimensional e, logaritmo da Amplitude Reduzida *versus* logaritmo da Frequência Adimensional).

Para as superfícies inertes, ou seja, superfícies onde não ocorre dissolução ativa ou eletrodeposição, apenas três situações são apresentadas na literatura em termos de comportamento eletro-hidrodinâmico até o momento. [62-64]:

- Eletrodo com superfície uniformemente acessível – nesta situação, a espécie eletroativa pode atuar em toda a extensão da superfície eletródica indistintamente [65]. Ao variar a velocidade de rotação do eletrodo as curvas de impedância eletro-hidrodinâmica se reduzem a uma única curva que se sobrepõem uma sobre a outra apresentando apenas uma única constante de tempo (uma única frequência de corte). O ângulo de fase apresenta uma tendência à 180° quando se aproxima das frequências adimensionais mais altas.
- Eletrodo com superfície recoberta por um filme homogêneo – a presença de um filme irá induzir no aparecimento de um gradiente de concentração da espécie eletroativa no seu interior, acarretando em um processo difusional diferente da que ocorre no seio da solução [66]. Neste caso, coeficiente de difusão no interior do filme não dependerá da velocidade de rotação do eletrodo. Assim, ao variar a velocidade de rotação do eletrodo os diagramas de impedância eletro-hidrodinâmica apresentarão apenas uma constante de tempo (uma única frequência de corte), porém, as curvas não se sobrepõem uma sobre a outra e o ângulo de fase geralmente é menor do que 180° graus quando o sistema se aproxima das frequências adimensionais altas.
- Eletrodo com superfície parcialmente bloqueada – Nesta situação, irão existir regiões totalmente ativas e regiões bloqueadas ao processo difusional da espécie eletroativa. Desta maneira, existirá uma taxa de recobrimento sobre essa superfície eletródica devido à presença dessas regiões [67]. Desta maneira, para as diferentes velocidades de rotação do eletrodo os diagramas de impedância Eletro-hidrodinâmica apresentam sobreposição das curvas na região de baixas frequências, pois, nesta região, os sítios ativos se comportam como um único eletrodo ativo, pois, em frequências de perturbação pequena permite que os perfis de concentração se propaguem até alcançar o seio da solução. Na região de mais altas frequências, ocorre o aparecimento de uma outra constante de tempo, pois somente as reações que ocorrem nos sítios ativos são observadas, haja visto que, os perfis de concentração relaxam antes de alcançar o seio

da solução modificando o processo difusional da espécie eletroativa. Normalmente, ângulo de fase apresenta valores maiores do que 180° graus, porém também pode apresentar valores menores que 180° graus na região de mais altas frequências.

Para caracterizar um sistema de eletrodo parcialmente bloqueado em condições reais, diferentes enfoques foram explorados tanto para uma condição estacionária como não estacionária. Todos estes modelos estão baseados em condições idealizadas com distribuições simétricas de sítios ativos com simetria simples ou assimétrica sempre acompanhada de muitas considerações para tornar a resolução analítica das equações de transporte de massa possíveis de se realizar.

Um dos trabalhos mais originais que surgiu sobre este assunto foi o dos autores, CAPRANI *et al.* [68] onde utilizaram o método numérico de NEWMANN [69, 70] e verificaram que dois sítios ativos idênticos próximos um do outro desenvolvem um fluxo difusivo nas suas bordas de ataque determinando a corrente.

Este trabalho permitiu aproximar a situação real, ou seja, de uma superfície parcialmente bloqueada com um grande número de sítios ativos interagindo entre si, de uma situação idealizada composta apenas de um pequeno sítio ativo circular colocado nas vizinhanças de um disco ativo de dimensões gigantescas e os dois separados por um espaço que vem a ser a superfície bloqueada. Esse tratamento permitiu a solução numérica para a equação da impedância eletro-hidrodinâmica (sistema não estacionário).

Desta maneira, esses autores desenvolveram uma equação adequada para um disco ativo de grandes dimensões (na região de baixas frequências) e outra correspondente ao sítio ativo de diâmetro “D” colocado a uma distância “r” do centro de um disco isolado de raio “R” (região de altas frequências).

Solução para um disco ativo de grandes dimensões (**Equação 31**):

$$P_d^* S_C^{1/3} = 2,4 \quad (31)$$

Onde P_d é a frequência de corte localizada na região de mais baixas frequências e S_C é o número de Schmidt do sistema.

Solução para o sítio ativo de pequenas dimensões (**Equação 32**):

$$\frac{0,963}{2\pi} P_c^* S_C^{1/3} \left(\frac{d}{R} \right)^{2/3} = 0,79 \quad (32)$$

Onde P_c é a frequência de corte localizada na região de mais altas frequências, d é o diâmetro do sítio ativo e o R é o raio de um disco isolado onde se encontra o sítio ativo.

Desta maneira, a solução para o sítio ativo quanto para o disco de grandes dimensões se iguala em baixas frequências, pois, como já foi comentado, o perfil de concentrações se propagam até atingir o seio da solução. A solução do problema se assemelha a de um eletrodo uniformemente ativo. Na região de frequências altas, os perfis de concentrações relaxam antes de atingir o seio da solução e a solução do problema para o sítio ativo é como se ele se comporta como um micro eletrodo localizado a uma distância “ r ” do centro de um disco isolado.

1.2 OBJETIVOS

As modificações de superfícies metálicas com tióis têm originado diversas aplicações. Dentre elas, pode se destacar, a prevenção de processos corrosivos [71, 72], o desenvolvimento de nano-dispositivos eletrônicos [73], a formação de depósitos em escala nanométrica e, principalmente, tem auxiliado no estudo de processos redox de metaloproteínas funcionando como biosensores.

Desta maneira, o conhecimento da disposição dessas espécies sobre esta superfície é de relevada importância para a sua melhor aplicação. Certos fatores resultantes do processo de adsorção dessas espécies, tais como, taxa de recobrimento, nível de organização dessas moléculas adsorvidas e formação de defeitos na camada formada constituem parâmetros importantes para a sua avaliação.

Dentro deste grupo de compostos organosulfurados, as moléculas de 1,4-ditiano (1,4-dt) e 4-mercaptopiridina (pyS) têm se destacado por apresentar aplicações nas áreas de biosensores [74, 75], contudo, pouco se conhece sobre esses parâmetros estruturais

mencionados anteriormente. Esse conhecimento poderia servir de base para estudos futuros aplicados ao processo de adsorção desses mesmos compostos ou extensivos a outras espécies de compostos organosulfurados visando uma melhor adequação de suas aplicações.

Portanto, este trabalho consiste em elaborar superfícies de ouro policristalino (Au) modificadas com moléculas de 1,4-ditiano (1,4-dt) e 4-mercaptopiridina (pyS) e realizar estudos eletroquímicos dessas superfícies objetivando compreender a sua formação.

Para a realização deste estudo foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização linear com eletrodo de disco rotatório (potenciostática), voltametria, impedância eletro-hidrodinâmica e micro balança de quartzo.

Outras técnicas também deram suporte aos resultados obtidos tais como, microscopia de força atômica e de tunelamento de superfície e espectroscopia RAMAN.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ELETRODO DE TRABALHO

Na obtenção dos resultados em modo estacionário (*estáticos*) foi utilizado um eletrodo de ouro de forma geométrica circular, embutido em teflon com área geométrica de $0,0314 \text{ cm}^2$ fornecida pela empresa Bioanalytical Systems – BAS.

Nos ensaios com eletrodo rotatório (*dinâmicos*) utilizou-se um eletrodo de disco de fabricação artesanal, pois havia a necessidade de se adaptar ao sistema rotatório. Assim, este eletrodo (área exposta $\approx 0,07 \text{ cm}^2$) foi confeccionado com um tarugo de ouro policristalino de alta pureza (99,98%), colado a um condutor metálico cilíndrico que permitia o contato elétrico. A superfície lateral deste eletrodo foi então revestida com material inerte (TEFLON) por embutimento sobre pressão, para evitar qualquer tipo de infiltração do eletrólito. Com a ajuda de um torno de bancada, foi realizado o desbaste das laterais do eletrodo com o intuito de deixar a superfície de ouro totalmente concêntrica.

As superfícies dos eletrodos, antes da formação da monocamada, foram mecanicamente polidas com pasta de alumina de granulometria apropriada (1 e $0,05 \mu\text{m}$), enxaguada com água Milli-Q em abundância e submetida ao ultra-som por 10 minutos. O eletrodo foi submerso então a uma solução de limpeza extremamente oxidante recém preparada (3:1 H_2SO_4 concentrado / 30% H_2O_2) para a total eliminação de possíveis resíduos orgânicos existentes sobre a sua superfície. Neste momento, o eletrodo é exaustivamente enxaguado com água Milli-Q e novamente submetido ao ultra-som. Após esta etapa, sofre novamente o enxágüe com água Milli-Q, estando apto a sofrer as devidas modificações do procedimento do item 2.5.

O eletrodo de trabalho utilizado no ensaio de microbalança de quartzo era constituído por um cristal de quartzo do tipo Cr/Au, Unpolished – MAXTEK, INC com uma frequência fundamental de 6 MHz revestido de ouro em ambas as faces do disco (piezoelétrico). Na **Figura 10** está ilustrada uma visão superior e lateral de um cristal de quartzo utilizado neste trabalho.

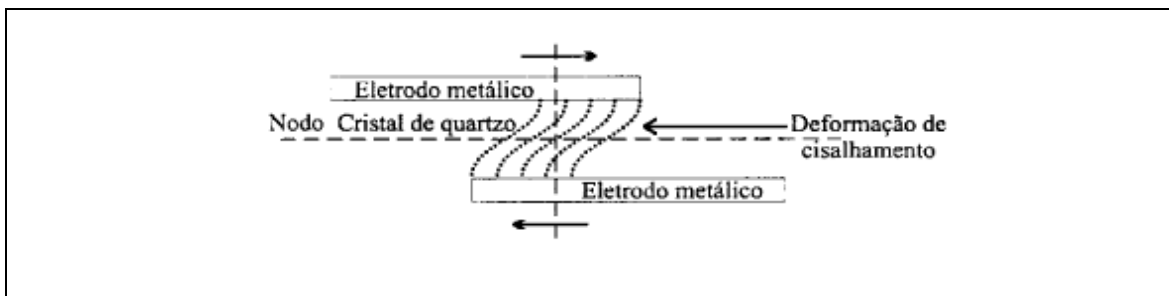


Figura 10 – Desenho esquemático do cristal piezoelétrico utilizado na microbalança de quartzo.

2.2 ELETRODOS DE REFERÊNCIA

- Eletrodo de referência prata cloreto de prata Ag/AgCl (KCl 3,5 M) adquirido da Empresa Bioanalytical Systems Inc- BAS.
- Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) (Hg / Hg₂Cl₂ / KCl saturado) confeccionado no próprio laboratório. O potencial do mesmo foi conferido com a ajuda de outro eletrodo de calomelano saturado de fabricação industrial (MERCK). A junção eletrolítica que permitia o contato do eletrodo de referência e o eletrólito era constituída por fibra de amianto.

2.3 ELETRODO AUXILIAR

- Fio de ouro de alta pureza (*estáticos*).
- Fio de platina em forma de espiral (*dinâmicos*).

Ambos os eletrodos apresentavam áreas superiores a 10 (dez) vezes a área do eletrodo de trabalho.

A limpeza consiste em imergir o mesmo em uma solução de limpeza recém preparada (3:1 H₂SO₄ concentrado / 30% H₂O₂), finalizando com uma exaustiva lavagem com água Milli-Q.

2.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Empregou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar) com volume interno de 50 e 1000 mL para os ensaios *estáticos* e *dinâmicos*, respectivamente.

Para o sistema *estático* (**Figura 11**), trabalhou-se com o menor volume possível de solução ($\cong 5$ mL) para aperfeiçoar o processo de desaeração do sistema mantendo sempre à distância entre os eletrodos de trabalho e eletrodo auxiliar constante evitando alterações do valor da queda ôhmica do sistema (R_{Ω}). A temperatura de trabalho correspondia a do ambiente no laboratório.

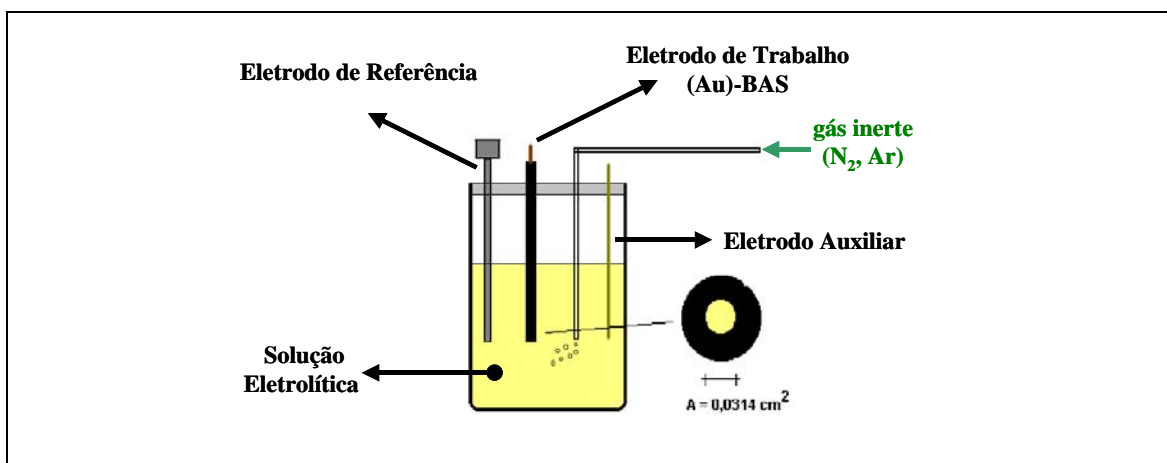


Figura 11 - Desenho esquemático da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios *estáticos*.

Para os ensaios *dinâmicos* (**Figura 12**), existiu-se o cuidado de posicionar o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar a uma distância adequada do eletrodo de trabalho para evitar qualquer alteração no movimento do fluxo do eletrólito sobre a superfície eletródica. Outro cuidado experimental foi de manter as distâncias relativas entre os eletrodos constantes. Trabalhou-se com um volume elevado de solução ($\cong 500$ mL). Partes dos ensaios foram realizadas a temperatura ambiente e outra a temperatura de 37° C, controlada por meio de banho termostático.

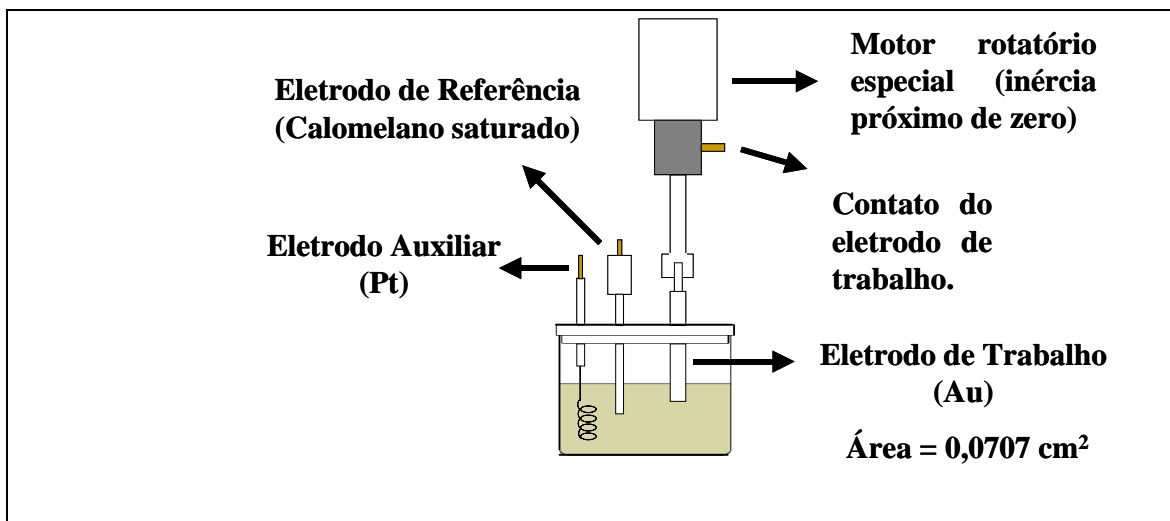


Figura 12 - Desenho esquemático da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios *dinâmicos*.

Na **Figura 13** é mostrado um desenho esquemático da célula convencional de três compartimentos (eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE)) utilizada na obtenção dos resultados de microbalança de quartzo. O circuito elétrico utilizado para produzir a oscilação mecânica e medir a frequência de ressonância foi localizado o mais próximo possível do quartzo para evitar interferências que produzam variações da frequência de oscilação.

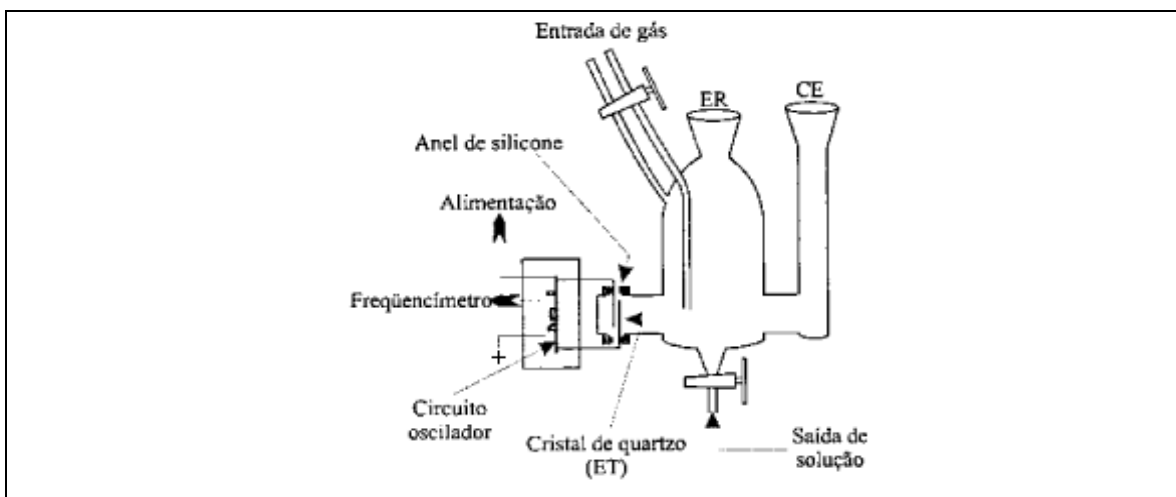


Figura 13 – Desenho esquemático da célula eletroquímica com três compartimentos utilizada nos ensaios de microbalança de quartzo.

Uma atenção especial foi dada a limpeza de todas as vidrarias que deram suporte à parte experimental, principalmente das células eletrolíticas, objetivando evitar qualquer tipo de contaminação com matéria orgânica. Para isso foram usadas as soluções aquosas de 10:1 K_2MnO_4 e solução 3:1 H_2SO_4 concentrado / 30% H_2O_2 , respectivamente.

2.5 PROCESSO DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL

2.5.1 CAMADA FORMADA PELA ADSORÇÃO DA MOLÉCULA DE 1,4-DITIANO (1,4- dt) SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE OURO

Para as medidas *estáticas* as modificações superficiais foram efetuadas submergindo o eletrodo de ouro limpo em solução etanol/água 1:1 saturada com 1,4-dt de procedência ALDRICH, e, para as medidas *dinâmicas*, as modificações foram realizadas em solução etanólica saturada com esse composto.

2.5.2 CAMADA FORMADA PELA ADSORÇÃO DA MOLÉCULA DE 4-MERCAPTOPIRIDINA (pyS) SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE OURO

Para a obtenção dos resultados de capacitância interfacial (*estáticos*), as modificações superficiais foram feitas submergindo o eletrodo de ouro limpo em uma solução etanol/água 1:1 saturada com pyS de procedência ALDRICH. Porém, para as demais medidas de impedância, as modificações foram realizadas submergindo o eletrodo de ouro limpo em uma solução etanólica 10 mM deste modificador.

2.5.3 CAMADA FORMADA POR ENXOFRE ADSORVIDO PROVENIENTE DO SULFETO DE SÓDIO (Na₂S) SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE OURO

Esse processo de modificação superficial foi realizado apenas para fins comparativos. As modificações superficiais foram realizadas submergindo o eletrodo de ouro limpo em uma solução etanol/água 1:1 saturada com Na₂S de procedência MERCK.

2.6 SOLUÇÕES UTILIZADAS

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial foram realizadas todas em solução de KCl na concentração de 0,1 M contendo 8 mM de K₃[Fe(CN)₆]. O sistema foi desaerado com argônio por 20 minutos antes de qualquer medida realizada.

As medidas experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em solução de KCl na concentração de 0,1 M contendo 8 mM de ambos K₃[Fe(CN)₆] e K₄[Fe(CN)₆].3H₂O. Para as medidas de capacitância interfacial utilizou-se apenas de uma solução KCl na concentração de 0,1 M. O tampão de fosfato utilizado nesse

estudo foi preparado a partir de uma solução 0,1 M de KH_2PO_4 , e teve seu pH ajustado com solução concentrada de KOH até o valor 7 com ajuda de um pHMETRO fabricação da DIGIMED modelo DM 20 devidamente calibrado.

O sistema foi submetido à desaeração por 30 minutos com nitrogênio antes do início dos ensaios e mantido em atmosfera inerte durante as medidas.

Para todos os ensaios dinâmicos foi utilizado como eletrólito suporte a solução de 0,1 M de KCl adicionado 8 mM de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Os ensaios experimentados com a microbalança de quartzo foram todos realizados utilizando as respectivas soluções de modificação (solução alcoólica saturada com a espécie 1,4-dt e solução alcoólica 10 mM da espécie pyS).

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água de alta pureza (milli-Q - Milli Ultrapure Millipore water system). O nitrogênio e o argônio, ambos de graus analíticos, utilizados nos processos de desaeração são de procedência da White Martins. Os reagentes químicos utilizados neste estudo, tais como: KCl e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ são todos de procedência MERCK e os reagentes KH_2PO_4 , KOH e $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ são de procedência VETEC. Todas as soluções eletrolíticas utilizadas neste estudo foram usadas sem purificação prévia.

2.7 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Para todas as modificações realizadas o tempo de imersão constituiu a variável de controle para o nosso estudo, uma vez que existe uma dependência intrínseca da taxa de recobrimento, resultante da adsorção das espécies 1,4-dt e pyS, com o tempo que o eletrodo fica imerso na solução modificadora.

Nos ensaios *estáticos*, os diagramas de EIE foram obtidos em modo potenciostático ajustado no potencial de circuito aberto. Após a estabilização neste potencial por 5 minutos, foi introduzida uma perturbação de 5 mV ao sistema variando a frequência da mesma de 10 KHz até 10 mHz dividido em 50 pontos. Os valores de capacitância interfacial foram retirados a partir de diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático ajustado na

faixa de potencial de -0,6 até 0,6 V (ECS), a qual foi introduzida uma perturbação de 5 mV ao sistema variando a frequência da mesma de 10 KHz até 1 KHz dividido em 25 pontos. Utilizou-se de um sistema eletroquímico potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 20, acoplado a um computador e controlado por um software FRA (AUTOLAB).

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica foram realizadas com auxílio de um sistema eletroquímico da Bioanalytical Systems, modelo BAS 100BW, acoplado a um microcomputador. As varreduras de potencial foram realizadas na faixa de potencial de -0,1V a 0,6V vs Ag/AgCl (KCl 3,5M).

