UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA E 3-METILTIOFENO SOBRE ELETRODOS DE OURO MODIFICADOS COM MONOCAMADAS AUTOMONTADAS DE DODECANOTIOL

Miguel Gustavo Xavier

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Aplicada.

Orientadora: Profa. Dra. Débora Gonçalves

USP/IFSC/SBI

8-2-001589

SÃO CARLOS
2004

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Xavier, Miguel Gustavo

"Polimerização da anilina e 3-metiltiofeno sobre eletrodos de ouro modificados com monocamadas automontadas de dodecanotiol"
Miguel Gustavo Xavier – São Carlos, 2004

Dissertação (Mestrado) – Área de Física da Universidade de São Paulo, 2004 - Páginas: 65

Orientadora: Profa. Dra. Débora Gonçalves

1.Polímeros. 2. Dodecanotiol. 3. Polianilina 4. Poli-3-metiltiofeno. I. Título

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400
Caixa Postal 369
13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MIGUEL GUSTAVO XAVIER APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 23-04-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Profa. Dra. Débora Gonçalves (Orientadora e Presidente) - IFSC/USP

Profa. Dra. Susana Inês Córdoba de Toressi – IQ/USP

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães – IFSC/USP

VIM PELO CAMINHO DIFÍCIL,
A LINHA QUE NUNCA TERMINA
A LINHA QUE BATE NA PEDRA,
A PALAVRA QUEBRA UMA ESQUINA,
MÍNIMA LINHA VAZIA,
A LINHA, UMA VIDA INTERIA,
PALAVRA, PALAVRA MINHA.

Paulo Leminski

Dedicatória

À minha esposa Luciane
pelo grande amor e compreensão
em todos os momentos.

Agradecimentos

Quero agradecer a todos que me ajudaram de maneira direta e indireta nestes dois anos de trabalho:

♦Primeiramente a minha esposa Luciane pelo incentivo e amor nos bons e maus momentos;

♦A profa. Débora Gonçalves pela orientação e oportunidade de fazer parte do Grupo de Polímeros Bernhard Gross;

♦Ao CNPq pelo suporte financeiro;

♦Aos colegas do IFSC, especialmente a Carla, Letícia, Maurício, Rodrigo e Valtencir (Xuxa) pela valorosa ajuda. A Cristiane, Edivaldo, Fábio Bichão (amigo do peito), Felipe, Rafael, Rodrigo (Guidoval), Silmar e Thiago & Bruna pela agradável convivência dentro e fora da USP.

♦A meus pais (Miguel e Maria Lúcia), Dona Isabel (minha sogrinha), Fábio (Melito), Gilberto (Gil), Gilberto & Naomi, Kinglstone & Luciane, Helen, Fabrício & Maria Tereza (Plu), Júnior & Marina, Giba, Nilson, Robson, Luís (Tchuca), Paulo (Forfi), Fábio (Tião), Leandro & Fábio pelo carinho e torcida.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....viii

Lista de Tabelas.....x

Resumo.....xi

Abstract.....xii

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação.....13

1.2 Objetivos.....13

1.3 Técnica de automontagem.....14

1.4 Polianilina e poli-3-metiltiofeno.....17

1.5 Filmes poliméricos depositados sobre substratos modificados.....25

1.6 Voltametria cíclica.....27

1.7 Microscopia de força atômica.....29

1.8 Ângulo de contato.....31

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais.....34

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação e modificação do substrato.....34

2.2.2 Síntese eletroquímica da PANI e do PMET.....36

2.2.3 Medidas da taxa de tranferência eletrônica.....38

2.2.4 Medidas de AFM.....38

2.2.5 Medidas de ângulo de contato.....38

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Medidas de ângulo de contato.....39

3.2 Medidas da taxa de transferência eletrônica.....40

3.3 Cálculo dos valores da taxa de transferência eletrônica teórica e experimental.....42

3.4 Fração de cobertura da monocamada automontada.....45

3.5 Síntese eletroquímica dos filmes de PMET.....46

3.6 Resposta eletroquímica dos filmes de PMET.....48

3.7 Síntese eletroquímica dos filmes de PANI.....49

3.8 Resposta eletroquímica dos filmes de PANI.....52

3.9 Morfologia dos filmes de PMET e PANI.....54

4. CONCLUSÕES.....58

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....61

Lista de Figuras

Figura 1–Esquema ilustrando as partes de uma SAM.....15

Figura 2–Estrutura química da PANI.....18

Figura 3-Voltamogramas cíclicos do processo de formação de um filme de PANI sobre um eletrodo de Pt.....21

Figura 4–Resposta eletroquímica de um filme de PANI com a indicação das cores observadas nas regiões de diferentes potenciais.....22

Figura 5-Estrutura química do poli-3-metiltiofeno.....23

Figura 6-Esquema ilustrativo de uma célula eletroquímica.....27

Figura 7-Esquema ilustrativo do experimento de voltametria cíclica.....28

Figura 8-Componentes de um microscópio de força atômica.....30

Figura 9-Ilustração da gota de um líquido sobre uma superfície sólida.....32

Figura 10-Processo de modificação de um substrato de Au por uma SAM de dodecanotiol.....35

Figura 11-Ilustração do ângulo de contato, θ, entre a gota de um líquido e uma superfície sólida.....39

Figura 12–Resposta eletroquímica de eletrodos de Au e Au/SAM em uma solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]/KCl$.....41

Figura 13-Esquema ilustrando os possíveis defeitos em uma SAM...42

Figura 14-Voltamogramas cíclicos durante o processo de formação de filmes de PMET sobre eletrodos de Au e Au/SAM.....47

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Figura 15-Resposta eletroquímica de filmes de PMET sobre eletrodos de Au e Au/SAM.....49

Figura 16-Voltamogramas cíclicos do crescimento de filmes de PANI sobre eletrodos de Au e Au/SAM.....50

Figura 17-Resposta eletroquímica de filmes dos PANI sobre eletrodos de Au e Au/SAM.....53

Figura 18–Imagens de AFM dos filmes de PMET sobre eletrodos de Au e Au/SAM.....55

Figura 19–Imagens de AFM dos filmes de PANI sobre eletrodos de Au e Au/SAM.....56

Lista de Tabelas

Tabela 1–Estados de oxidação da PANI e suas cores características 19

RESUMO

Este trabalho descreve a eletropolimerização do poli-3-metiltiofeno (PMET) e da polianilina (PANI) sobre eletrodos de Au e Au modificados com monocamadas automontadas de dodecanotiol (SAMs-S*elf-Assembled Monolayers*). As monocamadas automontadas foram caracterizadas por medidas de ângulo de contato de gota séssil e os aspectos de cobertura da monocamada sobre os eletrodos de Au foram estudados pela técnica de voltametria cíclica de potenciais em uma solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6$/KCl, sendo obtidos os parâmetros relacionados à adsorção da monocamada sobre a superfície dos eletrodos de Au. A polimerização sobre os eletrodos de Au e Au/SAM foi feita pela técnica de voltametria cíclica e os resultados obtidos mostram que os filmes de PMET e PANI têm características de crescimento diferentes. Enquanto que para os filmes de PMET depositados sobre os eletrodos Au/SAM foi observada uma melhora no processo de eletropolimerização, para os filmes de PANI foi observado que a presença da monocamada automontada de dodecanotiol na superfície do eletrodo inibe o processo de polimerização. Os filmes foram analisados por microscopia de força atômica (AFM), o que revelou uma morfologia menos uniforme e com maiores valores de rugosidade para os filmes de PMET e PANI depositados sobre os eletrodos modificados Au/dodecanotiol.

ABSTRACT

This work reports on the electrochemical synthesis of poly(3-methylthiophene) (PMET) and polyaniline (PANI) on bare Au and Au electrodes bearing a dodecanethiol self-assembled monolayer (SAM). The covering aspects of the SAMs were analysed by cyclic voltammetry experiments using an aqueous solution of $K_4Fe(CN)_6/KCl$, in which the parameters related to the adsorption of the monolayer on the surface of the electrodes were collected. Further, the SAMs were characterized by contact angle of sessil drop. The synthesis of polymers was carried out via cyclic voltammetry. Two distinct kinetics were observed during the electropolymerization of PMET and PANI. For PMET, an improvement in the electropolymerization process was observed when dodecanethiol-modified electrodes were employed, in comparison to the use of bare Au electrodes. On the other hand, PANI could be successfully synthesized onto unmodified gold electrodes, but not onto SAMs-modified electrodes, in which the polymerization process was inhibited due to the blocking characteristics of the SAM monolayer. As far as the morphological characteristics are concerned, both PMET and PANI films presented a lack of homogeneity and higher values of roughness for films deposited onto SAMs-modified electrodes, in comparison to the films deposited onto bare Au electrodes, as revealed by atomic force microscopy (AFM).