Nas medidas eletroquímicas de voltametria de pulso diferencial utilizou-se de um sistema eletroquímico potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 20, acoplado a um computador e controlado por um software GPES. As varreduras de potencial foram realizadas na faixa de potencial de -0,6V a 0,6V vs ECS.

Os resultados experimentados referentes aos ensaios *dinâmicos* e de microbalança de quartzo foram todos obtidos no Laboratório de Corrosão “Professor Manoel de Castro”, com a colaboração e orientação dos professores Dr. Oscar Rosa Mattos e Dr. Oswaldo Esteves Barcia.

No estudo *dinâmico*, todas as medidas de impedância eletro-hidrodinâmica assim como as curvas de polarização potenciostática e as curvas de Levich foram realizadas empregando-se o sistema formado pelo par redox (ferri/ferro) no seu patamar de redução. O sistema utilizado para a obtenção dos ensaios *dinâmicos* era composto por um eletrodo rotatório controlado por um motor A-E de inércia próxima de zero, cuja velocidade angular era controlada por um servo-sistema A-E, um potenciostato OMNIMETRA PG-09, um analisador de função de transferência (AFT) SOLARTRON-SCHLUMBERGER modelo 1254, um osciloscópio HITACHI modelo V-223 e um filtro duplo variável KENO modelo VBF 8. O sistema era acoplado a um computador e controlado por um programa desenvolvido no próprio laboratório.

Nos ensaios realizados com a microbalança de quartzo, o estudo da adsorção das espécies 1,4-dt e pyS sobre a superfície de ouro foram realizados *in situ* com sistema regulado no potencial de circuito aberto. As variações de frequência da oscilação do cristal em consequência do efeito da adsorção foram medidas através de um freqüencímetro modelo Stanford Research Systems MODEL SR 620 com o qual foi capaz de medir

variações de 0,01 Hz para um tempo de integração de 0,01 segundos superando a sensibilidade real da microbalança. Todo o sistema é conectado a um computador, permitindo a obtenção dos dados e o controle do experimento. O sistema foi montado segundo o esquema da **Figura 14**.

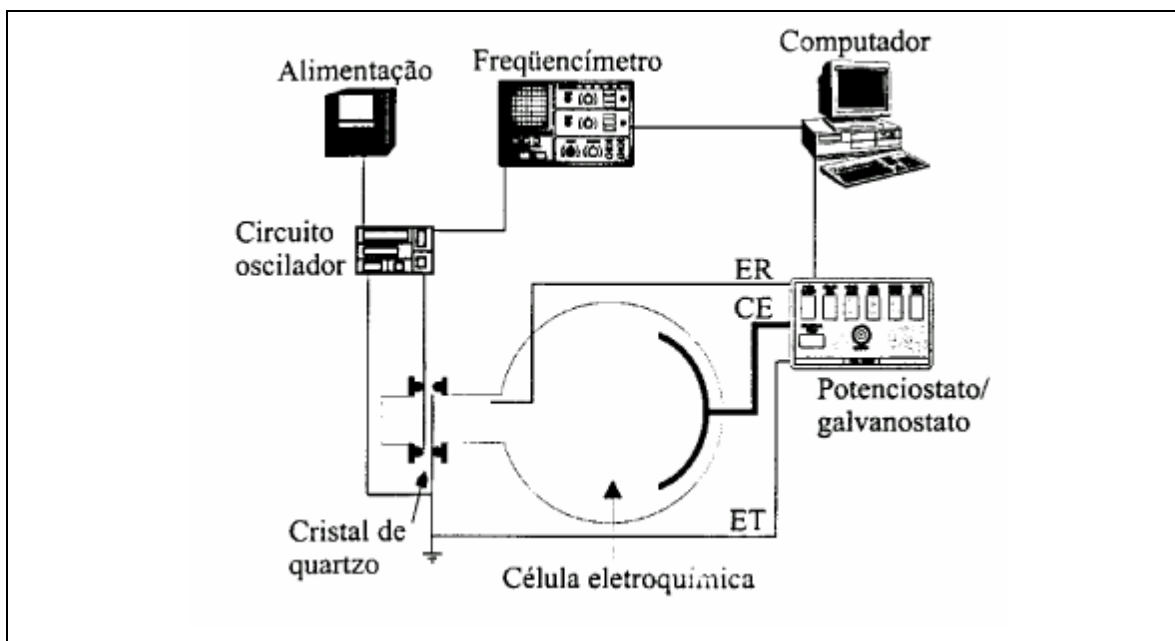


Figura 14 – Desenho esquemático do aparato utilizado para a aquisição dos dados referente aos ensaios realizados com a microbalança de quartzo.

2.8 MEDIDAS EXPERIMENTAIS COMPLEMENTARES

As medidas experimentais complementares foram obtidas em parceria com outros laboratórios objetivando enriquecer os resultados obtidos através das técnicas eletroquímicas.

2.8.1 ESPECTROS VIBRACIONAIS SERS

As análises por espectroscopia vibracional SERS foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo-USP com a colaboração da professora Dra. Márcia L. A. Temperini.

Para a realização deste trabalho, utilizou-se de um equipamento RENISHAW RAMAN IMAGING MICROSCOPE (System 3000), acoplado a um microscópio Olympus modelo BTH2 e um detector CCD (wright 600 x 400 dixels) resfriado por Peltier. Foram utilizadas as linhas de excitação na região do visível em 632,8 nm com um laser de He-Ne.

A superfície de ouro policristalino passou por um tratamento mecânico de polimento com lixa e alumina de diferentes granulometria e, posteriormente, sofreu um tratamento químico com solução oxidante (3:1 H₂SO₄ concentrado / 30% H₂O₂), objetivando eliminar qualquer traço de matéria orgânica. Após todas estas etapas, é lavada exaustivamente com água milli-Q e seca com argônio.

Esta técnica exige que a superfície de ouro apresente uma densidade elevada de sítios ativos para a sua realização. Desta maneira, após a etapa de limpeza, foi realizada uma ativação eletroquímica da superfície de ouro realizada em solução de cloreto de potássio 0,1 M através de vários ciclos voltamétricos na faixa de potencial de -0,3 a 1,3 V vs Ag/AgCl, a 100 mV s⁻¹.

As modificações superficiais foram efetuadas submergindo o eletrodo de ouro em solução etanol/água 1:1 saturada com 1,4-dt para a aquisição dos espectros.

2.8.2 MEDIDAS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA) E MICROSCOPIA DE SUPERFÍCIE POR TUNELAMENTO (MST)

As medidas de MFA foram obtidas na Universidade Federal do Ceará (UFC) no laboratório de Microscopia Atômica (LMA) com a colaboração do aluno de doutorado Ricardo Pires dos Santos sob a orientação dos professores Dr. Walter Nogueira Freire e Dr. José Alexander de King Freire.

Para a realização desta técnica, foi utilizado um monocristal de ouro de face Au(111) de procedência da empresa MATECK e uma peça de ouro policristalina de alta pureza (99,98%) de procedência HERAEUS VECTRA.

O equipamento utilizado foi Nanoscope IIIa Multimode (Digital Instruments, Santa Barbara, CA, U.S.A.). A varredura foi realizada em modo de contato utilizando um cantiléver (áster) do tipo Si_3N_4 (Digital Instruments) com um raio da esfera da ponta (sonda) de 15 nm e com uma constante de elasticidade de aproximadamente 0,15 N/m. As aquisições das imagens foram obtidas utilizando um software da própria empresa (Nanoscope).

As medidas de MST foram realizadas na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) – COPPE com a colaboração da professora Dra. Renata A. Simão. Utilizou-se de um equipamento do tipo DISCOVERY - TOPOMETRIX TMX 2010.

Foi utilizada uma peça de ouro policristalina de pureza (99,98%) de procedência também HERAEUS VECTRA para a aquisição das imagens.

Antes de qualquer medida realizada, a superfície sofria um tratamento químico com solução oxidante recém preparada (3:1 H_2SO_4 concentrado / 30% H_2O_2), passando por uma lavagem exaustiva com água Milli-Q. O procedimento de modificação era o mesmo utilizado no item 2.5.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES SUPERFÍCIAIS COM 1,4-dt

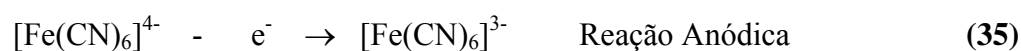
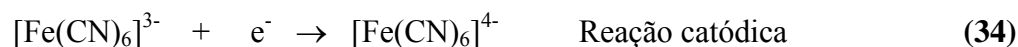
3.1.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Nos estudos eletroquímicos para avaliar o nível organizacional de camadas espontaneamente adsorvidas, bem como, avaliar taxas de recobrimento utiliza-se, em muitos casos, sistemas eletroquímicos constituído por um eletrólito suporte contendo uma espécie eletroativa do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ [38, 39, 41, 76]. Quando o processo redox pertencente a esta espécie só ocorre na superfície exposta (parte não recoberta), conseqüentemente, existirá uma correlação direta com a corrente exibida de acordo com a **Equação 33**.

$$I_c = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \cdot A = \text{Const} \cdot A \quad (33)$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação redox, D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) e C ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) corresponde ao coeficiente de difusão e a concentração dessa espécie eletroativa, v é a velocidade de varredura de potencial (V s^{-1}) e A é a área ativa do eletrodo. Todos esses parâmetros são fixos de acordo com a solução utilizada excetuando-se a área ativa do eletrodo que dependerá da taxa de recobrimento. Os parâmetros eletroquímicos referentes a espécie eletroativa $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ encontra-se devidamente estabelecidos na literatura [24].

A **Figura 15** mostra as curvas voltamétricas para o sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ utilizando o eletrodo de trabalho de ouro após diferentes períodos de imersão em solução de 1,4-dt e, para efeito comparativo, foi obtida a curva com o eletrodo de ouro limpo (não modificado). As reações de eletrodo correspondente ao processo eletroquímico são:



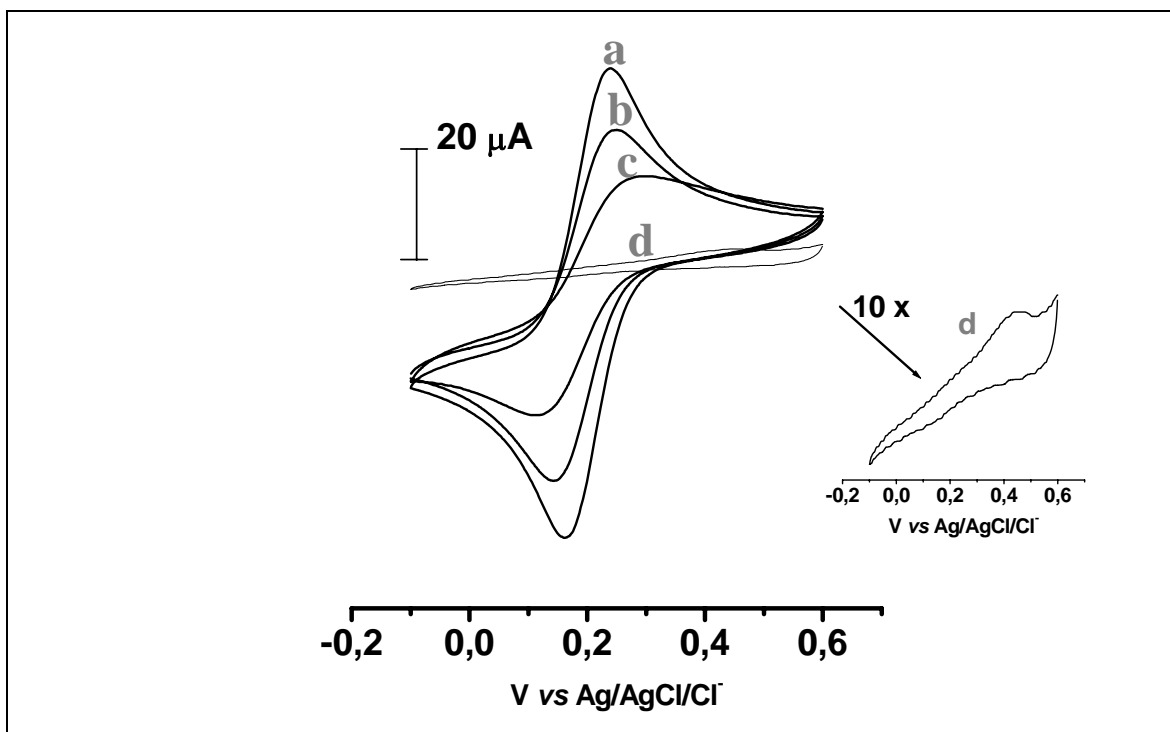


Figura 15 - Voltamogramas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em solução 0,1 M KCl para o eletrodo de ouro limpo (a) e para o eletrodo de ouro modificado em solução saturada de 1,4 – dt com os tempos de 30 minutos (b); 1 hora(c) e 15 horas (d) de imersão. A inserção corresponde à ampliação de 10 vezes da curva (d).

A curva obtida para o eletrodo não modificado (**Figura 15, a**) apresenta um processo redox com características de reversibilidade [77]. Ao aumentar o período de imersão do eletrodo de ouro em solução de 1,4-dt, observa-se um afastamento entre os potenciais anódico (E_a), localizado na parte superior do gráfico, e catódico (E_c), localizado na parte inferior do gráfico, bem como, uma redução da corrente faradaica (**Figura 15, curvas de b a d**). As diferenças entre os potenciais de pico (ΔE_p) foram calculadas segundo a equação abaixo (**Equação 36**) e seus valores encontram-se descritas na **Tabela 1**.

$$\Delta E_p = E_a - E_c \quad (36)$$

Tabela 1 - Valores de ΔE_p obtidos em função do aumento do período de imersão do eletrodo de ouro em solução etanólica saturada com 1,4-ditiano.

tempos de imersão	$\Delta E_p / \text{mV}$
0	70
30 minutos	84
1 hora	108
15 horas	-

Este comportamento caracteriza que o processo redox associado a espécie eletroativa está se deslocando para processos cada vez mais irreversíveis associada a uma redução da área ativa com o aumento do tempo de imersão do eletrodo de ouro na solução modificadora. Sabendo que a molécula de 1,4-dt é saturada, não permitindo processos de transferência de carga da espécie eletroativa via modificador, desta maneira, o processo redox da espécie eletroativa $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ocorre somente sobre a superfície de ouro não modificada. Este resultado sugere a existência de defeitos no filme formado.

Após 15 horas de imersão, quase não se observa processo redox sobre a superfície modificada. O processo, todavia, continua a ocorrer como pode ser observado na inserção da **Figura 15**, curvas **d**, levando-se a crer que, mesmo para tempos relativamente longos de modificação, ainda observa-se a existência de defeitos na superfície modificada.

3.1.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Na **Figura 16** estão apresentados os espectros de impedância eletroquímica para a superfície de ouro modificada com 1,4-ditiano (1,4-dt) após diferentes tempos de imersão.

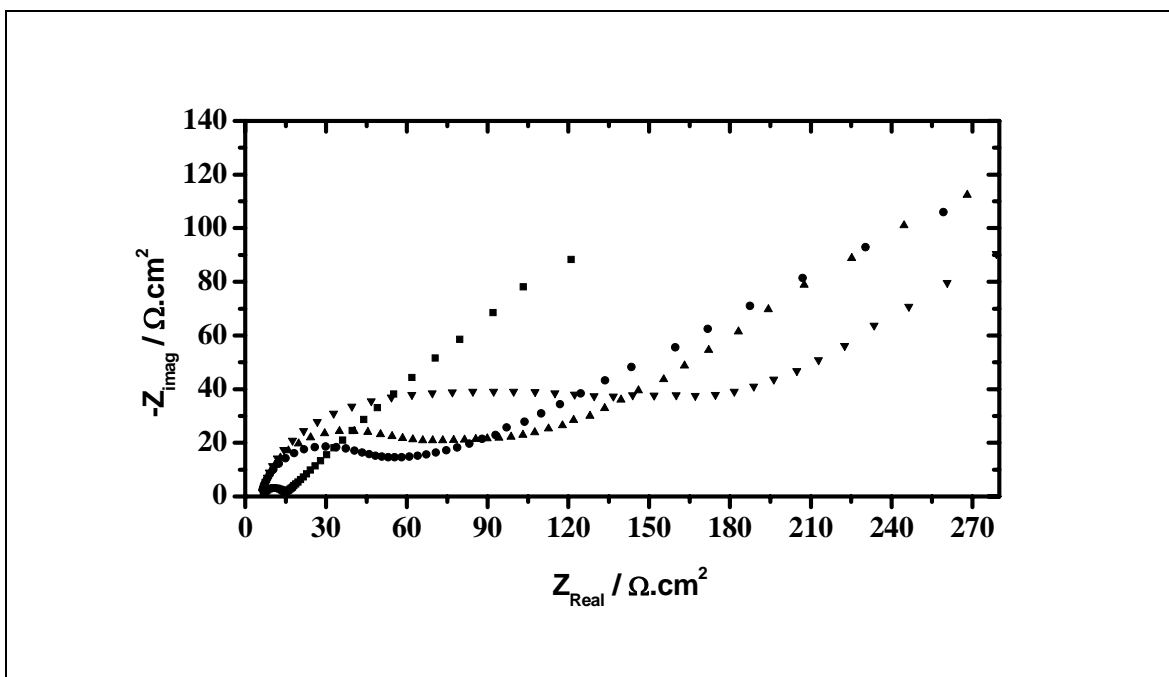


Figura 16 - Diagramas de impedância obtido em solução 0,1 M de KCl com 8 mM de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ + 8 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ para o eletrodo de ouro limpo (■) e para os eletrodos modificados com o ligante 1,4-dt com os tempos de 15 minutos (●), 30 minutos (▲) e 24 horas (▼).

Na região de mais altas frequências, observa-se um semicírculo (arco capacitivo) bastante visível que possivelmente está relacionado ao processo de transferência de carga das espécies eletroativas ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ / $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) na interface eletrodo / solução. Na região de mais baixas frequências, pode ser visualizada uma distribuição linear dos pontos experimentais em função da frequência que deve estar relacionada a processo difusional dessa espécie eletroativa até a superfície eletródica.

Visualizando inicialmente a região correspondente a de mais altas frequências, onde são estudados os processos de transferência de carga na superfície controlada por ativação, há um crescimento dos valores de impedância, como pode ser observado pelo aumento do arco capacitivo em função do aumento do tempo imersão do eletrodo de ouro na solução de 1,4-dt. Admitindo que o valor de impedância obtido a partir da extrapolação do arco capacitivo até o eixo real dos diagramas está correlacionado ao valor de resistência a transferência de carga (R_t). Assim, neste trabalho, assume-se este valor obtido como sendo

a resistência a transferência de carga do sistema em estudo. Desta maneira, seguindo esta metodologia, valores de R_t foram obtidos em função dos tempos de imersão do eletrodo de ouro em solução saturada de 1,4-dt.

Considerando também que a corrente faradaica do processo redox das espécies eletroativas ocorre somente sobre os sítios ativos (defeitos) existentes no eletrodo modificado pela molécula de 1,4-dt, pode-se calcular a taxa de recobrimento (θ) através da relação da **Equação 37** [39]:

$$\theta = 1 - \frac{R_t}{R_t^*} \quad (37)$$

Onde R_t e R_t^* são os valores da resistência a transferência de carga obtidas a partir dos diagramas de impedância para o ouro limpo e para a superfície modificada com a molécula 1,4-dt, respectivamente.

Através dos resultados experimentais de EIE foi possível, também, calcular as constantes de velocidade de transferência de elétrons (K_{app}) do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a partir da **Equação 38** [39]:

$$K_{app} = \frac{RT}{F^2 R_t C^*} \quad (38)$$

Onde R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, F é a constante de Faraday e C^* é a concentração do par redox, considerando que a concentração das espécies que sofrerá oxidação ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) e que sofrerá redução ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) são iguais e estão em equilíbrio.

A correlação dos valores de R_t , θ e K_{app} com os tempos de imersão estão apresentadas na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Correlação dos valores de resistência a transferência de carga (R_t), taxa de recobrimento (θ) e velocidade de transferência de carga (K_{app}) do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (K_{app}) em função do tempo de imersão do eletrodo (Au) na solução modificadora de 1,4-dt.

Tempo de Imersão	$R_t / \Omega \text{ cm}^2$	θ	$k_{app} / 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$
0	7,3		47,27
15 minutos	50,9	0,86	6,78
30 minutos	65,3	0,89	5,28
24 horas	119,5	0,94	2,89

Observa-se que os valores de K_{app} apresentados na **Tabela 3** decrescem com o aumento do tempo de imersão do eletrodo de ouro na solução modificadora. Esses valores estão de acordo com resultados publicados na literatura [38, 77-79].

A redução da velocidade dos processos de transferência de carga das espécies eletroativas ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) sobre a superfície modificada pode estar associada à diminuição dos sítios ativos em consequência do efeito de bloqueio devido à adsorção do modificador 1,4-dt. Esse resultado indica que, após tempos elevados de imersão (1440 min), ocorre uma redução drástica da área ativa do eletrodo. Esses resultados estão de acordo com diversos trabalhos que descrevem a formação de monocamadas a partir dos organotióis do tipo octadecanotiol [79], octadecil mercaptano [77], e naftaleno dissulfito [39]. De acordo com DIAO *et al.* [38, 78] e BANDYOPADHYAY *et al.* [39], a configuração dessas monocamadas resulta em uma estrutura com defeitos gerando regiões ativas que tendem a diminuir com o aumento do seu nível organizacional.

Diversos fatores podem explicar o fato do modificador não recobrir a área total do eletrodo para um tempo longo de modificação. Primeiramente, a molécula do 1,4-dt podem se apresentar na forma “barco”, ou “cadeira” podendo, desta maneira, gerar uma infinidade de arranjos na estrutura da monocamada formada. Também se devem levar em conta as interações de repulsão entre as cadeias em função da conformação em que a molécula se encontra adsorvida. Comportamento similar foi observado para as monocamadas de

penicilamina, 4-mercaptopiridina (pyS) e Pentaciano (4-mercaptopiridina) Rutenato (II) depositado sobre superfície de ouro [80, 81].

Na **Tabela 3** estão resumidos os valores aproximados dos ângulos entre a distribuição linear dos pontos experimentais observados nos diagramas de impedância da **Figura 16** e o eixo horizontal (ϕ).

Tabela 3 - Correlação dos valores dos ângulos aproximados que a distribuição linear faz com eixo horizontal (ϕ) em função do tempo de imersão do eletrodo (Au) na solução modificadora de 1,4-dt.