1. INTRODUÇÃO

1.1-Apresentação

Os assuntos abordados nesta dissertação serão dispostos da seguinte maneira: no CAPÍTULO I, são apresentados os objetivos do presente trabalho, a técnica de automontagem, os polímeros utilizados (polianilina e poli-3-metiltiofeno) e os filmes poliméricos que foram depositados sobre substratos modificados com monocamadas automontadas. Em seguida, são descritas as técnicas de voltametria cíclica, microscopia de força atômica e as medidas de ângulo de contato. No CAPÍTULO II, são descritos os materiais e métodos usados, em tópicos, a saber: preparação e modificação do substrato de Au, síntese eletroquímica dos filmes de polianilina e do poli-3-metiltiofeno, medidas da taxa de transferência eletrônica, medidas de microscopia de força atômica e de ângulo de contato. No CAPÍTULO III, são mostrados os resultados obtidos e será feita uma discussão sobre eles. No CAPÍTULO IV, são apresentadas as conclusões.

1.2-Objetivos

Este trabalho teve como objetivo o estudo da influência da modificação de eletrodos de Au por monocamadas automontadas (SAM do inglês *Self-Assembly Monolayer*) de dodecanotiol na síntese

eletroquímica de filmes de polianilina (PANI) e de poli-3-metiltiofeno (PMET). Os eletrodos de Au/SAM foram caracterizados qualitativamente quanto às suas características de integridade. Para tanto, foram feitos cálculos da taxa de transferência eletrônica de íons em solução para a superfície dos eletrodos e medidos os valores de ângulo de contato entre a superfície dos eletrodos e a água. Para uma análise quantitativa, foram calculados os valores das taxas de transferência eletrônica teórica e experimental e assim se estimou a fração de cobertura da SAM sobre os eletrodos de Au. A técnica de voltametria cíclica foi usada para a síntese eletroquímica dos filmes de PANI e PMET sobre os eletrodos de Au e Au/SAM, e a morfologia dos filmes poliméricos foi estudada por microscopia de força atômica (AFM do inglês *Atomic Force Microscopy*).

1.3-Técnica de automontagem

A modificação de superfícies com SAMs ocorre pela adsorção química espontânea de moléculas orgânicas surfatantes sobre a superfície de um substrato base, quando ocorre a formação de um filme molecular ultrafino e ordenado [1], que é estabilizado por vários tipos de interações. Do ponto de vista energético, a molécula surfatante pode ser dividida em 3 partes. A Figura 1 ilustra as partes de uma SAM de n-alcanotiol sobre uma superfície de Au. A primeira parte é a cabeça da molécula, que regula o processo de adsorção

química na superfície do substrato e resulta em uma ligação química entre a cabeça da molécula e o substrato. A segunda parte é a cadeia alquílica, que juntamente com todas as moléculas adsorvidas tem uma certa densidade de empacotamento devido às interações do tipo van der Waals. Estas interações são as principais forças envolvidas no caso de cadeias alquílicas simples (C_nH_{2n+1}). A terceira parte é a funcionalidade terminal, que governa as propriedades de superfície e torna possível o crescimento de filmes poliméricos sobre a SAM. O conjunto dessas três partes da molécula adsorvida controla e determina as propriedades químicas e estruturais da SAM sobre o substrato base, que pode ter estabilidade química o suficiente para resistir ao ataque de solventes.