Tempo de Imersão	ϕ
0	$\cong 45^\circ$
15 minutos	$\cong 30^\circ$
30 minutos	$\cong 33^\circ$
24 horas	$\cong 32^\circ$

Se observarmos agora a região de mais baixas frequências, onde o controle se dá por difusão, Para a superfície não modificada pode ser observado que o ângulo que a distribuição linear dos pontos experimentais faz com o eixo horizontal na **Figura 16** apresenta o seu valor próximo de 45° (**Tabela 3**), caracterizando uma impedância de Warburg [82] (**Equação 39**), e o processo de transporte de massa pode ser considerado como sendo um processo clássico de difusão através da solução.

$$Z(j\omega) \propto (j\omega)^{-1/2} \quad (39)$$

Na **Figura 16**, para as superfícies modificadas, observa-se que a distribuição linear dos pontos experimentais apresenta valores de seu ângulo com o eixo horizontal inferiores a 45° (**Tabela 3**). Esses casos são encontrados na literatura e são chamadas de difusão anômala [83]. Neste trabalho consideramos esse tipo de processo como sendo devido à difusão através da camada formada pelas moléculas de 1,4-dt que recobre a superfície do

eletrodo de ouro, de modo que a impedância de Warburg tem que ser substituída pela equação abaixo [83]:

$$Z(j\omega) \propto (j\omega)^{-\beta/2} \quad (40)$$

O fato da camada que recobre a superfície do eletrodo de ouro tornar-se menos exposto a espécie eletroativa à medida que o tempo de imersão aumenta resulta na diminuição do processo difusional que ocorre na solução contida nos poros (regiões exposta sobre a superfície modificada) em relação ao processo de difusão em fase sólida (defeitos da camada formada). Neste caso, o parâmetro β , na **Equação 40**, se afastará cada vez mais de 1 com o aumento do tempo de imersão do eletrodo na solução modificadora, o que implica em que o ângulo que a distribuição linear dos pontos experimentais faz com o eixo horizontal se distancie de 45° conforme pode ser observado na **Figura 16**.

✓ *MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA INTERFACIAL*

F. REINCKE *et al.* [84], estudando a modificação de superfície de ouro Au(111) com compostos organosulfurados, obtiveram uma correlação bastante significativa de valores de capacitância interfacial com relação ao nível de ordenamento destas monocamadas. Nesse trabalho os autores verificaram que o maior nível organizacional estava diretamente relacionado com valores de capacitância interfaciais baixos.

Para melhor caracterizar a formação de monocamadas de 1,4-dt sobre ouro foram obtidos valores da capacitância interfacial na frequência de 1000 Hz em solução de KCl 0,1M para diferentes tempos de imersão em solução etanólica saturada com o ligante 1,4-dt.

Na **Figura 17** estão apresentados os resultados de capacitância interfacial *versus* potencial aplicado (-0,6 até 0,6 V) obtido para superfície de ouro polido (Au polido) e dela modificada com 1,4 dt para diferentes tempos de imersão (10 minutos, 1 hora, 2 horas e 24 horas).

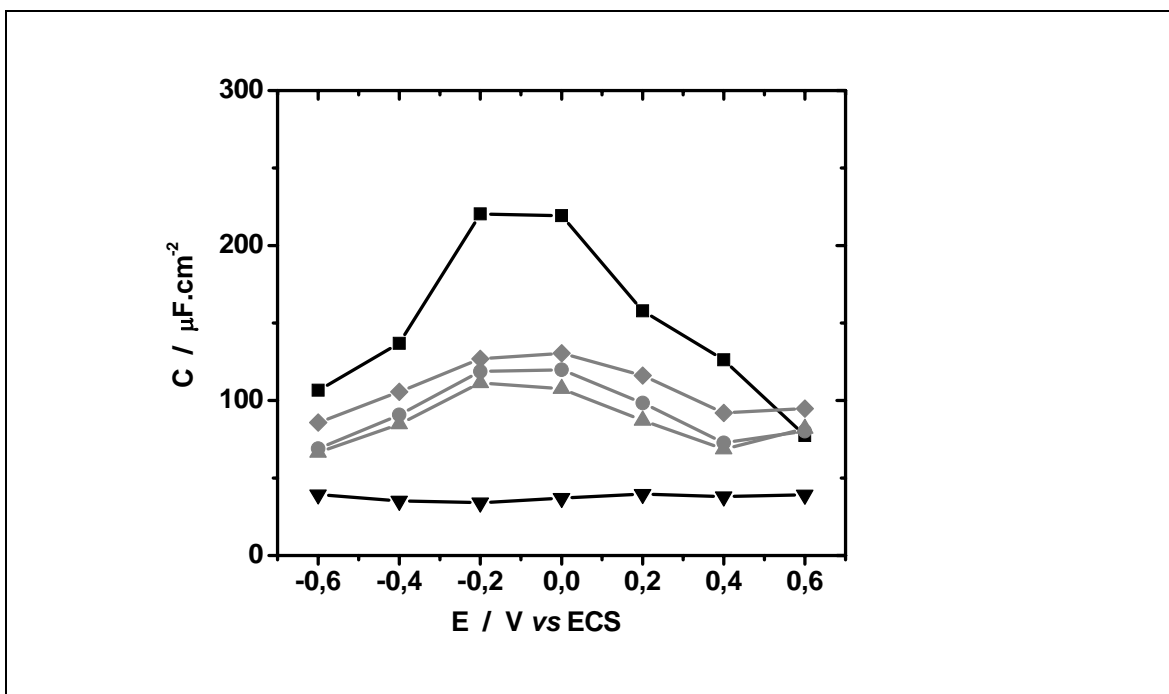


Figura 17 - Medidas de capacitância interfacial obtida a 1000 Hz para a superfície de ouro modificada com 1,4-dt. Au polido (■), Au modificado com os tempos: 10 minutos (◆), 1 hora (●), 2 horas (▲) e 24 horas (▼).

Seguindo o modelo de *Jellium* da dupla camada elétrica para superfícies metálicas observa-se que a capacitância é dada pela **Equação 41** [85]:

$$C_M = \frac{\partial \sigma}{\partial (\varphi_M - \varphi_S)} \quad (41)$$

$\varphi_M - \varphi_S$ é a diferença do potencial eletrostático entre a superfície do eletrodo e a solução (interface) e σ é a densidade de carga na superfície do eletrodo. Sabe-se que um aumento da densidade de carga na superfície do eletrodo acarreta em uma redução da largura da região onde ocorre a transferência de carga e, conseqüentemente, um decréscimo do valor de $(\varphi_M - \varphi_S)$, implicando que em torno do potencial de carga zero (máxima polarização do eletrodo) tem-se seu valor de máximo de capacitância [84, 85].

Assim, segundo os resultados encontrados e mostrados na **Figura 17**, o potencial de carga zero do ouro está compreendido entre os valores $-0,2$ e $0,0$ V onde é observado que capacitância aumenta consideravelmente estando de acordo com a literatura [84].

No caso das superfícies modificadas, a capacitância interfacial é dada pela combinação em série da capacitância da solução (C_{sol}), capacitância da superfície do metal (C_M) e a capacitância da camada formada (C_{SAM}). Desta maneira, a capacitância interfacial (C) será dada pela **Equação 42**.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_M} + \frac{1}{C_{SAM}} + \frac{1}{C_{SOL}} \therefore C = \frac{C_{SOL}C_{SAM}C_M}{C_{SAM}C_M + C_{SOL}C_M + C_{SAM}C_{SOL}} \quad (42)$$

A capacitância interfacial (C) apresenta valores próximos da capacitância da monocamada formada (C_{SAM}), pois $C_M > C_{SOL} > C_{SAM}$, ou seja, quem limita o processo eletroquímico é a camada adsorvida.

Para as superfícies de ouro modificadas com 1,4-dt, verificou-se uma diminuição dos valores de capacitância em função do aumento dos tempos de modificação do eletrodo. Este comportamento provavelmente está relacionado a uma estrutura bem ordenada de suas moléculas adsorvidas na superfície de ouro, uma vez que, o máximo de ordenamento acarreta na diminuição dos sítios ativos sobre a superfície eletródica. Esse resultado pode estar associado à dependência que a capacitância interfacial apresenta com a adsorção química que esses compostos experimentam na superfície do eletrodo, provavelmente induzida pela forte afinidade entre átomos de ouro e o enxofre (Au-S) acarretando em valores baixos de (C_{SAM}) [84].

3.1.3 POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL SERS

A adsorção de moléculas orgânicas ou inorgânicas sobre superfícies metálicas pode gerar diferentes níveis de energia em consequência da interação que essa espécie apresenta com o metal. Desta maneira, diversos fatores podem afetar esse grau de interação, tais como: densidade eletrônica do composto adsorvido, interações dos

orbitais moleculares na formação da ligação química do adsorbato com a superfície e a geometria de conformação na qual este composto foi adsorvido. Também é sabido que as frequências vibracionais que envolvem átomos ligados diretamente à superfície metálica são extremamente afetadas de acordo com esse grau de interação.

Na **Figura 18** estão apresentados os espectros SERS (*Surface Enhanced Raman*) *ex situ* da molécula de 1,4-ditiano adsorvida em superfície de Au para diferentes tempos de imersão.

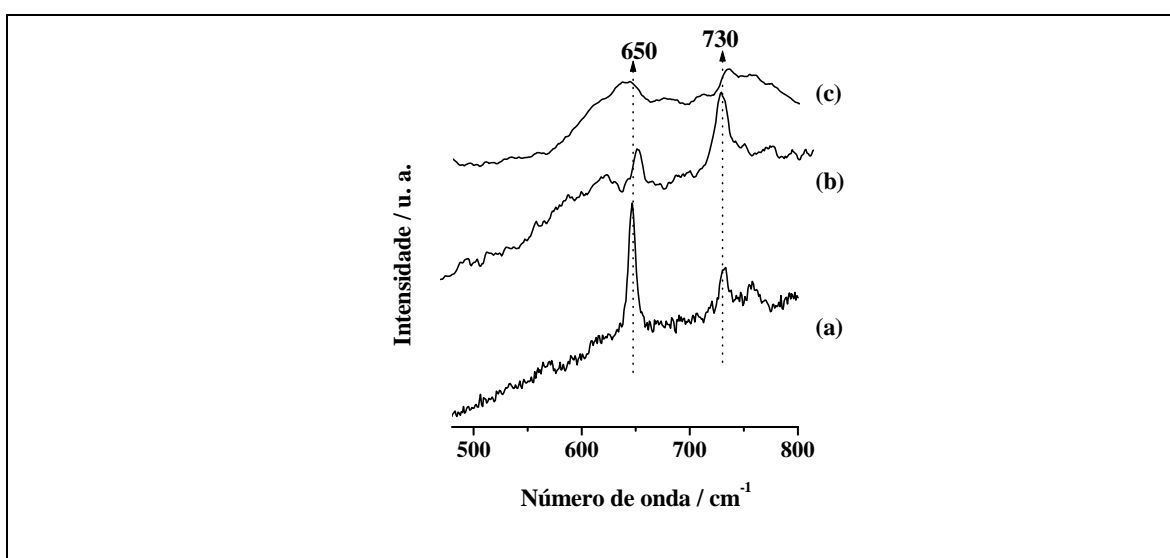


Figura 18 - Espectros SERS *ex situ* obtido para a superfície de ouro modificada após 15 minutos de imersão (**(a)** e **(b)**) e 6 horas (360 minutos) de imersão (**(c)**) em solução etanólica saturada com 1,4-dt. OBS: as curvas **(a)** e **(b)** foram obtidas em diferentes posicionamentos do feixe de laser ($\lambda_0 = 632,8$ nm) sobre a amostra.

Observa-se na **Figura 18** que as curvas **(a)** e **(b)** relativas aos espectros para superfície de ouro modificada com o tempo de 15 minutos de imersão apresentam valores alternados de intensidade para as bandas em 730 e 650 cm^{-1} . Isto se deve, possivelmente, à leitura que foi realizada em diferentes posicionamentos sobre a amostra. Este resultado é indicativo da existência de diferentes geometrias de conformação da molécula de 1,4-dt presentes na superfície de ouro. Sabe-se que a molécula de 1,4-dt pode existir na forma *cadeira* ou *barco*, apresentando grupos pontuais C_{2h} ou D_2 , respectivamente (**Figura 19**). O

resultado obtido para o número de onda mais elevado (730 cm^{-1}) está associado à geometria mais estável (*cadeira*), que a molécula de 1,4-dt experimenta sobre a superfície de ouro, enquanto que a banda 650 cm^{-1} é indicativa da existência da forma menos estável (*barco*). Este resultado está consistente com a literatura [86, 87].

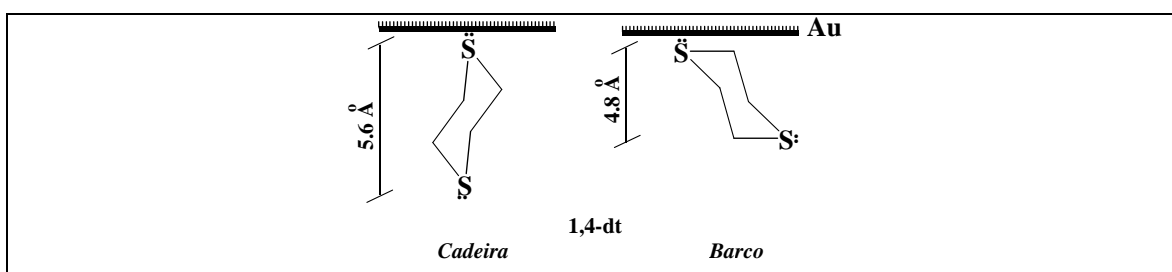


Figura 19 – As diferentes orientações da molécula de 1,4-dt adsorvida na superfície de Au.

Para um tempo de 6 horas (360 minutos) de imersão (**Figura 18**, curva (c)), pode ser observado que as intensidades de energia apresentam valores relativamente próximos para as bandas 650 e 730 cm^{-1} . Esse resultado, em termos quantitativos, é consistente com a coexistência de moléculas de 1,4-dt na forma de *barco* e *cadeira* em quantidades equivalentes.

Levando-se em conta os resultados de SERS obtidos apresentados na **Figura 18** e visando obter um melhor entendimento do processo de adsorção dessas moléculas foi proposto um esquema demonstrativo do arranjo geométrico da espécie 1,4-dt adsorvida na superfície de ouro (**Figura 20**).

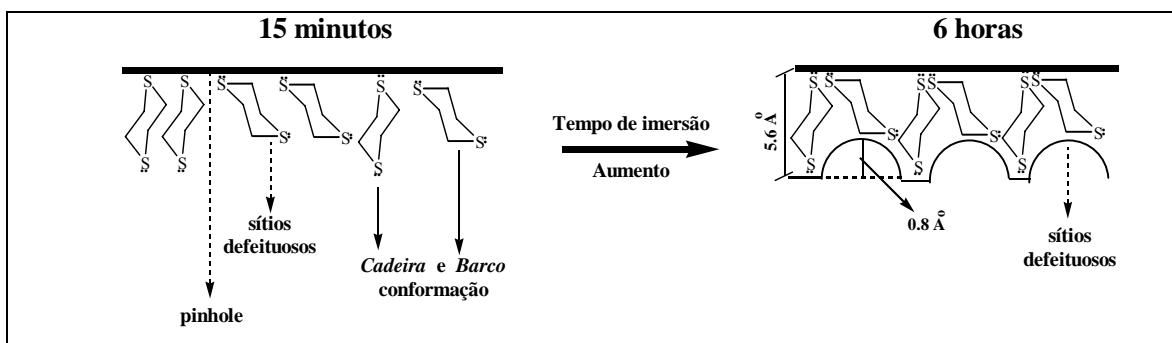


Figura 20 - Esquema proposto para a monocamada de 1,4-dt formada sobre a superfície de ouro para um tempo curto de modificação (15 min) relativa às curvas (a) e (b) e após um tempo de 6 horas de modificação relativa à curva (c).

Os valores alternados de intensidade de energia para as medidas de SERS para o tempo de 15 minutos (**Figura 18**, curvas **(a)** e **(b)**) obtidas em diferentes pontos sobre a superfície pode caracterizar a existência de grupos de moléculas de 1,4-dt adsorvidas com mesma configuração geométrica, tais como, *cadeira-cadeira* ou *barco-barco*, podendo, no entanto, apresentar configurações do tipo *cadeira-barco* também (**Figura 20**). Após um tempo relativamente longo (6 horas), segundo o resultado apresentado (**Figura 18**, curva **(c)**) onde se observa valores similares de intensidades para conformação *cadeira* e *barco* deverá só existir grupos de moléculas de 1,4-dt adsorvidas na forma *cadeira-barco* de forma consecutiva (**Figura 20**). Assim, a cinética de formação de monocamadas a partir de 1,4-dt poderá ocorrer em duas etapas: adsorção química do enxofre pertencente à molécula de 1,4-dt sobre a superfície de ouro e a modificação do arranjo geométrico para alcançar o estado energético de menor energia. De acordo com ULMAN [88], o primeiro evento ocorre rapidamente. Já o segundo evento requer um tempo maior para ocorrer.

O resultado de voltametria cíclica para superfície modificada com 1,4-dt para um tempo de 15 horas de imersão, onde se observa um decréscimo acentuado da corrente faradaica para o processo redox da espécie eletroativa $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (**Figura 15**) em conjunto com o valor relativamente alto de R_t para um tempo de imersão de 24 horas apresentado na **Tabela 2**, obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica poderá estar intimamente ligado ao processo de modificação do arranjo geométrico da molécula de 1,4-dt sobre a superfície de ouro, uma vez que esta modificação é a etapa mais lenta do processo e que, teoricamente, é a responsável pelo aumento do bloqueio da superfície de ouro.

3.1.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICAS.

Na **Figura 21** estão apresentadas as curvas de polarização catódica para o eletrodo de ouro (Au) não modificado e modificado com o ligante 1,4-ditiano (1,4-dt) em solução saturada com diferentes tempos de imersão. As curvas foram obtidas em solução de KCl 0,1M (eletrólito suporte) com 8 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (espécie eletroativa) baseada na reação de eletrodo abaixo (**Equação. 43**).

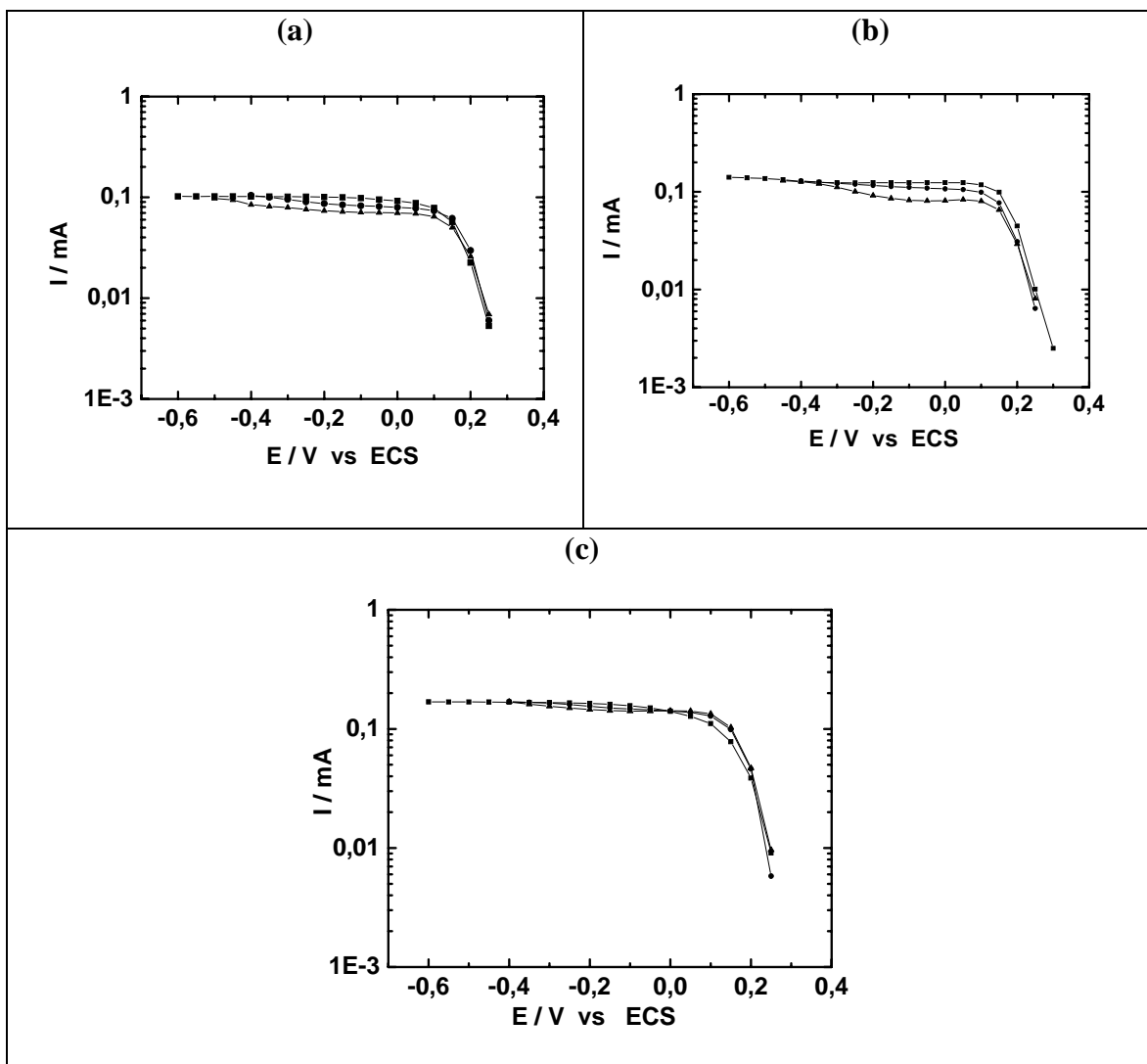


Figura 21 - Curvas de polarização obtidas para o eletrodo não-modificado (■) e para os eletrodos modificados em diferentes tempos de imersão na solução modificadora (12 horas (●) e 24 horas (▲)) nas velocidades de rotação de 144 (a), 225 (b), 400 (c) rpm.

Em um processo eletródico podem-se ter diversos mecanismos embutidos para que ocorra a reação. Em um sistema onde se tem uma espécie eletroativa presente faz-se necessário que: esta espécie chegue até a superfície do eletrodo (fenômeno de transporte de massa), ocorra a reação de oxidação ou redução (fenômeno de transferência de carga que

depende da energia de ativação) e que esta espécie, que já reagiu, migre para o seio da solução (fenômeno de transporte de massa). Os dois primeiros processos são de relevada importância para o estudo cinético dos processos eletroquímicos.

Como pode ser observado na **Figura 21**, existem ao longo das curvas de polarização três regiões distintas para todas as velocidades de rotação usadas. Observa-se uma primeira região, localizada entre os potenciais 0,3 e 0,2 V, onde o processo de transferência de carga é totalmente controlado por ativação, visto que há uma dependência linear entre o potencial e o logaritmo da corrente (relação de Tafel). A seguir, com o aumento da polarização, existe uma segunda região entre 0,2 e 0,1 V, onde o controle é misto, ele se dá tanto por ativação quanto por transporte de massa. Finalmente, existe uma terceira região, que se estende a partir do potencial de 0,1 V na direção de potenciais mais negativos, onde o processo de transferência de carga é totalmente controlado por transferência de massa (o processo é controlado pela difusão da espécie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ até a superfície eletródica). Tanto para o eletrodo não-modificado como para o eletrodo modificado observa-se o aumento da corrente correspondente ao patamar de difusão com o aumento da velocidade de rotação, sendo que as correntes para os eletrodos modificados apresentam valores numericamente inferiores às correntes obtidas para o eletrodo não-modificado.

Observa-se também que, para o eletrodo modificado, a corrente correspondente ao patamar de difusão diminui com o aumento do tempo em que o eletrodo permanece mergulhado na solução modificadora (**Figura 21**). Esse resultado provavelmente está relacionado com a diminuição da área ativa sobre a superfície de ouro devido à adsorção química da molécula de 1,4-dt concordando com os resultados de impedância eletroquímica e voltametria cíclica obtidos com o eletrodo em modo estacionário (*estático*).