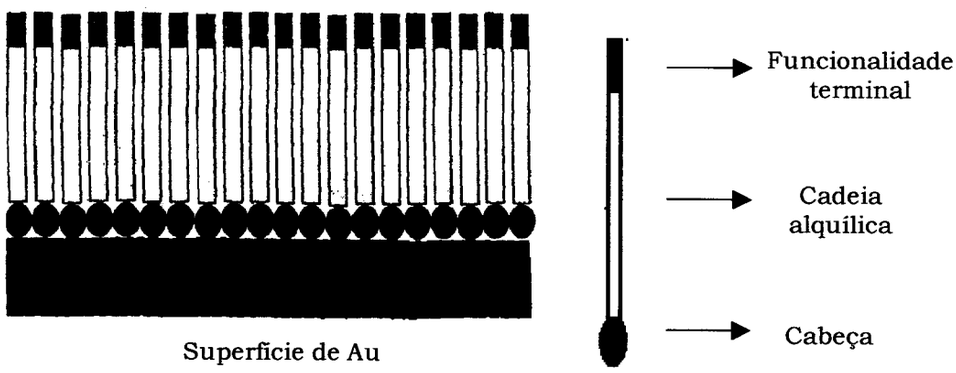

Figura 1–Esquema ilustrando as partes de uma SAM de por n-alcanotiol sobre uma superfície de Au.

O interesse em SAMs preparadas sobre substratos sólidos, apesar do crescente interesse nos últimos 20 anos, teve um módico início em 1946, quando foi descrita a adsorção química de uma

USP-IQSC SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

camada monomolecular de um surfatante sobre uma superfície metálica*. Somente em 1983, com o relato da preparação de SAMs de disulfetos (RS-SR) adsorvidas espontaneamente sobre substratos de Au [2], é que a técnica de automontagem despertou o interesse da comunidade científica para uma grande variedade de estudos de interface, principalmente devido às seguintes características: fácil preparo; baixo custo; possibilidade de se obter uma estruturação ordenada de sistemas nanométricos e de influenciar no processo de nucleação e de crescimento de filmes poliméricos sobre a SAM por deposição seletiva [3].

Uma característica fundamental das SAMs é a capacidade que elas apresentam de bloquear processos faradáicos [4]. SAMs formadas por moléculas de n-alcanotiol sobre uma superfície de Au, por exemplo, são um dos sistemas mais estudados na área de eletrodos modificados, principalmente pela estabilidade entre a ligação Au-S e as suas aplicações se baseiam, fundamentalmente, na supressão dos processos faradáicos. Essa característica bloqueante das SAMs se deve a um denso empacotamento das cadeias de hidrocarbonetos, que impedem a aproximação de íons redox à superfície do eletrodo de Au. Com isso, possíveis aplicações para as SAMs podem ser encontradas em áreas como as de prevenção à corrosão, litografia em nanoescala e em eletrodos seletivos.

---

* BIGELOW, W.C.; PICKETT, D.L.; ZISMAN, W.A. J. Colloid Interface Sci. 1, p.513, 1946. apud ULMAN, A., Chem. Rev. 96, p.1533-1554, 1996.

Na literatura, há uma ampla discussão sobre a integridade física de eletrodos modificados com SAMs e os processos de transferência de carga que ocorrem em suas superfícies. Por exemplo, se um substrato modificado com uma SAM apresenta defeitos em sua superfície, pode haver a aproximação de espécies redox em solução até a superfície do substrato pela monocamada e isso leva à oxidação do substrato base. Assim, é crucial se entender primeiramente a natureza, o tamanho e a distribuição dos defeitos das SAMs antes de serem buscadas as suas aplicações. Isto nos estimulou, neste presente trabalho, a investigar os processos de síntese eletroquímica de filmes de PMET e PANI sobre eletrodos de Au e Au modificados com uma SAM de dodecanotiol.

1.4-Polianilina e poli-3-metiltiofeno

O interesse em polímeros condutores surgiu em 1977, quando foram preparados filmes de poliacetileno dopados com iodo tendo um brilho metálico e com uma condutividade elétrica muito maior do que a obtida com o material não dopado [5]. Desde então, trabalhos sobre processos de síntese química e eletroquímica e propriedades físico-químicas de polímeros conjugados trouxeram avanços significativos na área de Ciência dos Materiais e viabilizaram muitas das aplicações tecnológicas de materiais poliméricos mais estáveis.