3.1.5 CURVAS DE LEVICH

A resposta de um eletrodo de disco rotatório com superfície uniformemente acessível pode ser representada pela lei de Levich [89, 23, 24], que relaciona a resposta em corrente de um eletrodo rotatório no patamar de difusão, ou seja, quando somente o

transporte de massa controla o processo faradaico da reação de eletrodo da **Equação 43**, com a velocidade de rotação do eletrodo (**Equação 44**):

$$I_L^{-1} = A.\Omega^{-1/2} \quad (44)$$

Onde I_L é corrente limite do sistema, o parâmetro (A) é igual a $0,62nFCD^{2/3}\nu^{-1/6}$, F é a constante de Faraday, n é o número de elétrons, C é a concentração da espécie ativa no seio da solução, D é o coeficiente de difusão desta espécie, ν é a viscosidade cinemática e Ω é igual a $2\pi f$ onde f é a frequência de rotação do eletrodo.

A lei de Levich é seguida quando o eletrodo de disco rotatório é uniformemente acessível, ou seja, neste caso, a representação gráfica da relação I_L^{-1} versus $\Omega^{-1/2}$ mostra uma reta que passa pela origem.

Os primeiros relatos sobre o desvio do comportamento experimental em relação à previsão teórica da **Equação 44** datam desde a década de 60 [90] tendo sido observados tanto para eletrodos oriundos de metais nobres [90-94], quanto em sistema em que ocorria evolução da interface [96, 97].

Quando um eletrodo não se apresenta uniformemente acessível, ou seja, ele apresenta uma reação mista sobre a sua superfície ou apresenta uma superfície parcialmente bloqueada o comportamento do eletrodo não segue puramente a **Equação 44**. Esse tipo de caso pode ser descrito pela equação Koutecky-Levich (**Equação 45**) [98].

$$I_L^{-1} = B + A.\Omega^{-1/2} \quad (45)$$

Onde B é o coeficiente linear da reta e a representação gráfica da relação I_L^{-1} versus $\Omega^{-1/2}$ mostra uma reta que não passa pela origem.

Observa-se na **Figura 21** que o potencial de 0,0 V corresponde, em todos os casos estudados, à terceira região. Conseqüentemente, de modo a se investigar por que ocorre a redução da corrente de difusão com o tempo de imersão na solução modificadora, foram levantadas curvas de I^{-1} versus $\Omega^{-1/2}$ nesse valor de potencial. Essas curvas, vistas na

Figura 22, foram obtidas para as velocidades de rotação de 120, 144, 180, 225, 300, 400 rpm. As curvas foram obtidas em solução de KCl 0,1M (eletrólito suporte) com 8 mM de $K_3Fe(CN)_6$ (espécie eletroativa).

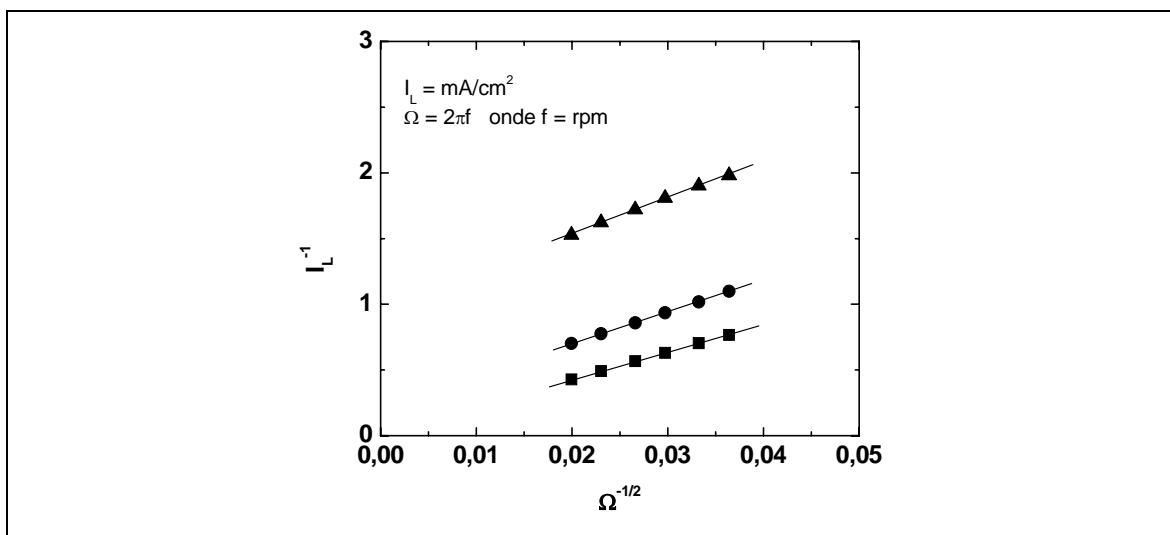


Figura 22 - Gráfico de I_L^{-1} versus $\Omega^{-1/2}$ obtido no patamar de difusão (0,0 V) para os eletrodos não-modificados (■) e modificados (tempos de imersão de 24 (●) e 72 horas (▲)), na presença da solução KCl 0,1 M + 8mM de $K_3[Fe(CN)_6]$.

A **Figura 22** mostra que o eletrodo não-modificado exibe uma reta que passa pela origem, ao contrário das retas correspondentes aos eletrodos modificados. Estes resultados, com base naqueles apresentados na **Figura 21** mostram que o processo de transferência de carga é controlado inteiramente pela difusão, indica claramente que a superfície do eletrodo não-modificado está uniformemente acessível [89]. No caso dos eletrodos modificados existem duas possibilidades: a superfície pode estar inteiramente recoberta por um filme ou a superfície está parcialmente bloqueada [98]. Essas duas interpretações são compatíveis com o fato dos coeficientes lineares das retas na **Figura 22**, correspondentes aos eletrodos modificados aumentarem com o aumento do tempo em que o eletrodo permanece mergulhado na solução modificadora. Em ambos os casos, os resultados podem ser interpretados como indicando um aumento na taxa de recobrimento da superfície modificada com o tempo que o eletrodo permanece imerso na solução modificadora

concordando com os resultados obtidos de voltametria cíclica e impedância eletroquímica obtidos com o eletrodo em modo estacionário (*estático*).

Com o objetivo de se avaliar o efeito da temperatura na cinética dos processos eletródicos para as superfícies modificadas e não modificada com 1,4-dt, na **Figura 23** estão apresentadas às curvas de Levich para a superfície de ouro não modificada e dela modificada com 72 horas de imersão em solução saturada (etanólica) com 1,4 dt. As curvas foram obtidas em solução de KCl 0,1M (eletrólito suporte) com 8 mM de $K_3Fe(CN)_6$ (espécie eletroativa) nas temperaturas ambiente e 37°C. O parâmetro de temperatura de 37°C foi selecionado, uma vez que nos estudos cinéticos de processos eletródicos com a espécie eletroativa citocromo c que utilize superfície de ouro modificado com tióis são normalmente realizados em tampão de fosfato (solução fisiológica) na temperatura do corpo humano. Desta maneira, achou-se interessante verificar o efeito desta temperatura no sistema em estudo.

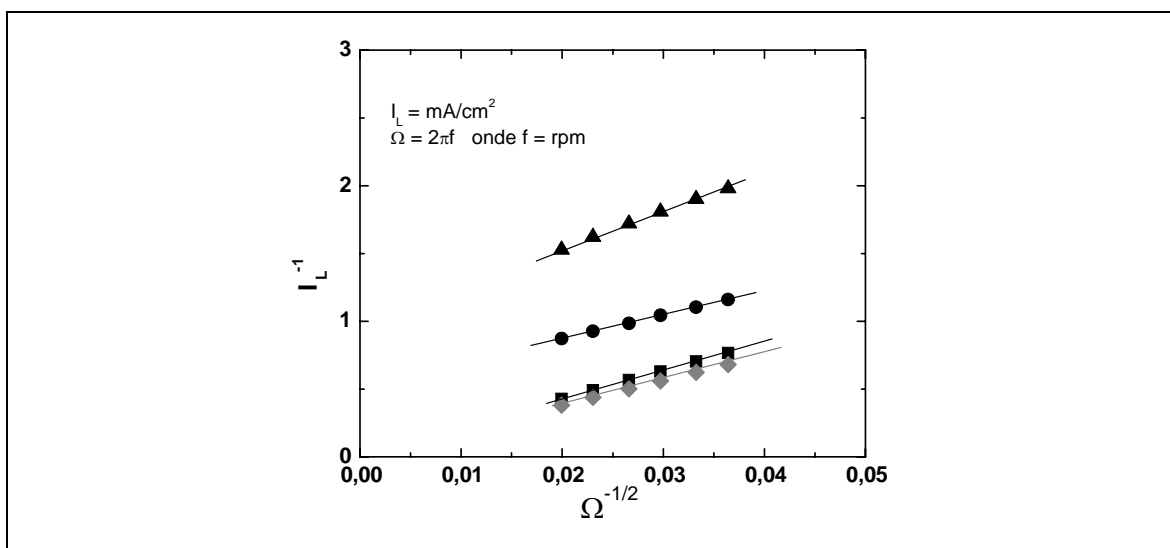


Figura 23 - Gráfico de I_L^{-1} versus $\Omega^{-1/2}$ obtido no patamar de difusão (0,0 V) para os eletrodos não-modificados (temperatura ambiente (■) e 37°C (◆)) e modificados (tempos de imersão de 72 horas temperatura ambiente (●) e 37°C (▲)) na presença da solução 0,1 M KCl + 8mM $K_3[Fe(CN)_6]$.

Observa-se na **Figura 23**, por comparação entre as amostras obtidas nas mesmas condições, diferenciando-se apenas pela temperatura, uma diminuição considerável do

valor do coeficiente linear da reta correspondente ao eletrodo modificado medido a 37°C. Esse resultado pode ser interpretado como indicando uma instabilidade do filme quando o ensaio é feito em maiores temperaturas ocorre um aumento da cinética de transferência de carga, independente se o filme recobre inteiramente o eletrodo ou se o recobrimento é parcial.

3.1.6 CURVAS DE IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA .

Admitindo-se uma situação em que ocorra apenas uma única reação heterogênea, duas situações podem ser descritas por essa relação: (1) uma superfície parcialmente bloqueada, com uma taxa de bloqueio alta e (2) uma superfície recoberta por um filme homogêneo, que acarreta a existência de um gradiente da espécie ativa no seu interior.

Porém, é sabido que apesar do eletrodo rotatório permitir a separação dos processos controlados pela transferência de carga daqueles controlados pelo transporte de massa, ele não permite caracterizar com eficiência as superfícies dos eletrodos, comprometendo, assim, a análise dos resultados experimentais obtidos.

As **Equações 44 e 45** constituem mecanismos importantes no estudo de superfície parcialmente bloqueadas. Porém, devem ser trabalhadas em conjunto com outras técnicas, tais como, a impedância eletroquímica e a impedância eletro-hidrodinâmica para garantir uma melhor caracterização destas superfícies.

Na **Figura 24** observam-se os resultados de impedância eletro-hidrodinâmica obtidos a temperatura ambiente para o eletrodo não-modificado nas velocidades de rotação de 144 e 225 rpm, obtidos utilizando o mesmo eletrólito na qual foram obtidas as curvas de Levich.

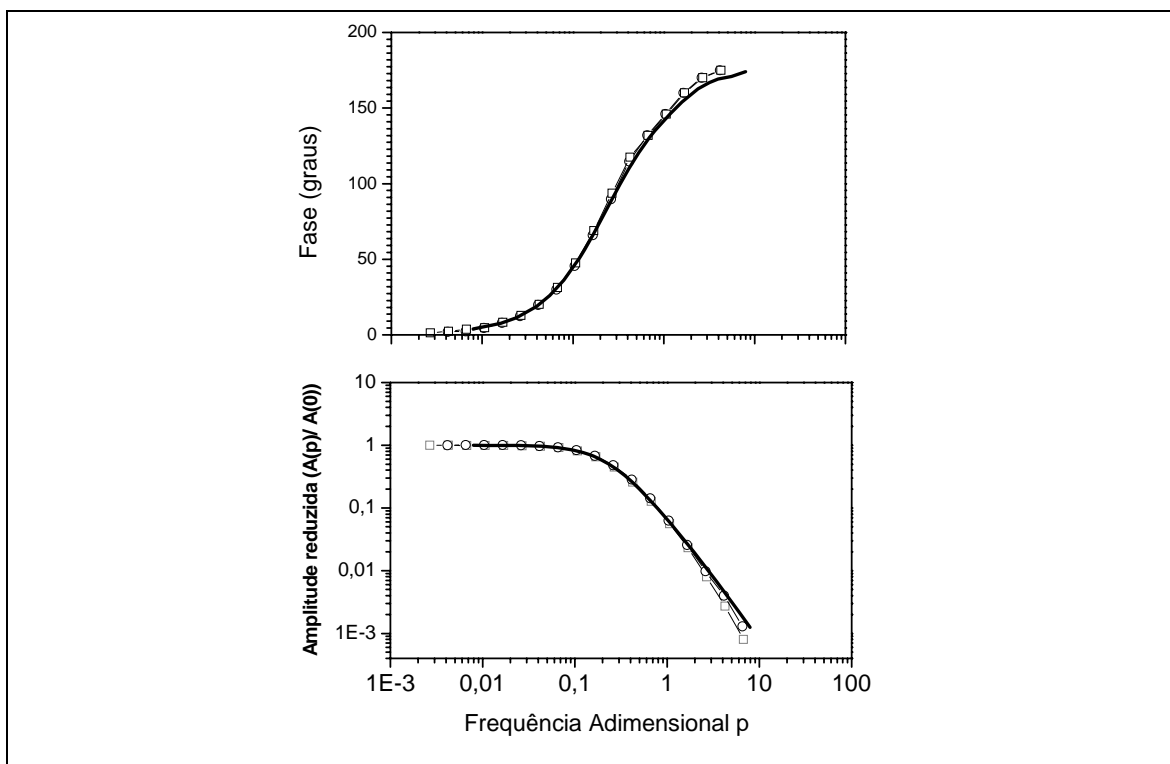


Figura 24 - Amplitude reduzida *versus* frequência adimensional e ângulo de fase *versus* frequência adimensional obtida para superfície de ouro livre juntamente com a sua curva teórica simulada ($Sc=2000$) (linha contínua). As curvas foram obtidas nas rotações de 144 (o) e 225 (□) rpm. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Conforme se verifica na **Figura 24**, os resultados obtidos nas duas velocidades de rotação são inteiramente superponíveis. Além disso, o gráfico da diferença de fase *versus* a frequência adimensional p mostra um limite de 180° para elevados valores de p . Estes resultados indicam de maneira qualitativa que a superfície do eletrodo está uniformemente acessível [61, 65]. Essa indicação qualitativa é confirmada quantitativamente observando-se a curva contínua na **Figura 24** que corresponde à simulação que foi feita admitindo-se a superfície do eletrodo como uniformemente acessível e o número de Schmidt (Sc) da solução como sendo 2000 [61].

Na **Figura 25** estão apresentados os resultados de impedância eletro-hidrodinâmica obtidos a 37°C para o eletrodo não-modificado nas velocidades de rotação de 180, 300 e 400 rpm, obtidos utilizando o mesmo eletrólito na qual foram obtidas as curvas de Levich.

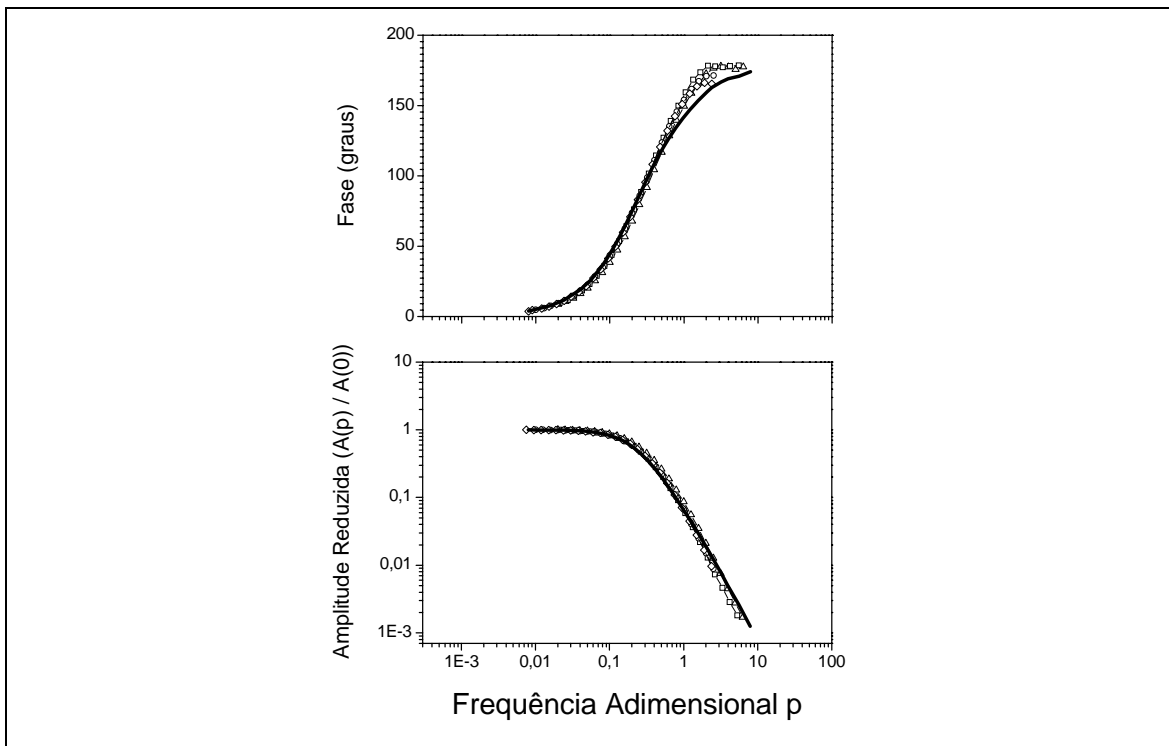


Figura 25 - Amplitude reduzida versus frequência adimensional e ângulo de fase versus frequência adimensional obtida para superfície de ouro livre juntamente com a sua curva teórica simulada ($Sc=2000$) (linha contínua). As curvas foram obtidas nas rotações de 120 (Δ), 180 (\square), 300 (\circ) e 400 (\diamond) rpm. Os ensaios foram realizados a temperatura de 37°C.

A **Figura 25** apresenta bastante semelhante à **Figura 24**. Os resultados experimentais são inteiramente superponíveis para todas as velocidades de rotação que foram usadas e o gráfico da diferença de fase versus p mostra um limite de 180° para elevados valores de p . Conseqüentemente, tem-se a indicação de que a superfície do eletrodo está uniformemente acessível a 37°C. Entretanto, a simulação nesta temperatura, que é vista na curva contínua e que foi feita admitindo-se as mesmas condições que na **Figura 21**, ou seja, que a superfície do eletrodo está uniformemente acessível e que o número de Schmidt (Sc) da solução é 2000, não reproduz os resultados experimentais tão bem como na temperatura ambiente para elevados valores de p . Este resultado pode ser explicado levando-se em conta o aumento do processo de transferência de carga com a temperatura.

Nas **Figuras 26** e **27**, vê-se os resultados de impedância eletro-hidrodinâmica obtidos para um eletrodo de ouro modificado em solução (alcoólica) saturada de 1,4 dt com um tempo de imersão de 72 horas utilizando o mesmo eletrólito, na qual foram obtidas as curvas de Levich nas temperaturas ambiente e 37°C, respectivamente.

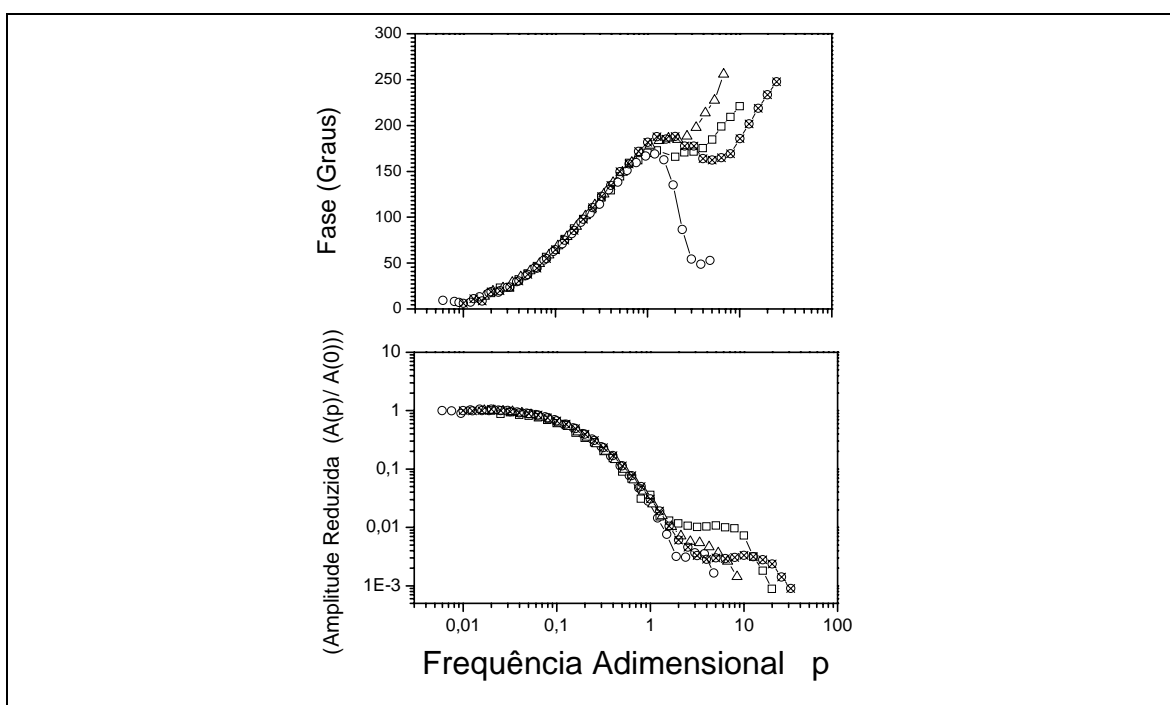


Figura 26 - Amplitude reduzida *versus* frequência adimensional e ângulo de fase *versus* frequência adimensional obtida para superfície de ouro modificada em solução etanólica saturada com 1,4-dt com 72 horas de imersão. As curvas foram obtidas nas rotações de 60 (⊕), 120 (□), 225 (Δ) e 400 (◊) rpm. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

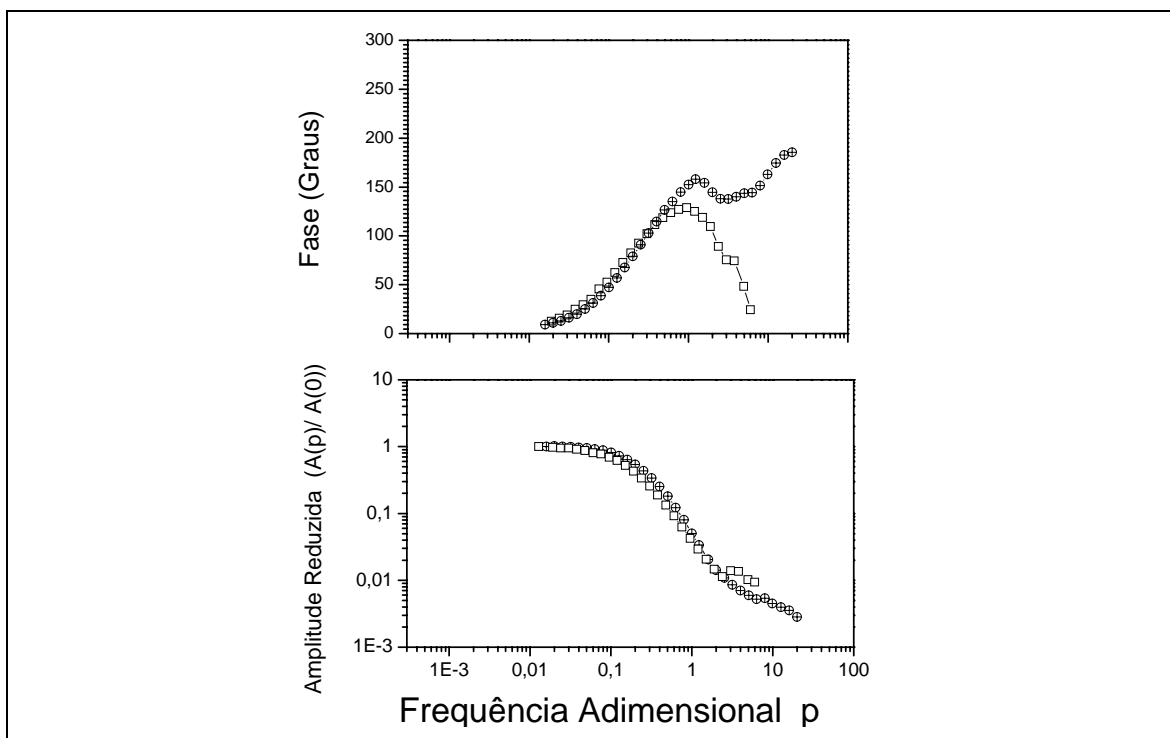


Figura 27 - Amplitude reduzida *versus* frequência adimensional e ângulo de fase *versus* frequência adimensional obtida para superfície de ouro modificada em solução etanólica saturada com 1,4-dt com 72 horas de imersão. As curvas foram obtidas nas rotações de 60 (⊕) e 400 (□) rpm. Os ensaios foram realizados a temperatura de 37°C.

Pode ser observado nas **Figuras 26** e **27** que os resultados de impedância eletrohidrodinâmica são inteiramente superponíveis em frequências adimensionais mais baixas para todas as velocidades de rotação independente da temperatura na qual foi realizado o ensaio, do mesmo modo que os resultados obtidos para o eletrodo não-modificado. Entretanto, não se observa na **Figuras 26** e **27** o limite da diferença de fase de 180°. Após mostrar uma tendência em torno de $p = 1$, o valor limite da diferença de fase volta a crescer. No gráfico da amplitude reduzida *versus* p observam-se claramente duas constantes de tempo. Esses resultados indicam que a superfície do eletrodo está parcialmente bloqueada [68]. Esse resultado pode ser explicado de modo que para as diferentes velocidades de rotação do eletrodo, os diagramas de impedância eletrohidrodinâmica apresentam sobreposição das curvas na região de baixas frequências, pois, nesta região, os sítios ativos se comportam como um único eletrodo ativo. Isto se deve ao fato de que, em

freqüências de perturbação pequena, permite-se que os perfis de concentração se propaguem até alcançar o seio da solução. Na região de mais altas freqüências, ocorre o aparecimento de uma outra constante de tempo, pois somente as reações que ocorrem nos sítios ativos são observadas, uma vez que os perfis de concentração relaxam antes de alcançar o seio da solução, modificando o processo difusional da espécie eletroativa.

3.2 ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES SUPERFÍCIAIS COM *pyS*

3.2.1 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

Na **Figura 28** estão apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de 0,1M de KCl com 8mM $K_3Fe(CN)_6$ obtidos com a velocidade de **varredura 50 mV/s^{-1} com um salto potenciostático de 150 mV (modulação do pulso diferencial)** para o eletrodo de ouro não modificado e dele modificado com os tempos de imersão de 1 e 10 minutos em solução etanólica 10 mM de *pyS* (solução modificadora) relativa a reação de eletrodo abaixo (**Equação 46**):

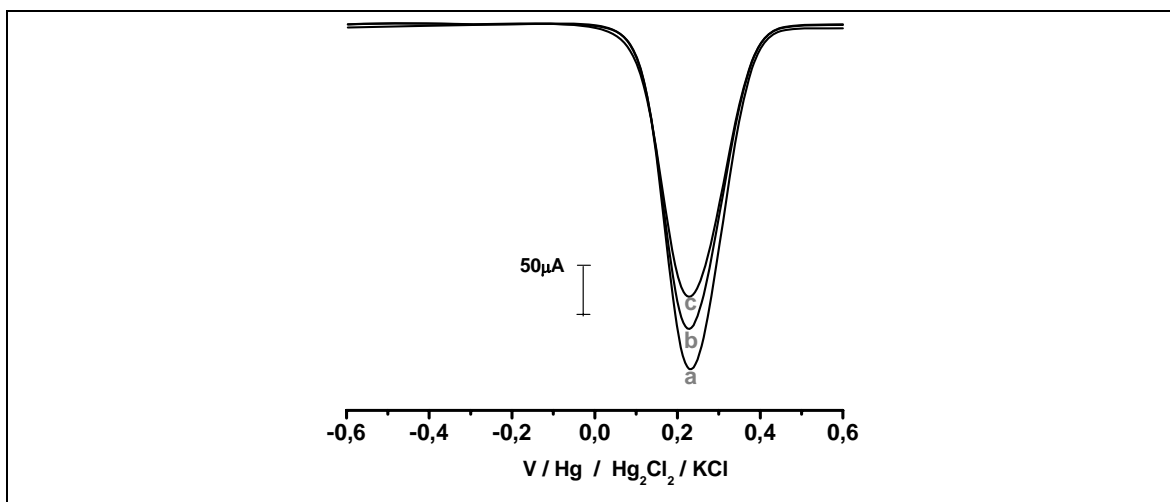


Figura 28 Voltamogramas obtidos para os eletrodos de Au não-modificado (a) e modificado (com os tempos de imersão de 1 min (c) e 10 min (b) em *pyS* 10 mM) na presença da solução KCl 0,1 M + $K_3Fe(CN)_6$ 8mM.

O recobrimento da superfície do eletrodo devido a adsorção da espécie pyS faz com que a corrente de pico diminua. Entretanto, com o aumento do tempo de imersão do eletrodo na solução modificadora, a corrente de pico volta a aumentar. Estes resultados sugerem que a camada superficial presente no eletrodo modificado faz com que ocorra um bloqueio parcial ao processo de transferência de carga correspondente a redução da espécie eletroativa $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ comparado com a superfície do eletrodo limpa. Por outro lado, com o aumento do tempo de imersão, a camada presente na superfície do eletrodo torna-se menos resistiva, como pode ser observado com o aumento da corrente de pico catódico (I_{pc}) (**Figura 28, curva c**), sugerindo uma perda do poder de recobrimento com o tempo de imersão do eletrodo na solução modificadora.

3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.

A **Figura 29** mostra a evolução dos espectros de impedância eletroquímica com o tempo de imersão para a superfície modificada com o ligante 4-mercaptopiridina (pyS) (solução etanólica 10 mM de pyS).

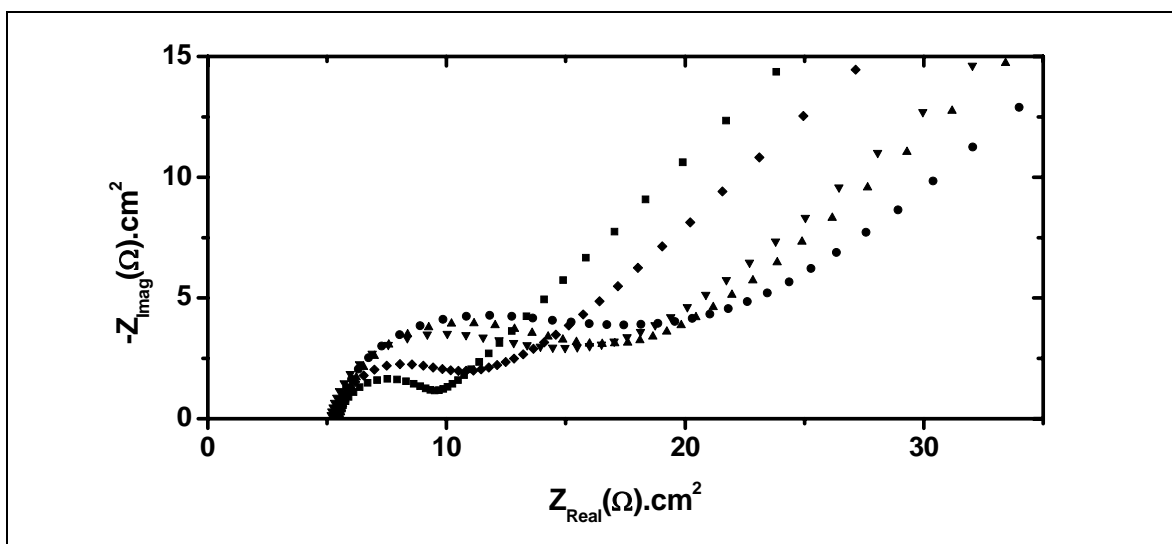


Figura 29 - Espectroscopia de impedância eletroquímica - Eletrólito (0,1 M KCl + 8mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ + 8mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) superfícies - (Au limpo (■), Au modificado com os tempos de: 1 minuto (●), 2 minutos (▲), 5 minutos (▼) e 10 minutos (◆).

Em todos os diagramas na **Figura 29** verifica-se claramente a presença de duas regiões. Uma região em altas frequências onde é observado um arco capacitivo e, outra região, em baixas frequências, onde se visualiza uma distribuição linear dos pontos experimentais em função da frequência.

Na **Figura 29** observa-se que o arco capacitivo em mais altas frequências é maior para os eletrodos modificados do que para o eletrodo não-modificado. Para os eletrodos modificados, o aumento do tempo de imersão na solução modificadora faz com que diminua o arco capacitivo em mais altas frequências. Com base nesses resultados e admitindo que o arco capacitivo presente em mais altas frequências nos diagramas está associado aos processos redox de transferência de carga das espécies eletroativas ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) que ocorrem na interface eletrodo/solução e que a distribuição linear dos pontos em baixas frequências caracteriza um processo difusional das espécies eletroativas em solução até a superfície eletródica. Nestas circunstâncias, considerando-se que a extrapolação do arco capacitivo até o eixo real desses diagramas fornece o valor de R_t , desta maneira, esses diagramas experimentais foram simulados e obtidos os valores de capacitância (C), correspondente ao arco capacitivo na região de altas frequências, e de resistência de transferência de carga (R_t). A taxa de recobrimento foi calculada segunda a **Equação 37**, assim como, os valores das constantes de velocidade de transferência de elétrons (k_{app}) foram calculados a partir da **Equação 38** Esses valores estão resumidos na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Correlação dos valores de resistência a transferência de carga (R_t), capacitância (C), taxa de recobrimento (θ) e a constante de velocidade de transferência de elétrons em função com o tempo de imersão do eletrodo (Au) na solução modificadora de pyS.

Tempo de Imersão / min	C / μF	R_t / $\Omega \text{ cm}^2$	θ	$k_{\text{app}} / 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$
0	23,34	4,55	-	74,22
1	8,87	11,45	0,60	30,14
2	9,08	10,25	0,56	33,67
5	9,31	8,77	0,48	39,35
10	11,88	5,43	0,16	63,55

Comparando-se os valores obtidos para os eletrodos modificados e não modificados verifica-se que, para os eletrodos modificados, as capacitâncias são sempre menores associadas às resistências de transferência de carga sempre maiores do que para o eletrodo não-modificado. Admitindo-se que a capacitância no caso do eletrodo não-modificado é a capacitância da dupla camada elétrica, pode-se considerar que no caso dos eletrodos modificados a capacitância é do filme de pyS que recobre a superfície do eletrodo de ouro. Nestas circunstâncias, o aumento da capacitância dos eletrodos modificados com o tempo de imersão na solução modificadora juntamente com a diminuição dos valores de R_t sugere a perda do poder de cobertura da superfície do ouro com a espécie pyS. Esse resultado indica que o camada que recobre a superfície do eletrodo de ouro torna-se mais porosa à medida que o tempo de imersão aumenta, o que faz com que a corrente aumente de acordo com os resultados vistos na **Figura 28**.

Esta interpretação é reforçada, se observarmos o ângulo que a distribuição linear dos pontos experimentais faz com o eixo horizontal na **Figura 29**. Para o eletrodo não-modificado vemos um ângulo próximo de 45° o que caracteriza uma impedância de Warburg [82] podendo ser representada pela **Equação 39**.

Quando o eletrodo está modificado, a distribuição linear dos pontos experimentais não faz 45° com o eixo horizontal apresentando ângulos diferentes de 45° (**Figura 29**) caracterizando que o processo difusional da espécie eletroativa sobre a superfície modificada é do tipo anômala [83]. Neste caso específico, a difusão da espécie eletroativa ocorre na camada formada e a equação da impedância de Warburg (**Equação 39**) será substituída pela **Equação 40** [83]. À medida que o tempo de imersão aumenta, a camada que recobre a superfície do eletrodo de ouro tornar-se mais exposta a espécie eletroativa implicando no aumento do processo de difusional que ocorre na solução contida nos sítios ativos em relação ao processo de difusão em fase sólida (através da camada) Conseqüentemente, o parâmetro β , na **Equação 40** tende para 1 com o aumento do tempo de imersão do eletrodo na solução modificadora. Neste caso específico, observar-se que o ângulo que a distribuição linear dos pontos experimentais faz com o eixo horizontal se aproxima de 45° com o aumento do tempo de modificação (**Figura 29**).

Os resultados até agora apresentados estão todos relacionados com processos faradaicos correspondente a reação redox das espécies eletroativas $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sobre a superfície eletródica como já foi mencionado anteriormente. Para reforçar os resultados anteriores, contudo, foram obtidos também diagramas de impedância em sistemas onde, teoricamente, não ocorrem processos faradaicos, ou seja, na ausência de espécies eletroativas.

Na **Figura 30** estão apresentados os diagramas de impedância referentes aos eletrodos de ouro não modificado (Au), e deste, modificado com um tempo de imersão em solução 10 mM da espécie pyS tendo seus ensaios realizados em solução de KH_2PO_4 0,1M pH = 7,0 na ausência de espécies eletroativas em solução. Esse eletrólito foi selecionado devido os inúmeros trabalhos apresentados na literatura que utilizam esse sistema para estudar processos de transferência de carga de macromolécula do tipo citocromo c [74, 100].

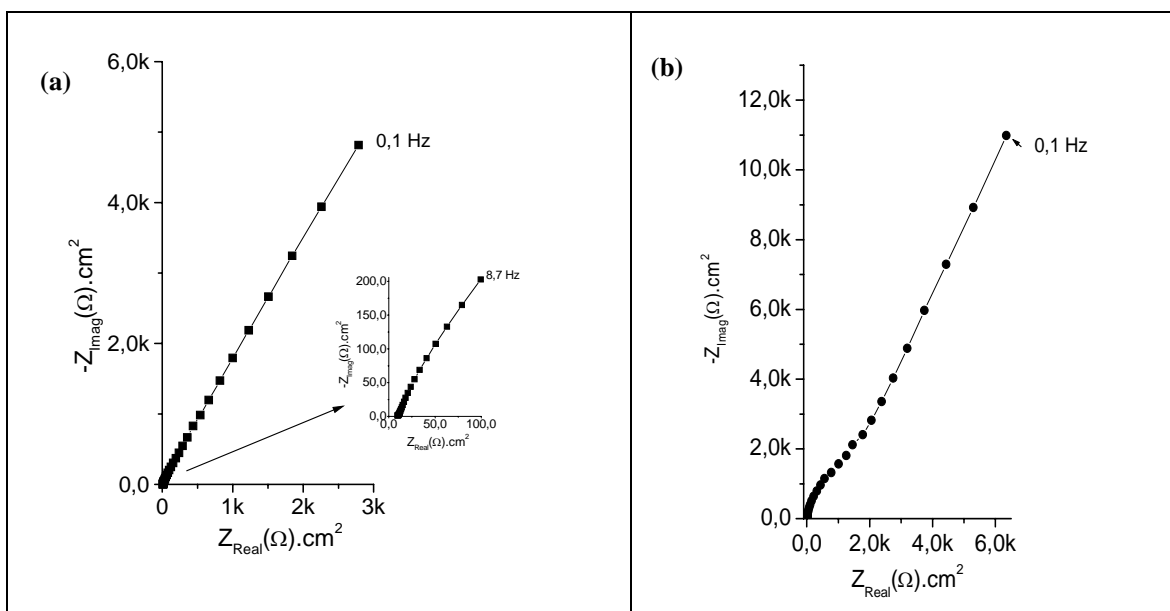


Figura 30 - Espectroscopia de impedância eletroquímica - Eletrólito (KH_2PO_4 0,1M pH = 7,0) superfícies - (a) ouro não modificado (■), (b) ouro modificado em solução 10 mM de pyS com o tempo de imersão de 1 minuto (●). A inserção corresponde a curva de impedância para o ouro não modificado para a região de mais alta frequência (10 KHz até 8,7 Hz).

Na **Figura 30-curva (a)** está resumido o diagrama de impedância referente ao comportamento eletroquímico da superfície de ouro não modificada no eletrólito específico. Juntamente com esse diagrama está apresentada uma inserção correspondente a esse mesmo diagrama para a região de mais alta frequência. Para esse caso, em especial, é verificado um único processo que, possivelmente, está associado a capacitância da dupla camada elétrica da superfície de ouro na solução de tampão de fosfato. É observado valores elevados de impedância com o decréscimo da frequência. Esse aumento é mais acentuado na componente imaginária do diagrama de impedância, ou seja, os valores da impedância se apresentam mais capacitivos. Esse resultado pode estar associado à adsorção específica que o íon fosfato experimenta sobre a superfície de ouro.

Para a superfície de ouro modificada com a molécula de pyS (**Figura 30-curva (b)**) observa-se a presença de um arco capacitivo na região de mais altas frequências bem evidenciado referente ao recobrimento da superfície de ouro com esta espécie. Na região de mais baixas frequências verifica-se também um aumento linear dos valores de impedância induzida provavelmente pela adsorção do íon fosfato sobre a camada formada de pyS.

A polarização ideal de eletrodo caracteriza-se pela impossibilidade da transferência de carga através da interface eletrodo – solução [24], existindo apenas o carregamento da dupla camada elétrica. Nesta situação, para uma frequência angular (ω) tendendo a zero, induz em valores de corrente também tendendo a zero, uma vez, que a impedância do capacitor (capacitância da dupla camada elétrica) tenderia para valores infinitos (comportamento típico de um capacitor puro). A sua interface (eletrodo de trabalho / solução eletrolítica) pode ser representada através do circuito equivalente da **Figura 31**. O seu diagrama de impedância teórico pode ser observado na **Figura 32**.

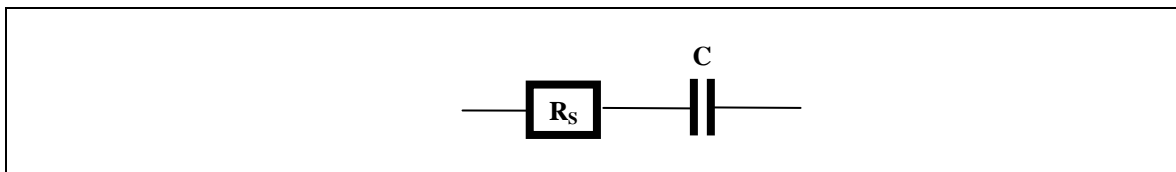


Figura 31 – Circuito elétrico equivalente teórico correspondente a uma interface (eletrodo / solução eletrolítica) idealmente polarizada.

Onde R_s é a resistência do eletrólito em série com a capacitância da interface eletrodo / solução eletrolítica) (C).

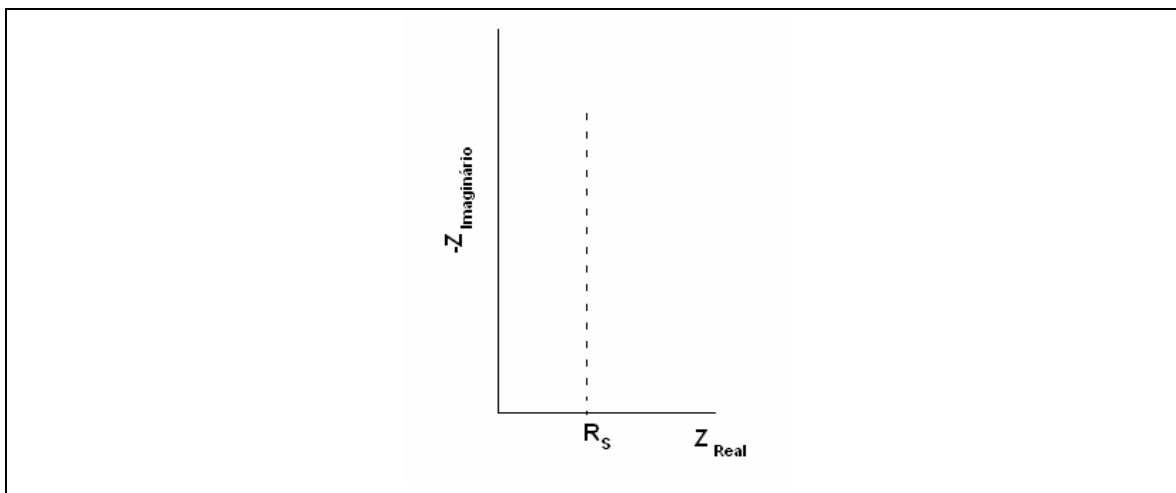


Figura 32 – Representação do diagrama de impedância teórico para uma superfície idealmente polarizada.

O comportamento eletroquímico teórico apresentado na **Figura 32** dificilmente poderia interpretar a interface eletrodo-solução referente aos resultados experimentais apresentados na **Figura 30**-curva (a).

Contudo, experimentalmente, o comportamento da interface eletrodo – solução só apresentará características de um capacitor puro quando é obtido em sistemas eletroquímicos onde a interface estudada é constituída de mercúrio líquido / solução eletrolítica. Para a maioria dos casos onde a interface correspondente é constituída de um eletrodo sólido / solução eletrolítica ocorre um afastamento desse comportamento e há o aparecimento de uma constante de elemento fase (CPE) com propriedades não totalmente capacitivas no lugar da capacitância da dupla camada elétrica. A origem da CPE, assim como, as suas propriedades têm sido bastante discutidas em diversos trabalhos [99].

Contudo, em uma situação real, sempre existirá corrente faradaica, pois o sistema sempre estará sujeito a reações de transferência de carga induzidas pela presença de contaminantes, por mais puro que seja os reagentes utilizados. Na analogia de uma superfície idealmente polarizada também se considera que não há adsorção iônica sobre a

sua superfície Também existem efeitos termodinâmicos correlacionados com a energia dissipada pela interface eletrodo-solução.

A discussão apresentada acima pode facilmente justificar o comportamento eletroquímico das interfaces eletrodo-solução para as superfícies de ouro não modificado, e modificado com pyS na presença do eletrólito de tampão de fosfato, embora estes eletrodos estejam idealmente polarizado.