Um dos maiores desafios na busca de melhores propriedades físico-químicas e de melhores respostas dos polímeros condutores

frente às suas possibilidades de aplicação tem sido o preparo de materiais homogêneos, estáveis, com altos e reprodutíveis valores de condutividade e com uma baixa concentração de defeitos. Em geral, estas características favoráveis são encontradas em polímeros como a polianilina (PANI) e o poli-3-metiltiofeno (PMET) e a partir do uso da técnica de automontagem, que por sua simplicidade experimental, é um dos métodos mais usados para a modificação de superfícies sólidas.

A PANI despertou grande interesse nos anos 80 pelo seu potencial em aplicações tecnológicas que gerou um crescente número de publicações e patentes nas últimas décadas. O principal motivo do sucesso da PANI se deve às suas características de estabilidade química e térmica, relativa facilidade de polimerização, baixo custo de síntese e às suas interessantes propriedades de oxi-redução.

A estrutura da PANI, representada pela Figura 2, é formada por unidades reduzidas (1-y) e oxidadas (y), sendo que y pode variar entre zero e um.

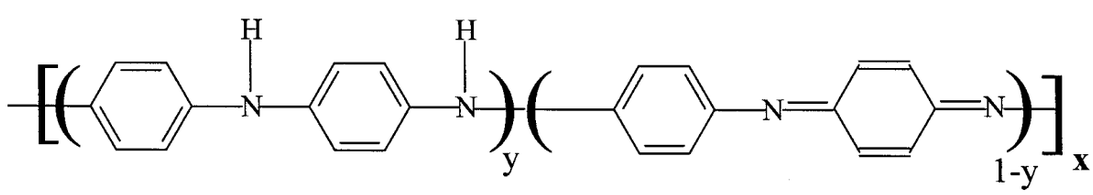

Figura 2–Estrutura química da PANI.

A existência de cinco estados de oxidação para a PANI foi proposta em 1986 [6], sendo que estes estados se diferenciam na razão entre os átomos de nitrogênio imina e amina presentes na estrutura do polímeros e por apresentarem colorações peculiares, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1–Estados de oxidação da PANI e suas cores características.

Estado de oxidação	y	Cor característica
leucoesmeraldina	1,0	amarelo claro
protoesmeraldina	0,75	verde claro
esmeraldina	0,50	verde escuro
nigranilina	0,25	azul
pernigranilina	0,0	violeta

Dois métodos de síntese são comumente propostos para a PANI: por via química – através da oxidação direta da anilina, quando se utiliza um oxidante químico apropriado, ou por via eletroquímica – pela oxidação eletroquímica da anilina em diferentes meios sobre eletrodos inertes. A oxidação química apresenta como vantagem a possibilidade de se obter razoáveis quantidades do polímero em escala laboratorial. Neste caso, o polímero é obtido na forma de um pó de coloração verde escuro (forma esmeraldina). A síntese eletroquímica, por sua vez, é a mais relatada [7], pois não se necessita utilizar um agente oxidante ou um catalisador e o polímero é obtido diretamente

na forma de um filme fino sobre a superfície do substrato, o que torna assim viável o uso de técnicas espectroscópicas *in situ*. As possíveis desvantagens do uso de técnicas eletroquímicas para o preparo de filmes poliméricos são os mais baixos valores de massa molecular dos polímeros eletrodepositados e a relativa dificuldade de se obter filmes mais espessos sem que eles se desprendam da superfície do substrato.

A eletropolimerização de PANI pode ser realizada por diferentes técnicas. Dentre elas, destaca-se a voltametria cíclica de potenciais, que permite um maior controle sobre parâmetros reacionais e garante assim a reprodutibilidade dos filmes formados. Devido a isso, a voltametria cíclica tem sido muito utilizada para a investigação de processos de formação e de crescimento de filmes de PANI e de outros polímeros conjugados. A Figura 3 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos durante a síntese eletroquímica da PANI sobre um eletrodo de Pt em uma solução aquosa de HCl 1,0 mol L^{-1} e anilina 0,1 mol L^{-1}. Para essas medidas foi usado como referência um eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV s^{-1}.