Visualizando apenas a região de mais altas frequências onde se encontra o arco capacitivo referente ao recobrimento, na **Figura 33** estão apresentados os diagramas de impedância obtidos para os eletrodos de ouro não modificado, e dele modificado com os tempos de 1, 5, 10 e 40 minutos de imersão em solução 10 mM da espécie pyS obtidos nas mesmas condições da **Figura 30**.

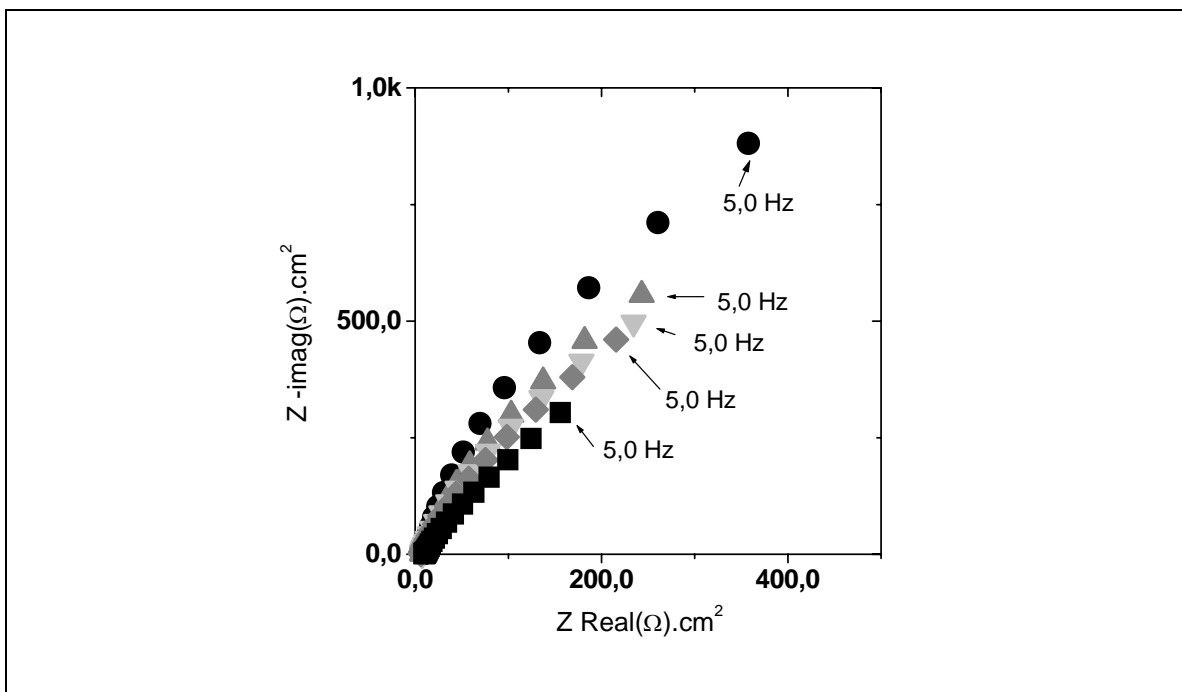


Figura 33 - Espectroscopia de impedância eletroquímica - Eletrólito (KH_2PO_4 0,1M pH = 7,0) superfícies - Au não modificado (■), Au modificado em solução 10 mM de pyS com os tempos de imersão de: 1 (●), 5 (▲), 10 (▼) e 40 minutos (◆).

Observou-se uma significativa redução nos valores de impedância, com o aumento do tempo de imersão do eletrodo. Esse resultado sugere, qualitativamente, uma redução no poder de cobertura da espécie modificadora sobre a superfície de ouro aumentando, assim a exposição da superfície modificada ao eletrólito em estudo.

✓ MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA INTERFACIAL

Na **Figura 34** estão apresentados os resultados de capacitância interfacial *versus* potencial aplicado obtido em solução de KCl 0,1M para superfície não modificada e da superfície modificada com solução alcoólica saturada com a espécie pyS para diferentes tempos de imersão (1 minuto, 10 minutos, 1 hora e 24 horas). Para este caso, em específico, foi utilizada uma solução modificadora saturada com a espécie pyS objetivando verificar a dependência dos valores de PCZ com a camada adsorvida [85, 101].

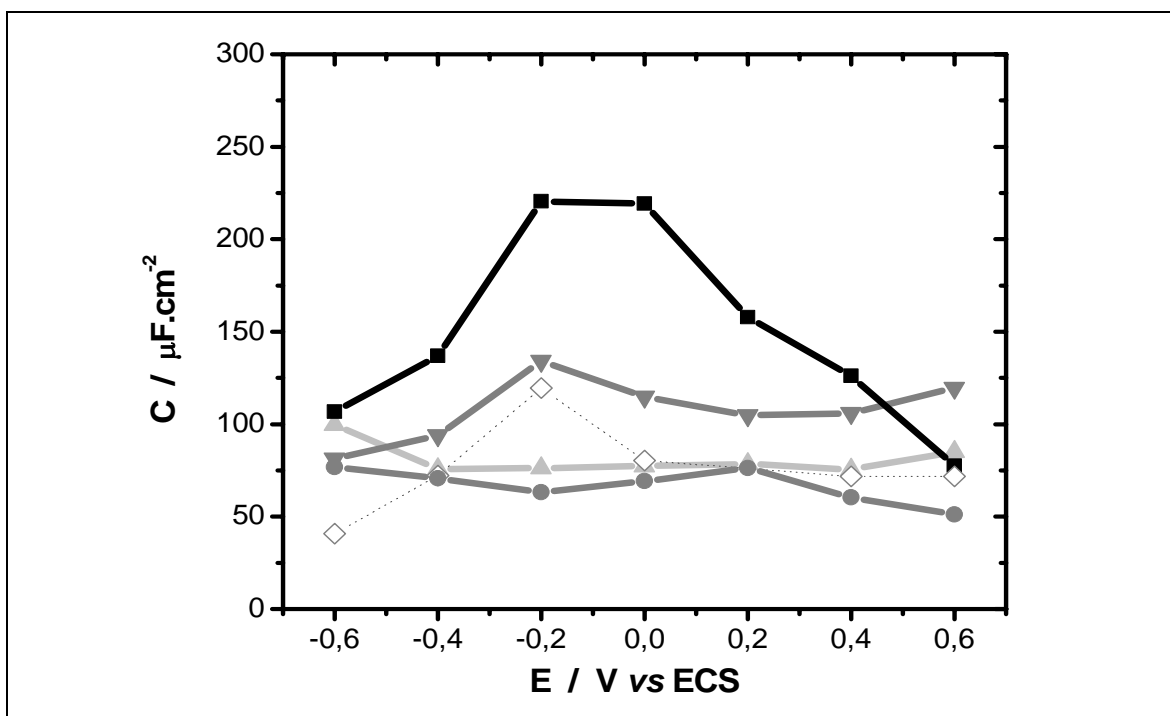


Figura 34 - Medidas de capacitância interfacial obtida a 1000 Hz para a superfície de ouro modificada com pyS. Au polido (■), Au modificado com os tempos: 1 minuto (●), 10 minutos (▲), 1 hora (▼) e 24 horas (◇).

Para a superfície não modificada, pode ser observado que o resultado obtido está em concordância com a literatura, pois, em torno do seu potencial de carga zero compreendido entre -0,2 e 0,0 V, a capacitância aumenta consideravelmente que se deve, principalmente, a rugosidade superficial do ouro [43], podendo também ser devido à adsorção específica de ânions [44, 45].

Foi observado que a superfície de ouro modificada com o ligante pyS após imersão de 1 e 10 minutos não apresentou máximo de capacitância na faixa de potencial em estudo (-0,6 até 0,6 V). Esse resultado sugere que a monocamada formada apresenta um alto nível de ordenamento estrutural para um tempo curto de modificação. Com o tempo de imersão de 1 hora, observa-se um aumento significativo nos valores de capacitância em toda a faixa de potencial em estudo apresentando seu valor mais elevado por volta do potencial -0,2 V. Esse aumento dos valores de capacitância sugere uma redução no nível de ordenamento da monocamada formada com o aumento do tempo de imersão (**Figura 34**).

Para tempos relativamente longos de imersão (24 horas), observa-se novamente uma queda dos valores de capacitância em relação ao tempo de 1 hora. O sistema, porém, continua apresentando seu valor máximo de capacitância por volta do potencial -0,2 V. Esse resultado indica um aumento da taxa de recobrimento para um tempo longo de imersão.

LAMP *et al.* [75], analisando a estabilidade de monocamadas formada a partir da modificação química de superfícies de ouro Au(111) com pyS, utilizaram a técnica de voltametria de varredura linear para estudar a desorção redutiva em função do tempo de imersão do eletrodo de ouro em solução etanólica 1,0 mM de pyS. Os autores observaram que, para um minuto de imersão, a curva exibiu um pico dominante em -0,55 V apresentando um consumo de carga na ordem de $50 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. No entanto, aumentando o tempo de imersão, verificou-se uma considerável diminuição deste pico e o início do aparecimento de um novo pico no potencial -0,90 V, com um consumo de carga de aproximadamente $180 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esse processo foi atribuído à desorção de uma monocamada formada por espécie atômica ou oligomérica de enxofre, resultante da oxidação da ligação C-S. Esses autores também obtiveram superfície de ouro modificada com Na_2S com um tempo de imersão de trinta minutos e utilizando a técnica de desorção resultou em uma curva apresentando um pico de oxidação no potencial de -0,90 V com um

consumo de carga de aproximadamente $150 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esse resultado foi associado à oxidação da ligação C-S e uma consequente quebra desta ligação resultando na formação de uma camada de enxofre atômico ou oligomérico.

Levando-se conta os esses estudos realizados por LAMP, conclui-se que, para um tempo curto de imersão (1 hora), ocorre à oxidação da ligação C-S acompanhada da liberação do anel piridínico do ligante pyS aumentando a área ativa sobre a superfície de ouro modificada e, por conseguinte, aumentando os valores de capacitância interfacial. Por outro lado, para tempos relativamente longos de imersão (24 horas), esses valores de capacitância voltam a crescer sugerindo que este resultado está relacionado com o efeito da adsorção competitiva das moléculas de pyS que se encontra em solução. Assim, à medida que se tem a oxidação da ligação C-S das espécies adsorvidas, propõe-se à adsorção da molécula de pyS existente na solução modificadora. Aumentando-se o tempo de imersão, esse processo competitivo é eliminado, uma vez que a superfície encontra-se saturada com espécie atômicas ou oligoméricas de enxofre.

Estudos com a superfície modificada somente com enxofre, utilizando a solução modificadora de Na_2S saturada, foram realizados para efeito comparativo.

Na **Figura 35** estão apresentados os resultados de capacitância interfacial obtido na frequência de 1000 Hz *versus* potencial aplicado (-0,6 até 0,6 V) obtidos em solução de KCl 0,1M para superfície não modificada e para a superfície modificada com solução saturada de Na_2S para diferentes tempos de imersão (10 minutos, 1 hora e 24 horas).

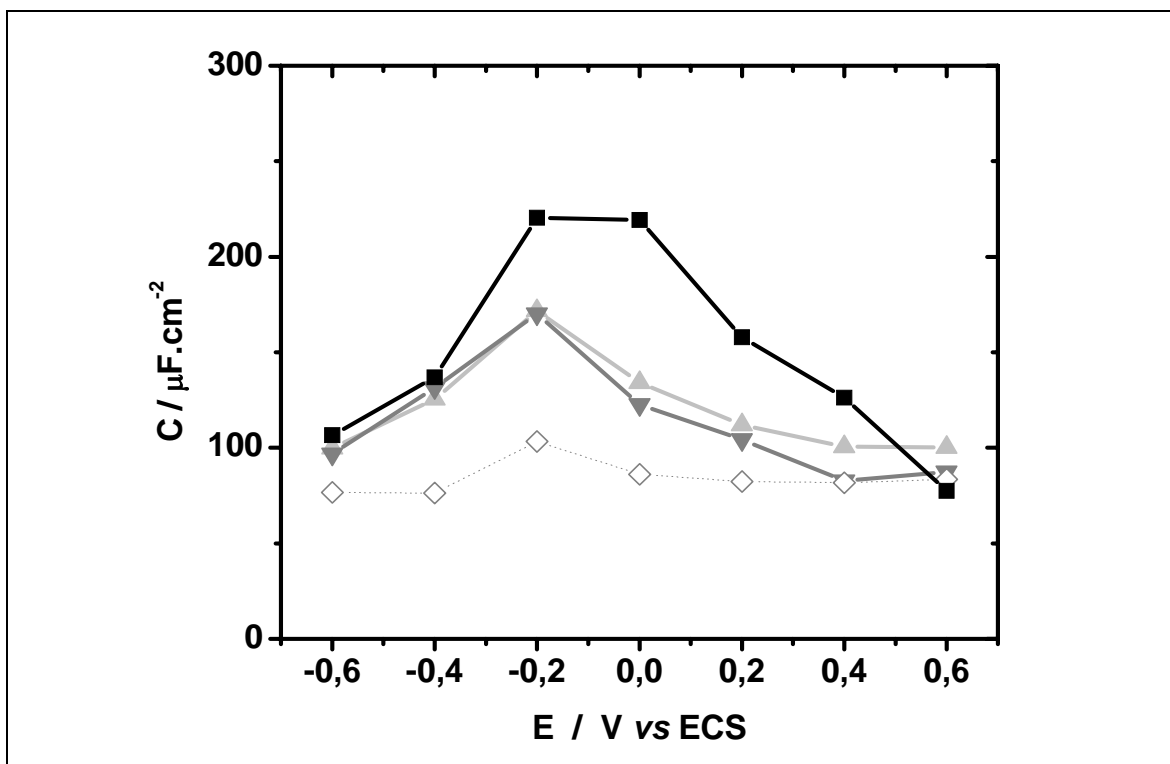


Figura 35 - Medidas de capacitância interfacial obtida a 1000 Hz para a superfície de ouro modificada com Na₂S. Au polido (■), Au modificado com os tempos: 10 minutos (▲), 1 hora (▼) e 24 horas (◇).

Verificou-se uma diminuição dos valores de capacitância interfacial com o aumento do tempo de imersão em solução de Na₂S. O valor máximo de capacitância foi observado em torno do potencial -0,2V (**Figura 35**).

Segundo a literatura [84], existe uma tendência ao aumento dos valores capacitivos interfaciais quando o sistema sofre polarização próxima do seu potencial de carga zero (PCZ). E sabido também que o potencial de carga zero depende de características eletroquímicas da camada mais externa. A fim de correlacionar os resultados apresentados na **Figura 34** e **35**, na **Tabela 4** estão dispostos os valores de potencial aproximado de PCZ para as superfícies modificadas com as espécies pyS e Na₂S.

Tabela 4 - Correlação dos valores de potencial de carga zero (PCZ) em função dos tempos de imersão do eletrodo (Au) nas soluções modificadora de pyS e Na₂S.

Modificador	Tempo de Imersão / min	PCZ (Volts)
pyS	1	-
	10	-
	60	-0,2
	1440	-0,2
Na ₂ S	10	-0,2
	60	-0,2
	1440	-0,2

Na **Tabela 4** verificaram-se valores constantes de PCZ para as superfícies modificadas com enxofre (Na₂S) para todos os tempos de imersão. Porém, as superfícies modificadas com a espécie pyS apresentaram ausência de valor máximo de capacitância para um tempo curto de modificação (1 e 10 min) e, desenvolveu, após esse tempo, um valor de PCZ em torno do potencial $-0,2$ V para tempos posteriores de modificação. Esse resultado pode está relacionado com conversão estrutural da camada formada com o ligante pyS formando enxofre oligomérico concordando com os resultados apresentados na literatura [75]. Na **Figura 36** encontra-se a representação esquemática da conversão estrutural da camada de pyS.

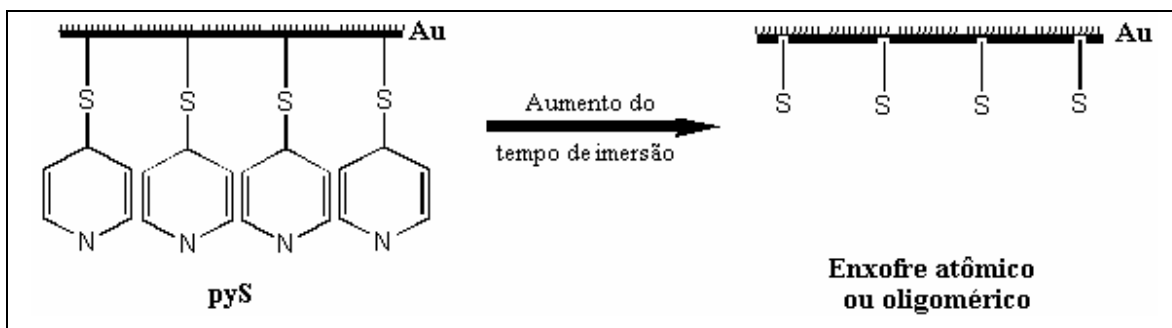


Figura 36 - Representação esquemática do processo de conversão estrutural da monocamada de pyS.

3.3 MORFOLOGIA DAS SUPERFÍCIES MODIFICADAS

Superfícies sólidas em contato com uma fase líquida ou gasosa ou mesmo, de outro composto de fase sólida, porém, de composição diversificada apresentam grandes diferenças, principalmente, com relação as suas propriedades físicas. A caracterização dessas propriedades freqüentemente é de relevada importância em muitos campos da ciência, principalmente nas atividades que envolvem tecnologia de filmes finos, corrosão e adesão. As técnicas de microscopia de força atômica (MFA) e microscopia de superfície por tunelamento (MST) vêm sendo extensivamente aplicadas na avaliação do grau de empacotamento de diversos tipos de monocamadas [39, 102, 103].

Para uma melhor avaliação, estas técnicas exigem a utilização de substratos orientados (monocristais), uma vez que, a rugosidade do material pode acarretar em distorções nas imagens. Neste estudo, dentre as várias opções existentes, optou-se por utilizar ouro Au(111) como substrato para a caracterização das superfícies modificadas. No entanto, também foram realizados estudos topológicos em superfície de ouro policristalino modificado, uma vez que, todos os ensaios eletroquímicos realizados neste trabalho foram obtidos com este sistema.

Primeiramente, serão apresentados os resultados referentes as modificações com a espécie 1,4-dt e, posteriormente, serão apresentados os resultados obtidos referente as superfícies modificadas com a espécie pyS.

3.3.1 TOPOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES MODIFICADAS COM A ESPÉCIE 1,4-dt

3.3.1.1 SUPERFÍCIE POLICRISTALINA

Na **Figura 37** podem ser visualizadas imagens em três dimensões (3D) obtidas com microscópio de força atômica (MFA) da a superfície de ouro policristalina modificada com 1,4-dt em solução etanólica saturada com um tempo de imersão de 72 horas.

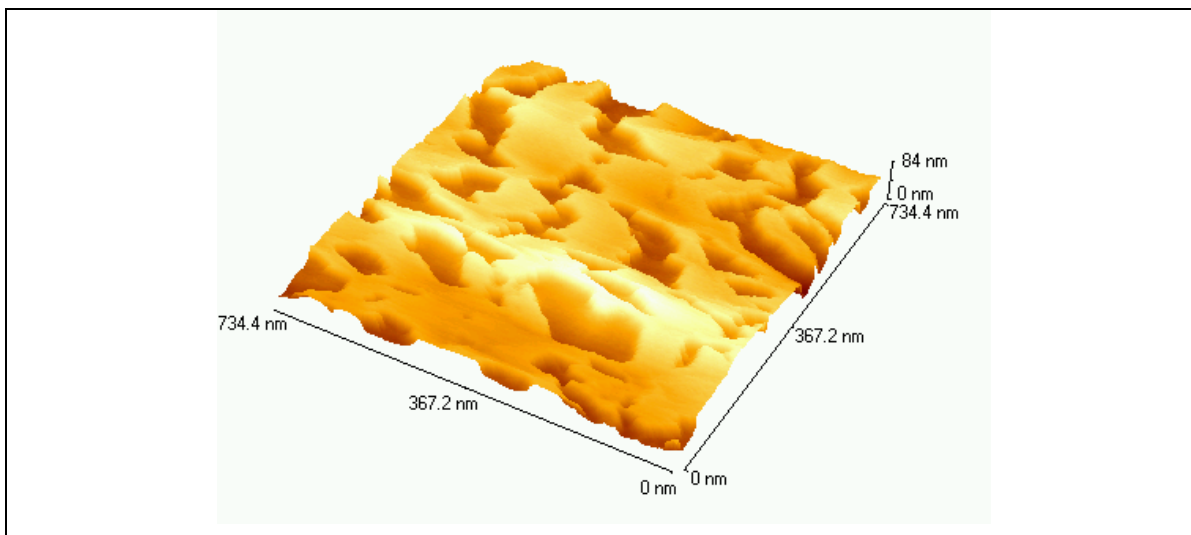


Figura 37 – Imagens de MFA ($735 \times 735 \text{ nm}^2$) com a superfície modificada com o tempo de 72 horas em solução saturada com 1,4 dt.

Observa-se na **Figura 37** que o eletrodo de ouro modificado com 1,4-dt sugere a existência de uma superfície recoberta por um filme em que o aparecimento de poros resulta em uma estrutura não contínua. Infelizmente, como já foi comentado anteriormente, esse resultado pode ser falho, uma vez que, a superfície de trabalho é constituída de ouro policristalino. Uma superfície policristalina pode apresentar uma quantidade enorme de defeitos estruturais dificultando, sensivelmente, a reprodução da mesma região para a superfície de ouro sem o modificador, diferentemente das superfícies monocristalinas onde a reprodução da imagem seria muito mais simples. Neste nosso caso específico, essas irregularidades nas imagens podem estar associadas aos defeitos estruturais sobre a superfície de ouro sem o modificador.

A fim de resolver esse problema, essa mesma superfície foi também analisada utilizando a técnica de MST. Na **Figura 38** está disposta a micrografia em 3D para a superfície de ouro modificado com 1,4-ditiano em solução etanólica saturada com um tempo de imersão de 72 horas.

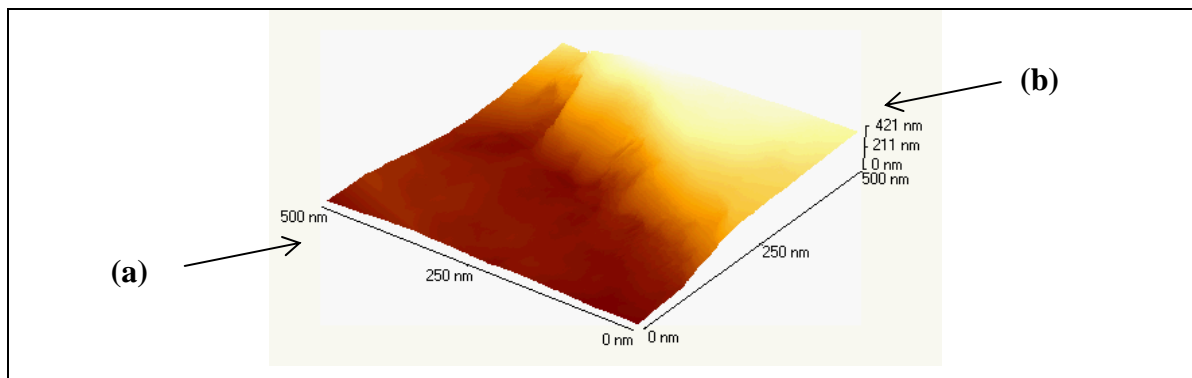


Figura 38 - Resultados de MST com a superfície modificada com o tempo de 72 horas em solução saturada com 1,4 ditiano.