Através da Figura 3, podemos obter várias informações sobre o processo de síntese eletroquímica da PANI. No primeiro ciclo, observa-se um rápido aumento da densidade de corrente devido à oxidação da anilina. Em seguida, o aumento da densidade de corrente com a sucessão de ciclos indica um aumento gradual da espessura do filme. O aparecimento de três pares de picos redox (A-A´, B-B´e C-C´),

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

caracteriza os estados de oxidação em que se encontra o polímero. Os dois processos redox principais (A-A´ e C-C´) podem ser atribuídos às reações de interconversão da PANI em diferentes regiões de potencial nos voltamogramas (leucoesmeraldina/esmeraldina e esmeraldina/pernigranilina, respectivamente). O aparecimento de um par redox com baixa intensidade de corrente entre os dois principais pares redox (B-B´) está relacionado às reações de produtos de degradação oxidativa do polímero quando em sua forma pernigranilina, que em solução aquosa sofre hidrólise e origina compostos com grupos *p*-benzoquinonas/hidroquinonas [9].

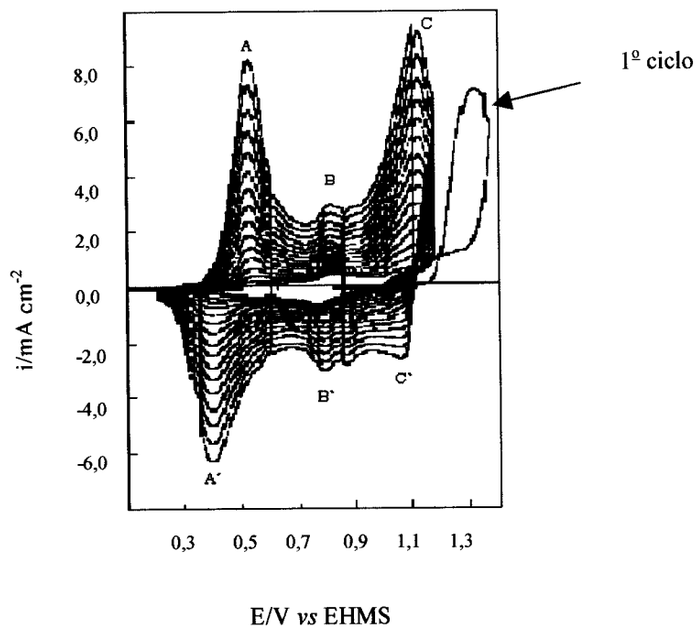

Figura 3-Voltamogramas cíclicos do processo de formação de um filme de PANI sobre um eletrodo de Pt em uma solução aquosa de HCl 1,0 mol L^{-1} e anilina 0,1 mol L^{-1};v = 50 mV s^{-1} [8].

O comportamento eletroquímico da PANI tem sido investigado em meio de soluções eletrolíticas sem a presença do monômero. Na Figura 4 é mostrada a resposta eletroquímica de um filme de PANI, onde podem ser observadas as variações de cores do filme nas regiões de diferentes potenciais do voltamograma. Os pares redox A-A´ e C-C´ se referem aos mesmos processos de interconversão de estados de oxidação da PANI, leucoesmeraldina/esmeraldina e esmeraldina/pernigranilina, respectivamente, citados anteriormente.

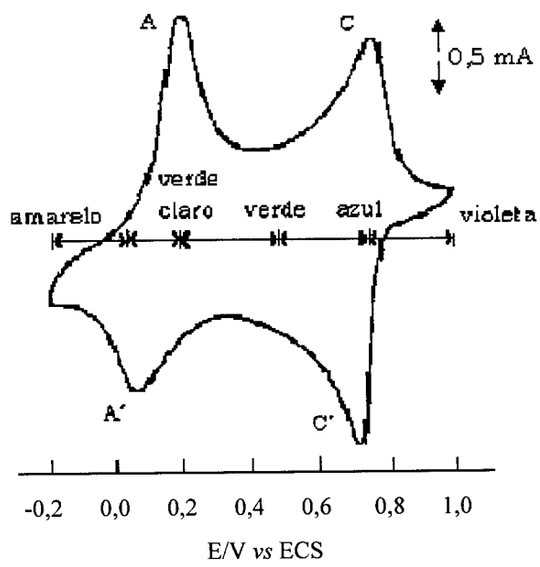

Figura 4–Resposta eletroquímica de um filme de PANI com a indicação das cores observadas nas regiões de diferentes potenciais em uma solução aquosa de HCl 1,0 mol L^{-1}; v = 50 mV s^{-1} [9].