Observa-se nesta figura (**Figura 38**) uma região de baixo (**a**) e alto relevo (**b**) apresentando uma estrutura não contínua estando coerente com o resultado obtido de AFM. No entanto, esse resultado também apresenta dúvidas pelos mesmos motivos já dispostos anteriormente.

Na **Figura 38**, visualizando as duas regiões ((**a**) e (**b**)), pode ser observado claramente que elas apresentam aspectos topográficos diferenciados, podendo este resultado está associado ao fato de existir regiões onde ocorreu a adsorção da molécula de 1,4-dt e regiões onde não ocorreu a adsorção. Para a confirmação deste resultado, foi realizada uma varredura de potencial nestas regiões ((**a**) e (**b**)). O procedimento consistiu em, após selecionar pequenas regiões sobre a área da amostra localizada nestas regiões, realizar uma varredura de potencial de -1,0 a 1,0 Volts medindo a corrente correspondente.

Na **Figura 39** estão apresentadas as curvas de corrente *versus* potencial aplicado. Curva (**b'**) corresponde à medida realizada no lado (**b**) e a curva (**a'**) corresponde à medida realizada do lado (**a**) da amostra. Observa-se nos gráficos apresentados nesta figura que a superfície de mais alto relevo (**b**) (curva **b'**) apresenta uma superfície bastante isolante, pois não foi observada a evolução da corrente com o potencial aplicado. Neste caso específico, esse resultado pode caracterizar a região na qual sofreu modificação. Por outro lado, a superfície na região de baixo relevo (**a**) (curva **a'**), observa-se um caráter condutor, uma vez que, se observou a evolução acentuada da corrente com a aplicação do potencial. Provavelmente, essas regiões correspondem aos defeitos existentes no filme formado.

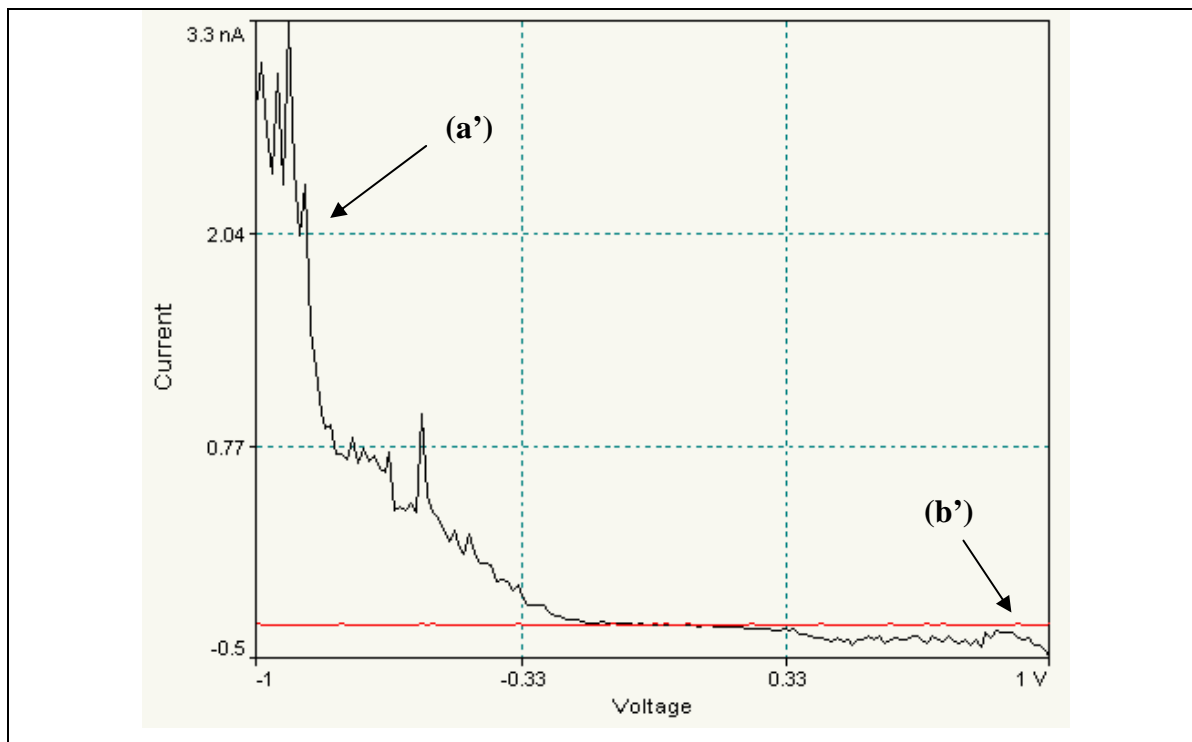


Figura 39 - Curva de varredura de potencial *versus* corrente realizada na superfície com relevo alto **(b)** (curva **b'**) e com relevo baixo **(a)** (curva **a'**).

3.3.1.2 SUPERFÍCIE MONOCRISTALINA

Na **Figura 40** pode ser visualizada a imagem tridimensional (3D) para a superfície Au(111) (substrato) utilizado como “branco” para a realização das modificações com o composto 1,4-dt.

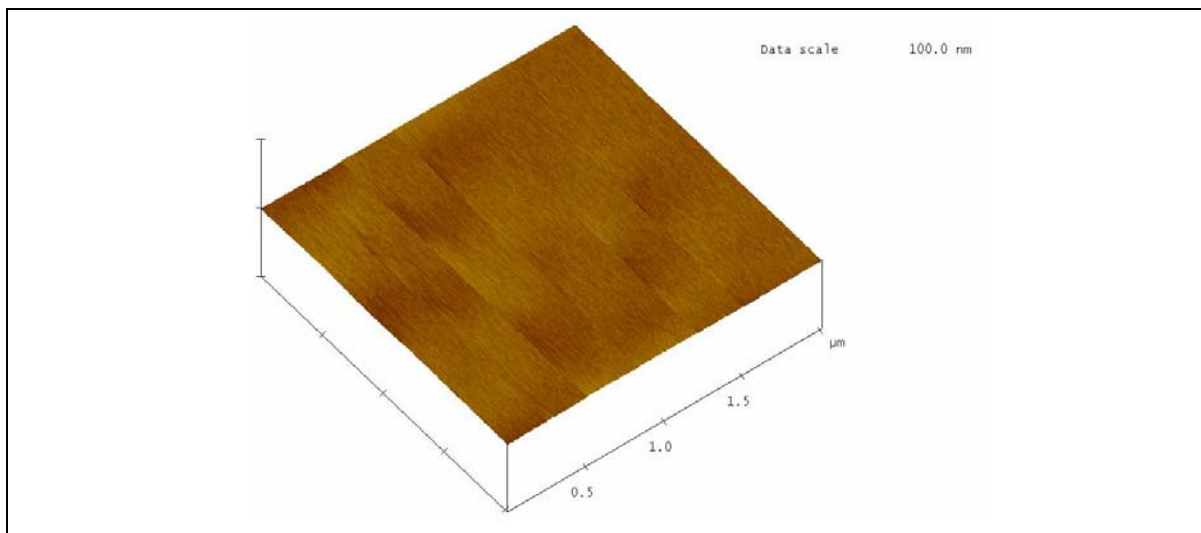


Figura 40 – Imagem MFA ($2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$) referente a superfície de ouro Au (111) livre de compostos adsorvidos.

Na **Figura 41** pode ser visualizada a imagem em 3D para a superfície Au(111) (substrato) modificada, com o tempo de imersão de 72 horas em solução alcoólica saturada com o composto 1,4 dt.

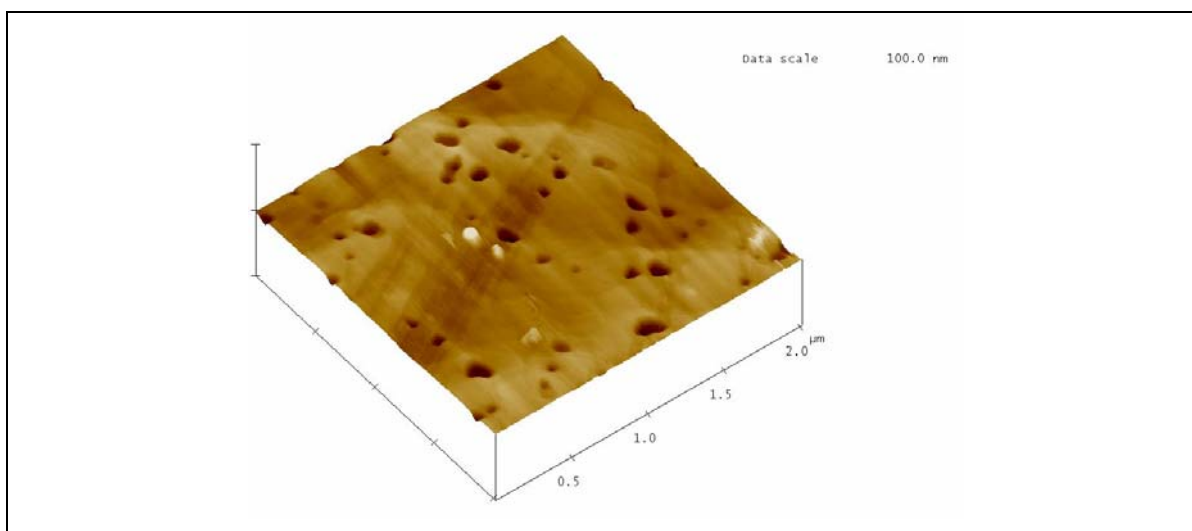


Figura 41 - Imagem MFA ($2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$) referente a superfície de ouro Au (111) modificada com o tempo de 72 horas em solução saturada com 1,4 ditiano

Para fins de comparação, as imagens tridimensionais contidas nas **Figuras 40 e 41** encontram-se na mesma escala de altura (100 nm). Os tons mais escuros caracterizam as regiões de baixo relevo enquanto que, os tons mais claros caracterizam as regiões de mais alto relevo.

A micrografia apresentada na **Figura 40** demonstra uma superfície topologicamente bastante uniforme. Esse resultado indica que a superfície Au(111) está livre de compostos adsorvidos.

Porém a micrografia contida na **Figura 41** demonstra uma superfície com uma topologia bastante irregular com regiões de relevo bastante variado como pode ser observado pelas ondulações sobre essa superfície e o aparecimento de pequenas regiões perfurantes (pontos escuros) sugerindo a existência de poros sobre a superfície da amostra.

Desta maneira, comparando as micrografias obtidas para a superfície livre de compostos adsorvidos (**Figura 40**) com as micrografias obtidas para a superfície modificada com a espécie 1,4-dt (**Figura 41**) pode ser observado que a superfície de ouro Au(111) modificada sugere a existência de um filme não contínuo devido ao aparecimento de poros reforçando os resultados obtidos para a superfície policristalina modificada.

Os resultados apresentados de micrografia são compatíveis com os de impedância eletro-hidrodinâmica e com todos os resultados eletroquímicos apresentados neste trabalho que mostraram a superfície do eletrodo modificado como estando parcialmente recoberto (parcialmente bloqueada) indicando a existência de defeitos.

3.3.2 TOPOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES MODIFICADAS COM A ESPÉCIE pyS

3.3.2.1 SUPERFÍCIE MONOCRISTALINA

Com o intuito de verificar a morfologia do filme resultante do processo de adsorção com a espécie pyS foram realizados ensaios morfológicos de Au(111) modificados com essa espécie.

A escala de altura adotada para a exibição dessas imagens foi de 11,60 nm.

Na **Figura 42** está disposta a imagem em três dimensões (3D) para a superfície Au(111) (substrato) utilizado como “branco” para a realização das modificações com a espécie pyS.

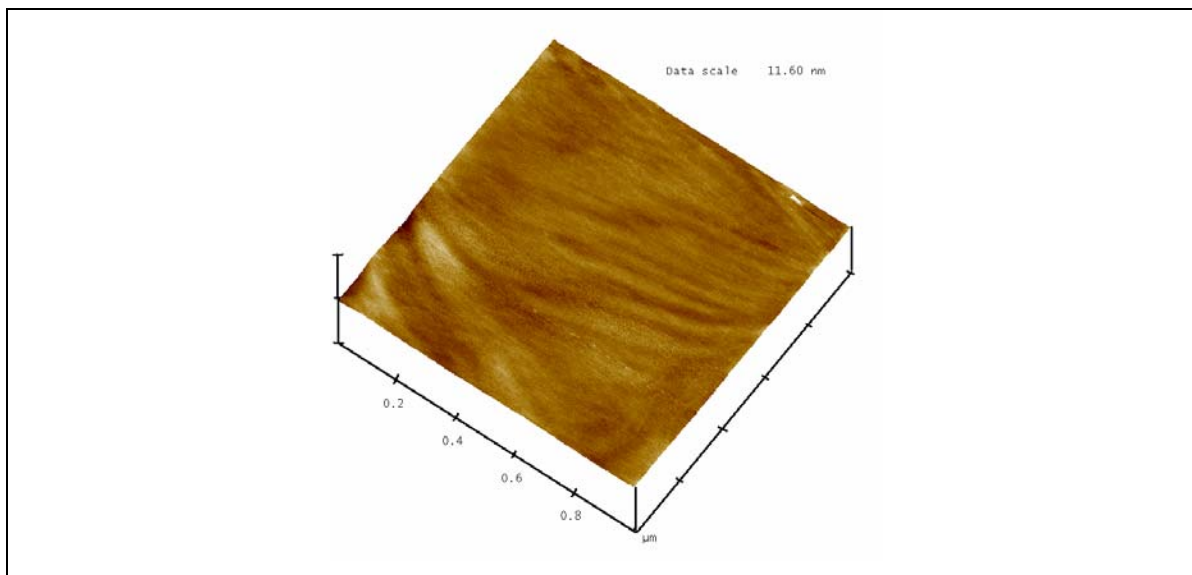


Figura 42 – Imagens MFA ($2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$) referente a superfície de ouro Au (111) livre de compostos adsorvidos utilizado como branco.

Esta imagem (**Figura 42**) apresenta aspectos topológicos típico de uma superfície livre de compostos adsorvidos como pode ser observado pelo seu alto nível de uniformidade.

Na **Figura 43** pode ser visualizada a imagem em três dimensões (3D) para a superfície de ouro Au(111) modificada com espécie pyS em solução etanólica de concentração de 10 mM com um tempo de modificação de 1 minuto obtida em MFA.

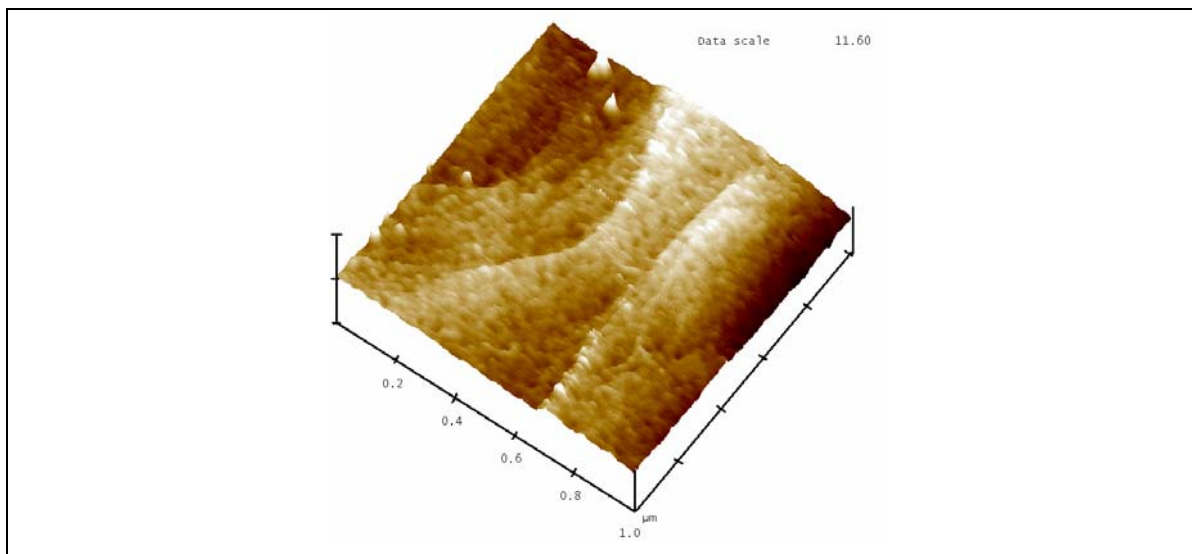


Figura 43 - Imagem MFA ($2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$) referente a superfície de ouro Au (111) modificada com o tempo de 1 minuto em solução 10 mM da espécie pyS.

Na **Figura 44** está disposta a imagem em três dimensões (3D) para a superfície de ouro Au(111) modificada com espécie pyS em solução etanólica de concentração de 10 mM com um tempo de modificação de 10 minutos obtida em MFA.

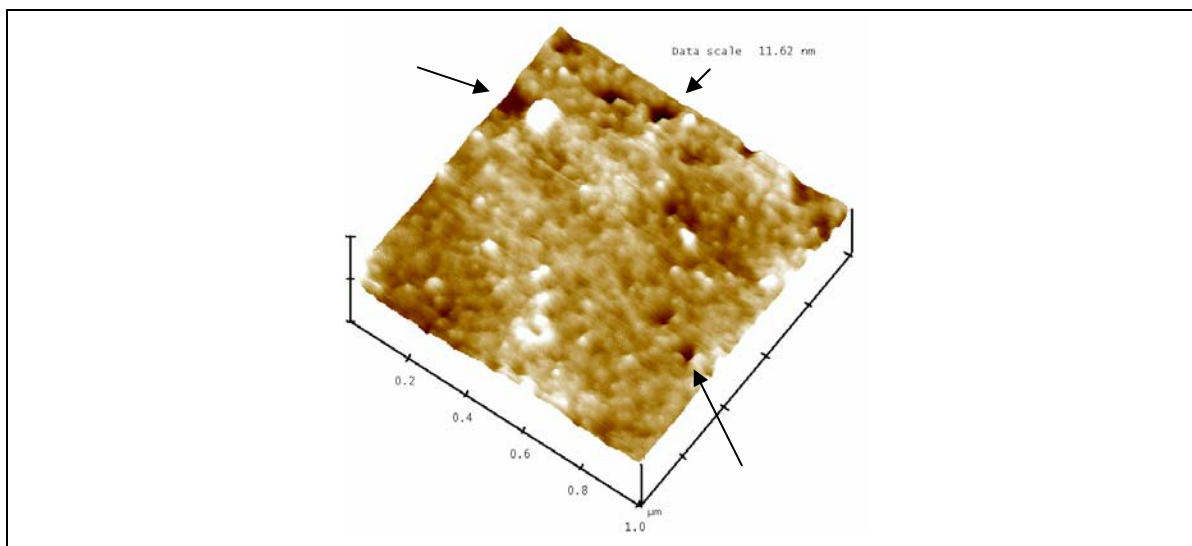


Figura 44 - Imagem MFA ($2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$) referente a superfície de ouro Au (111) modificada com o tempo de 10 minutos em solução 10 mM da espécie pyS.

Ao observarmos a micrografia da **Figura 42** referente a superfície de Au(111) livre de compostos adsorvidos e comparando com as micrografias obtidas para a superfície Au(111) modificadas com a espécie pyS com o tempo de 1 minuto (**Figura 43**) e 10 minutos (**Figura 44**), sugere a existência de um filme dessa espécie adsorvida devido ao aparecimento uma estrutura pouco definida caracterizando o seu processo de adsorção.

Porém, ao compararmos as superfícies modificadas com o tempo de 1 e 10 minutos, observa-se uma estrutura visualmente mais compacta para a superfície Au(111) modificada com o tempo de 1 minuto como pode ser visto pela maior uniformidade do filme formado, podendo esse resultado caracterizar um maior nível de ordenamento da camada formada para o tempo mais curto de modificação. Por outro lado, para um tempo mais longo de modificação (**Figura 44**), a estrutura do filme adsorvido se apresenta, visualmente, menos compacto, como pode ser observado pelo aparecimento de regiões em baixo relevo assinalado pelas setas da **Figura 44** sugerindo a existência de sítios ativos (poros).

Esse resultado está de acordo com os resultados eletroquímicos apresentados neste trabalho reforçando os resultados apresentados na literatura [75] que sugerem a conversão estrutural da camada formada com o ligante pyS resultante da oxidação da ligação (C-S) (**Figura 36**).

3.4 MICROBALANÇA DE QUARTZO (MBQ)

A utilização da MBQ como sensor de massa *in situ* para estudo de filmes finos sobre eletrodos foram desenvolvidos independentemente por vários grupos [104-108]. Diversos trabalhos já foram apresentados na literatura relacionados aos processos de adsorção/dessorção de macromoléculas pertencente ao grupo dos alquiltióis [109-113] sobre Au.

Neste trabalho, os ensaios de microbalança de quartzo foram realizados para verificar o processo de adsorção das espécies 1,4 dt e pyS sobre a superfície de ouro. A discussão desses resultados apresenta um enfoque apenas qualitativo com relação à massa dessas espécies adsorvida com o tempo de modificação. Desta maneira, os resultados serão apresentados juntos, uma vez que, a discussão que será exibida apresenta características intrínsecas as duas espécies.

A técnica de MBQ consiste em correlacionar a variação de frequência de ressonância com a adição ou subtração de massa (Δm) na superfície eletródica (dispositivo piezoelétrico extremamente sensível com capacidade para medir variações muito pequenas de massa). Essa variação pode ser descrita pela equação de SAUERBREY [114] onde se tem:

$$\Delta F = -\left(\frac{2F_0^2}{A\sqrt{\mu_c \rho_c}}\right)\Delta m = -K\Delta m \quad (43)$$

Onde ΔF é a variação de frequência de ressonância, A é a área geométrica piezoelectricamente ativa definida pela projeção dos filmes metálicos depositado sobre o cristal, F_0 é a frequência fundamental do cristal, μ_c é o módulo de cisalhamento ($2,95 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$) e ρ_c é a densidade do quartzo ($2,65 \text{ g cm}^{-3}$). Para o cristal utilizado neste estudo a constante K ou fator de sensibilidade da MBQ já foi devidamente calculado pelo fabricante e comprovado experimentalmente através da lei de Faraday tendo seu valor igual a $6,45 \times 10^7 \text{ (Hz. cm}^2/\text{g)}$.

Nas **Figuras 45 e 46** estão apresentados os gráficos de ΔF versus tempo de imersão das superfícies eletródicas piezoelectricamente ativas na solução alcoólica saturada com o

composto 1,4 dt e na solução alcoólica 10 mM do composto pyS respectivamente. Tendo em vista que o processo de adsorção das espécies 1,4 dt e pyS ocorre espontaneamente sobre a superfície de ouro, esses ensaios foram realizados sem aplicação de diferença de potencial (potencial de circuito aberto).

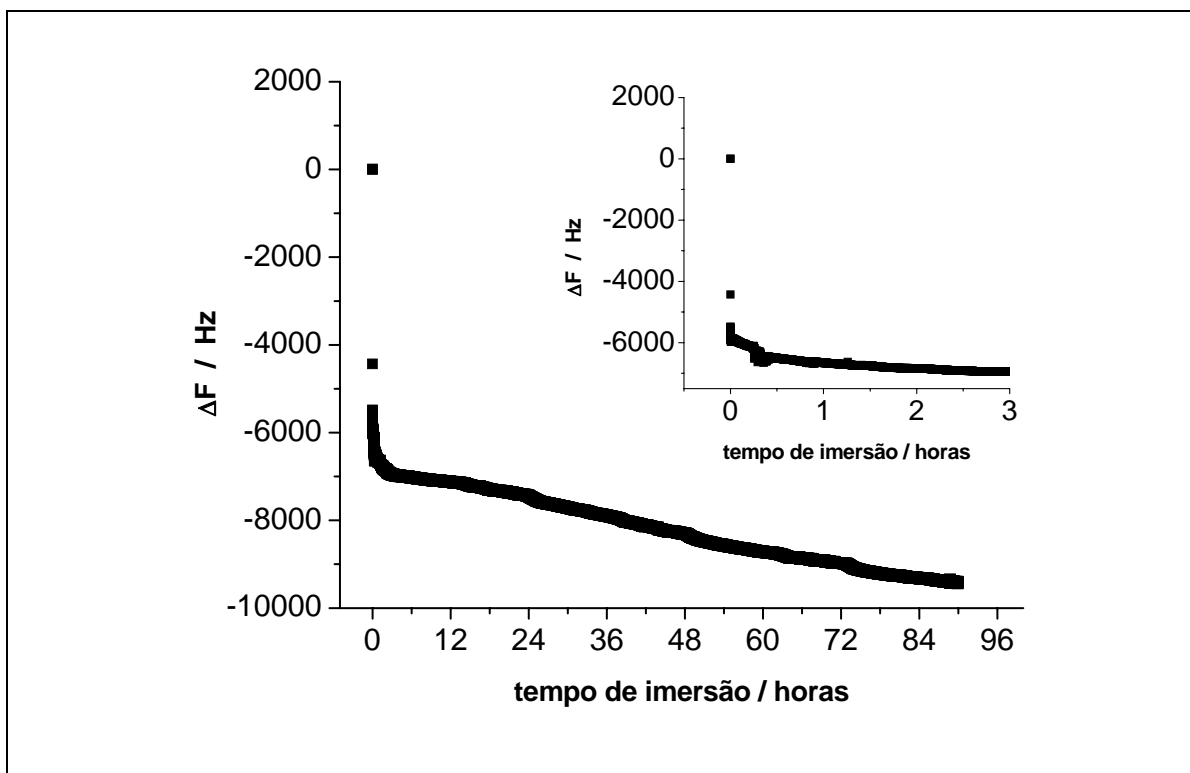


Figura 45 - Curva de ΔF versus tempo de imersão do eletrodo de ouro (piezoelétrico) em solução saturada de 1,4-dt. Inseto correspondente as três primeiras horas de imersão do eletrodo de ouro na solução modificadora.

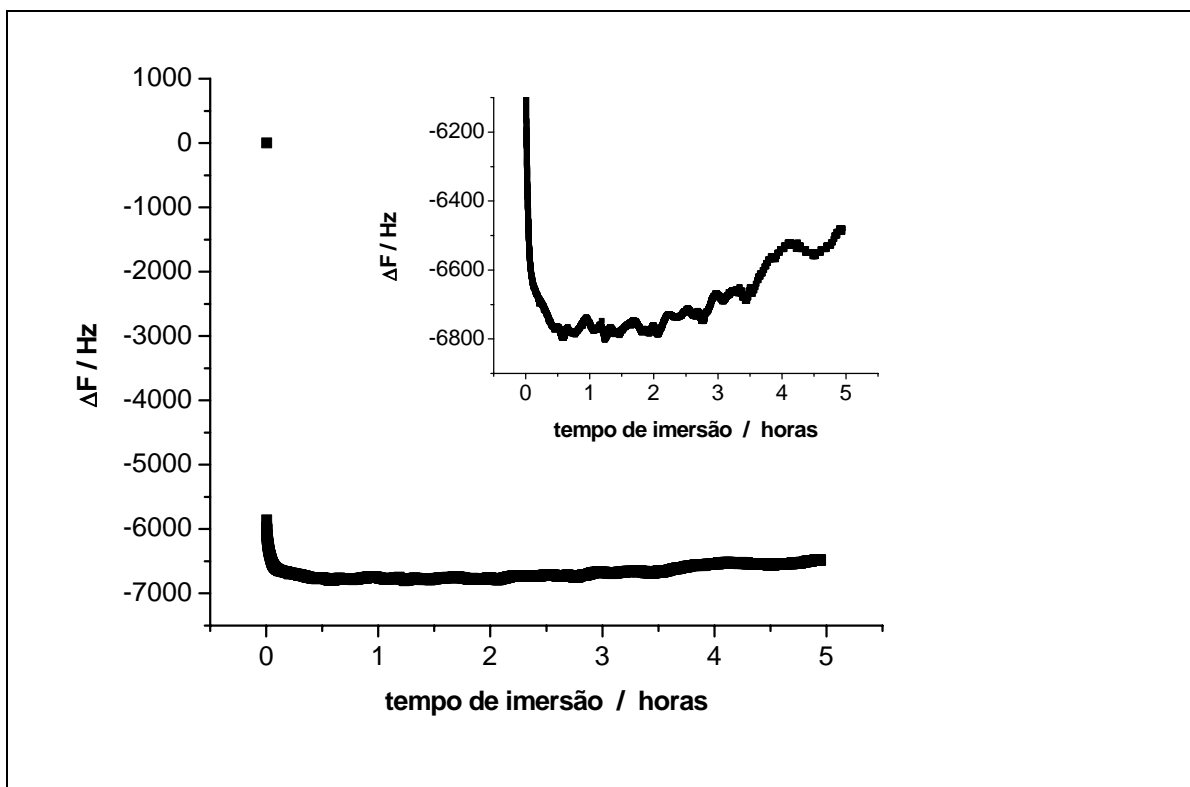


Figura 46 - Curva de ΔF versus tempo de imersão do eletrodo de ouro (piezoelétrico) em solução 10 mM da espécie pyS. Insete corresponde a ampliação da curva de ΔF versus tempo de imersão na faixa de -7000 até -6000 Hz.

Pode ser observado na **Figuras 45 e 46** que existem duas cinéticas associadas a adsorção do composto 1,4 dt e da espécie pyS sobre a superfície de ouro. O processo inicial de adsorção ocorre rapidamente, possivelmente, controlado pela difusão do adsorbato até o substrato. Diversos trabalhos apresentados na literatura demonstram que essa etapa inicial é bastante dependente da concentração do adsorbato na solução modificadora e obedecem a isoterma de Langmuir [88].

Porém, com o aumento do tempo de imersão, a cinética de adsorção muda, tornando-se mais lenta. Esta última etapa pode estar associada a um efeito conjunto entre o rearranjo estrutural do composto sobre a superfície do substrato objetivando, neste caso, atingir níveis menores de energia e a continuidade da adsorção, porém, com uma cinética mais lenta.

Contudo, visualizando somente o processo mais lento da cinética de adsorção para o sistema com a espécie 1,4 dt (**Figura 45**), observa-se que curva apresenta um comportamento aproximadamente linear com uma inclinação para baixo na direção de valores mais negativos de ΔF caracterizando um aumento contínuo de massa na superfície do eletrodo, e um conseqüente, aumento no bloqueio da superfície eletródica piezoeletricamente ativa concordando com os resultados apresentados de voltametria cíclica (**Figura 15**) e de impedância eletroquímica (**Figura 16**). Esse efeito é percebido até depois de 72 horas de imersão.

Para o sistema com a espécie pyS, na etapa mais lenta do seu processo, observa-se uma cinética de desorção como pode ser observado pela inclinação acedente para valores menos negativos de ΔF caracterizando perda de massa na superfície eletródica como pode ser melhor visto pela ampliação dessa região (**Figura 46-inserte**). Esse resultado, possivelmente, pode estar relacionado a perda do anel piridínico em conseqüência da oxidação da ligação C-S da espécie pyS (**Figura 36**).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As curvas de voltametria cíclica obtidas utilizando como espécie eletroativa a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ para a superfície de ouro modificada após diferentes tempos de imersão na solução modificadora com 1,4-dt indicam um decréscimo nos parâmetros cinéticos para a molécula de prova com o aumento do tempo de imersão. Esse resultado sugere também que a modificação superficial com a molécula de 1,4-dt ocorre lentamente.

Os resultados de EIE indicam um aumento na taxa de recobrimento e uma diminuição das constantes de velocidade de transferência de elétrons da espécie eletroativa com relação ao aumento do tempo de imersão do eletrodo na solução modificadora. Estes resultados são compatíveis com a diminuição dos sítios ativos sobre a superfície modificada que são, conseqüentemente, responsáveis pela diminuição do processo redox da espécie eletroativa.

Os resultados de espectroscopia SERS indicam a existência de diferentes orientações da molécula de 1,4-dt adsorvida na superfície de Au (*barco e cadeira*).

Os estudos realizados com superfícies modificadas com 1,4-dt no patamar de difusão com os ensaios de impedância eletro-hidrodinâmicos juntamente com as curvas de polarização e de Levich indicam que a superfície modificada está parcialmente bloqueada. Os resultados de microscopia de força atômica e microscopia de superfície por tunelamento são compatíveis com os resultados obtidos. Esses resultados indicam a existência de sítios ativos sobre a superfície modificada.

Os resultados de EIE obtidos para as superfícies com a molécula de pyS adsorvidas indicam um processo de modificação instável, que são compatíveis com o aumento de sítios ativos sobre a superfície modificada.

Os resultados de PCZ e MBQ sugerem que ocorre a oxidação da ligação C-S acompanhada da liberação do anel piridínico da molécula pyS formando a espécie atômica ou oligomérica de enxofre e, por conseqüência, aumentando a área ativa sobre a superfície de ouro modificada, estando de acordo com a literatura [75]. Estes resultados são compatíveis com a diminuição dos valores de R_t juntamente com o aumento dos valores de capacitância obtidos através dos diagramas de impedância para

a superfície de ouro modificada com pyS. Os resultados de microscopia de força atômica obtida para esta espécie são compatíveis com os resultados obtidos.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Swalen, J. D.; Allara, D. L.; Andrade, J. D.; Chandross, E. A.; Garoff, S.; Isaelachvili, J.; McCarthy, T. J.; Murray, R.; Pease, R. P.; Rabolt, J. F.; Wynne, K. L.; Yu, H. *Langmuir* **1987**, 6, 932.
- 2 Han S.; Lindholm-Sethson B. *Electrochimical Acta*, **1999**, 45, 845.
- 3 Azzaroni, O.; Schilardi, P. L.; Salvarezza, R. C. *Electrochimica Acta*, 2003, 48, 3107.
- 4 Dubois L. H.; Nuzzo, R. G. *Ann Phys. Chem.* **1992**, 43, 437.
- 5 Lee, T. R.; Laibinis, P. E.; Folkers, J. P.; Whitesides, G. M. *Pure Appl.Chem.* **1991**, 63, 821.
- 6 Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E.; *J. Am.Chem. Soc.* **1993**, 115, 9389.
- 7 Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. –T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7152.
- 8 Ulman, A. *J. Mater. Educ.* **1989**, 11, 205.
- 9 Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 112, 1990.
- 10 Ihs, A. Liedberg, B. *Langmuir* **1994**, 10, 734.
- 11 Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9022.
- 12 Shimazu, K.; Sato, Y.; Yagi, I.; Uosaki, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994, 67, 863.
- 13 Demoz, A.; Harrison, D. J. *Langmuir* **1993**, 9, 1046.
- 14 Muskal, N.; Turyan I.; Shurky, A. Mandler, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1147.
- 15 Stratmann, M. *Adv. Mater.* **1990**, 2, 191.
- 16 Volmer, M.; Stratmann, M.; Viefhaus, H. *Surf. Interface Anal.* **1990**, 16, 278.
- 17 Sheen, C. W.; Shi, J. K.; Martensson, J.; Parikh, A. N.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1514.
- 18 Gu. Y.; Lin, B.; Smentkowski, V. S.; Waldeck, D. H. *Langmuir* **1995**, 11, 1849.
- 19 Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801.
- 20 Ulman, A. Unpublished results.

- 21 Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9389.
- 22 Bain, C. D.; Troughton E. B.; Tao, Y. –T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321.
- 23 Villullas H. M.; Ticianelli E. A.; Macagno V. A.; González E. R. in *Electroquímica, Fundamentos y aplicaciones en enfoque interdisciplinario*, Editorial Universidad Nacional de Córdoba, **2000**.
- 24 Bard, A.J.; Faulkner, L.R. in *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons: New York, NY, **1980**.
- 25 Hill, H.A.O. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 151, 115.
- 26 Bond, A.M. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 226, 293.
- 27 Bushnell, G.W.; Louie, G.V.; Brayer, G.D. *J. Mol. Biol.*, **1990**, 214, 585.
- 28 Iwata, S.; Ostermeier, C.; Ludwing, B.; Michel, H. *Nature*, **1995**, 376, 660.
- 29 Qi, P.X.R.; Beckman, R.A.; Wand, A.J. *J. Biochem.*, **1996**, 35, 12275.
- 30 Bond, A.M. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 226, 293.
- 31 Armstrong, F.A.; Hill, H.A.O.; Walton, N.J. *Acc. Chem. Rev.*, **1988**, 21, 407.
- 32 Eddowes, M.J.; Hill, H.A.O. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 771.
- 33 Zhou, Y.; Nagaoka, T.; Zhu, G. *Biophys. Chem.*, **1999**, 79, 55.
- 34 Hawkrige, F.M.; Taniguchi, I. *Inorg. Chem.*, **1995**, 17,163.
- 35 Bowden, E. F.; Hawkrige, F. M.; Blount, H. N. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Srinivasan, S., Chizmadzhev, Y. A., Bockris, J. Conway, E. B., Yeager, E., Eds.; Plenum Press: New York **1985**; p 297.
- 36 Bowden, E. F.; Hawkrige, F. M.; Blount, H. N. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 161, 355. (b) Reed, D. E., Hawkrige, F. M. *Anal. Chem.* **1987**,59, 2334.
- 37 Allen, P.M.; Hill, H.A.O.; Walton, N.J. *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 178, 69.
- 38 Diao, P.; Jiang, D.; Cui, X., Gu, D.; Tong, R., Zhong, B. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 464, 61.
- 39 Bandyopadhyay, K.; Vijayamohan, K.; Shekhawat, G. S.; Gupta, R. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 447, 11.
- 40 Kim, Y., Bard, A. J. *Lamgmuir*, **1992**, 8, 1096.

- 41 Reincke, F.; Hickey, S. G.; Kelly, J. J.; Braam, T. W.; Jennekens, L. W.; Vanmaekelbergh D., *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 522, 2.
- 42 Eberhardt, D.; Santos, E.; Schmickler, W.; *J. Electroanal. Chem.*; **1996**, 419, 23.
- 43 Pajkossy, T., *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 364, 111.
- 44 Hamelin, A.; Vitanov, T.; Sevastyanov, E.; Popov, A.; *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 145, 225.
- 45 Pajkossy, T.; Wandlowski, T.; Kolb, D.M.; *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 414, 209.
- 46 Butt, Hans-J.; Cappella, B.; Kappl, M. *Surface Science Reports* **2005**, 59, 1.
- 47 Scug
- 48 Damaskin, B. B.; “The Principles of Corrent Methods for the Study of Electrochemical Reactions”; McGraw-Hill Book Company, New York, **1967**, pg. 61.
- 49 MacDonald, D. D.; “Transient Thecniques in Electrochemistry”; Plenum Press, New York, **1977**.
- 50 Gabrielli, C.; “Identification of Electrochemical Process by Frequency Response Analysis”; Technical report n° 004/83. Schlumberger. Farnborough, **1980**.
- 51 Brett, C. M. A.; *Electrochimica Acta*, **1985**, 3, 259.
- 52 Perry, R. H.; Chilton C. H., “Manual de Engenharia Química”, Guanabara Dois S. A., Rio de janeiro, **1980**, 5° Edição.
- 53 Norlin, A.; Pan, J.; Leygraf, C.; *Biomolecular Engineering*, **2002**, 19, 67.
- 54 Trémillon, B.;”Electrochimie Analytique et Réactions em Solution Tome 2”; Masson, Paris, **1993**.
- 55 Vetter, K. J.; *Zeitschfrit fur Physikalische Chemie*, **1952**, 199, 300.
- 56 Miller, B.; Bruckenstein, S.; *J. Electrochem. Soc.*, **1974**, 121(12), 1558.
- 57 Tokuda, K.; Bruckenstein, S; Miller, B.; *J. Electrochem. Soc.*, **1975**,122(10), 1316.
- 58 Deslouis, C. and Tribollet, B.; “Flow Modulation techniques in Electrochemistry”; VCH Series, Advance in Electrochem.Sci, and Eng., Eds. Gerischer/Tobias, 2 (1991).
- 59 Deslouis, C.; Tribollet, B.; *Soviet Electrochemistry*, **1993**, 29(1).
- 60 Sparrow, E. M.; Gregg, J. L.; *J. Aerospace Sci.*, **1960**, 27, 252.
- 61 Tribollet, B.; Newmann, J.; *J. Electroc. Soc.*; **1983**, 130(10), 2016.

- 62 Deslouis, C.; Tribollet, B.; *Materials Science Forum*, **1986**, 8, 1.
- 63 Deslouis, C.; Tribollet, B.; *2^{ème} Forum sur les Impedances Electrochimiques, Montrouge-France*, **1987**, 28 (octubre).
- 64 Deslouis, C.; Tribollet, B.; *Electrochimica Acta*, **1990**, 35(10), 1637.
- 65 Etman, M.; Molina, R.; Schuhmann, D.; Levart, E.; Contamin, O.; Scarbeck, G.; *Analisis*, **1977**, 5(1).
- 66 Gough, D. A.; Leyboldt, J. K.; *Analytical Chemistry*, **1979**, 51(3), 339.
- 67 Vetter, K. J.; “Electrochemical Kinetics Theoretical Aspects”; Academic Press New York, **1967**, pg.412.
- 68 Caprani, A.; Deslouis, C.; Robin, S.; Tribollet, B.; *J. Electroan. Chem.*, **1987**, 238, 67.
- 69 Newmann, J.; *Ind. Eng. Chem.*, **1968**, 7, 514, 92.
- 70 Newmann, J.; “Electrochemical Systems” Prentice-Hall Englewood Cliffs, New York, **1973**.
- 71 Haneda, R.; Aramaki K., *J. Electrochem Soc.*, **1998**, 145, 1856.
- 72 Li, D.; Chen, S.; Zhao, S.; Ma H., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2006**, 273, 16.
- 73 Urisu, T.; Rahman, M.; Uno, H.; Tero, R.; Nonogaki Y., *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, **2005**, 1, 317.
- 74 Sousa, J.R.; Batista, A.A.; Diógenes, I.C.N.; Andrade, G.F.S.; Temperini, M.L.A.; Lopes, L.G.F.; Moreira, I.S. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, 543, 93.
- 75 Lamp, B.D.; Hobara, D.; Porter, M.D.; Niki, K. Cotton, T.M.. *Langmuir*, **1997**, 13, 736.
- 76 Campuzano, S.; Pedrero, M.; Montemayor, C.; Fatás E.; Pingarrón, J. M., *J. of Electroanalytical Chemistry*, **2006**, 586, 112.
- 77 Niaura, G.; Gaigalas, A.K.; Vilker, V.L. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 416, 167.
- 78 Diao, P.; Guo, M.; Tong, T.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 495, 98.
- 79 Diao, P.; Guo, M.; Jiang, D.; Jia, Z.; Cui, X.; Gu, D.; Tong, R.; Zhong, B.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 480, 59.
- 80 Diógenes, I. C. N.; Nart, F. C., Temperini, M. L. A., Moreira, I. S.; *Eletroanalysis*, **2002**, 14, 153.

- 81 M. Sprik, E. Delamarche, B. Michel, *Langmuir*, **1994**, 10, 4116.
- 82 Macdonald, D. D. in *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum, New York, **1977**.
- 83 Bisquert, J.; Compte, A., *J. of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 499, 112.
- 84 Reincke, F.; Hickey, S. G.; Kelly, J. J.; Braam, T. W.; Jennekens, L. W.; Vanmaekelbergh D., *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 522, 2.
- 85 Schmickler W., *J. Electroanalytical Chemistry*, **1983**, 150, 19.
- 86 Bryant, M. A.; Pemberton. J. E., *J. Am. Chem.*, **1991**, 113, 546.
- 87 Wong, L. S.; Vilker, V. C.; Yap, W. T.; Reipa, V., *Langmuir*, 1995, 11, 4818.
- 88 Ulman, A.; *Chem Rev.* **1996**, 96, 1533.
- 89 Levich, V. G.; “Physicochemical Hydrodynamics”, Englewood Cliffs, Prentice-Hall Inc., N. Y. **1962**, Pg. 60.
- 90 Nagy, F.; Horanyi, Gy. Vértes, Gy.; *Acta Chum. Hung.*, *Tomus* **1962**, 34 () 36-49.
- 91 Povarov, Yu. M.; Trukhan, A. M.; Lukovtsev, P.D.; *Élektrokimiya*, 1970, 6(4), 602.
- 92 Povarov, Yu. M.; Trukhan, A. M.; Lukovtsev, P.D.; *Élektrokimiya*, **1971**, 7(11), 1704.
- 93 Lindemann, J.; Landsberg, R.; *J. Electroanal. Chem.*, **1971**, 31, 107.
- 94 Povarov, Yu. M.; Lukovtsev, P.D.; *Electrochimica Acta*; **1973**, 18, 13.
- 95 Horanyi, G.; *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, 51, 163.
- 96 Caprini, A.; Epelboin, *J. Electroanal. Chem.*, **1971**, 29, 335.
- 97 Landsberg, R.; Thiele, R.; *Electroc. Acta*, **1966**, 11, 1243.
- 98 Deslouis, C.; Epelboin, I.; *Electrochemical Acta*, **1977**, 22, 921
- 99 Láng, G.; Heusler, K. E., *J. Electroanalytical Chemistry*, 1998, 457, 257.
- 100 Diógenes, I. C. N.; Nart, F. C., Temperini, M. L. A., Moreira, I. S.; *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4884.
- 101 Schmickler, W., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 3177.
- 102 Abdelghani, A.; *Materials Letters*, **2001**, 50, 73.
- 103 Legay, G.; Finot, E.; Prest, R. M.; Malki, M. C.; Latruffe, N.; Dereux, A., *Biosensors and Bioelectronics*, **2005**, DTD 5, 1.
- 104 Nomura, T.; Iijima, M.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, 131, 97.

- 105 Bruckenstein, S.; Shay, M.; *Electrochim. Acta* **1985**, 30, 1295.
- 106 Melroy, O.; Kanazawa, K. K.; Gordon, J. G.; Buttry, D. A.; *Langmuir* **1986**, 2, 697.
- 107 Benje, M.; Eiermann, M.; Pitterman, U.; Weil, K. G.; *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.* **1986**, 90, 435.
- 108 Bourkane, S.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; *Electrochim. Acta* **1989**, 34, 1081.
- 109 Schneider, T. W.; Buttry, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12391.
- 110 Shimazu, K.; Yagi, I.; Sato, Y.; Uosaki, K.; *Langmuir*, **1992**, 8, 1385.
- 111 Sato, Y.; Mizutani, F.; Shimazu, K.; Ye, S.; Uosaki, K.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 434, 115.
- 112 Hatchett, D. W.; Stevenson, K. J.; Lacy, W. B.; Harris, J. M.; White, H. S.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6596.
- 113 Shimazu, K.; Yagi, I.; Sato, Y.; Uosaki, K.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 372, 117.
- 114 G. Z., Sauerbrey, *Phys.* **1959**, 155, 206.