Um outro polímero que, juntamente com a PANI, tem recebido crescente atenção desde a segunda metade da década de 80 é o poli-3-metiltiofeno (PMET). O interesse nesse polímero se justifica principalmente pelas suas características de alta condutividade

elétrica e estabilidade química e ambiental [10], que favorece o seu uso em inúmeras aplicações tecnológicas, tais como sensores, células fotovoltaicas e diodos orgânicos [11]. A estrutura química do PMET é mostrada na Figura 5.

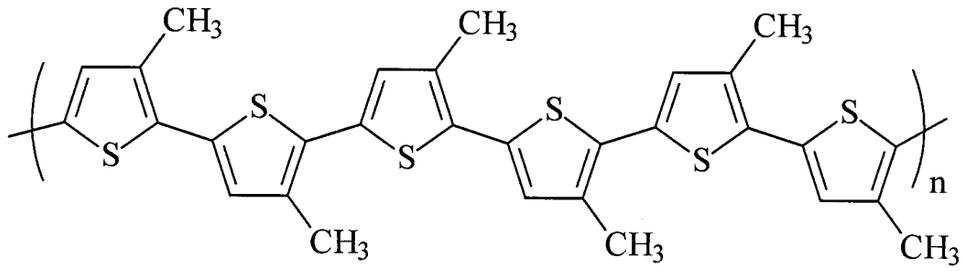

Figura 5-Estrutura química do poli-3-metiltiofeno.

Geralmente, os filmes de PMET são obtidos por polimerização eletroquímica do 3-metiltiofeno [12], já que é possível se obter o polímero diretamente na forma de um filme fino sobre a superfície de um substrato. Na literatura, a síntese eletroquímica do PMET foi realizada sobre eletrodos de óxido de estanho dopado com índio (ITO), sendo o comportamento elétrico e morfológico dos filmes estudado em vários estágios da síntese [13]. O progresso da polimerização eletroquímica do 3-metiltiofeno foi acompanhado por um aumento na desordem morfológica dos filmes. Além disso, observou-se que a condutividade elétrica dos filmes de PMET varia em função da espessura - filmes de PMET mais finos eram os mais condutores. Com isso, verificou-se que filmes de PMET com espessura da ordem de 10 nm eram mais compactos, ordenamentos e com mais altos valores de condutividade [13].

As várias etapas do processo de eletropolimerização do 3-metiltiofeno foram investigadas na literatura [14]. Os filmes obtidos foram analisados por microscopias de força atômica e eletrônica de varredura, sendo os resultados correlacionados aos obtidos por medidas cronoamperométricas e elipsométricas [14]. Primeiramente, os autores observaram que durante o processo de formação dos filmes, nos estágios iniciais de nucleação não havia o recobrimento total da superfície do eletrodo. Em uma segunda etapa, observaram que ocorria a sobreposição de núcleos e a formação de um filme com estrutura fibrosa e, finalmente, na terceira etapa, que havia um espessamento do filme até a formação de um filme com estrutura granular.

Outro estudo sobre a eletropolimerização do 3-metiltiofeno foi realizado sobre substratos de ITO e Pt [15]. Neste trabalho, observou-se que a etapa inicial de crescimento do filme de PMET variava de acordo com a natureza da superfície do eletrodo. Assim, enquanto que a polimerização do 3-metiltiofeno sobre os eletrodos de ITO se iniciava pela deposição de cadeias oligoméricas longas, sobre os eletrodos de Pt ocorria a deposição de oligômeros com cadeias curtas. Esses resultados revelaram que o processo de formação dos filmes de PMET depende consideravelmente da natureza da superfície do eletrodo. Apesar de outras variáveis também serem importantes (tipo de eletrólito de suporte, concentração do monômero, valores de potenciais aplicados durante a polimerização eletroquímica, etc.) é a

escolha do eletrodo quem vai determinar principalmente as características morfológicas dos filmes formados e a estabilidade (reatividade) das espécies formadas durante o processo global de polimerização.

1.5-Filmes poliméricos depositados sobre substratos modificados

Na última década, a busca por novas aplicações para a PANI e PMET direcionou muitos dos estudos para a deposição desses polímeros em superfícies modificadas. Na literatura [16] foi relatada que a presença de SAMs de dodecanotiol e 12-amino-1-dodecanotiol sobre substratos de Au influenciavam diferentemente a cinética de deposição eletroquímica de filmes de polipirrol e PANI. Para o polipirrol, a presença da SAM de dodecanotiol retardava inicialmente as etapas de deposição do polímero, mas tão logo a nucleação se iniciava, um filme se depositava rapidamente na superfície do substrato modificado [16]. Já para a SAM de 12-amino-1-dodecanotiol, a oxidação da anilina na superfície do eletrodo modificado Au/SAM era retardada em todos os estágios de formação do filme de PANI.

Em um outro trabalho, substratos de Au foram utilizados para a eletropolimerização do 3-metiltiofeno [17]. Filmes poliméricos de PMET foram depositados sobre Au em meio de acetonitrila variando-se o intervalo de potenciais de varredura, concentração do monômero,

tratamento do substrato de Au e sal de eletrólito. Após a aplicação de um certo valor de potencial final, que era alto o suficiente para a oxidação do monômero, observou-se um efeito de dissolução do substrato de Au, em particular quando era usado o tetrafluoroborato de tetrabutilamônio ($TBABF_4$) como sal de eletrólito. A dissolução foi atribuída à presença de íons cloreto presentes no $TBABF_4$, sendo que quando usado como sal de eletrólito o perclorato de lítio ($LiClO_4$), o efeito não era observado.

Outro estudo tratou da síntese eletroquímica e da caracterização de filmes de PMET sobre substratos de Au e Au/dodecanotiol [18]. A síntese foi realizada pela técnica de voltametria cíclica de potenciais e os filmes foram caracterizados por voltametria cíclica na solução livre de monômero, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X e AFM. Na obtenção da resposta voltamétrica dos substratos modificados Au/dodecanotiol, o uso de uma solução aquosa contendo hexacianoferrato (II) de potássio mostrou que a SAM de dodecanotiol depositada sobre Au apresentava um denso empacotamento das cadeias adsorvidas, impedindo assim a dissolução do Au durante as etapas de formação dos filmes poliméricos. A presença da SAM no substrato de Au inibiu a polimerização do 3-metiltiofeno em seus estágios iniciais, mas após um período de indução, filmes mais compactos e uniformes de PMET foram obtidos sobre os substratos modificados de Au/dodecanotiol.

IQSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

O uso de substratos modificados com SAMs de diferentes naturezas para a deposição de polímeros tem sido cada vez mais relatada. Isso mostra a importância de se melhor compreender como as modificações no substrato sólido influenciam as características do polímero então depositado sobre as superfícies modificadas.

1.6-Voltametria cíclica

O uso de técnicas eletroquímicas nos permite estudar as relações entre a voltagem, a corrente e o tempo durante uma reação de eletrólise em uma célula eletroquímica. Normalmente, nas medidas eletroquímicas se utiliza uma célula de um compartimento e uma saída para três eletrodos: o eletrodo de trabalho, que está sob investigação, o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, que juntamente com o eletrodo de trabalho permite a passagem da corrente elétrica no sistema. A Figura 6 ilustra uma célula eletroquímica utilizada para a síntese e a caracterização eletroquímica de diferentes materiais.

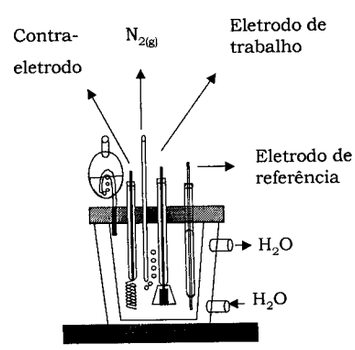

Figura 6-Esquema ilustrativo de uma célula eletroquímica.

A polimerização através de métodos eletroquímicos é geralmente realizada por técnicas potenciostáticas (corrente *versus* tempo), galvanostáticas (potencial *versus* tempo) ou potenciodinâmicas (potencial *versus* corrente). Dentre os métodos potenciodinâmicos, a voltametria cíclica de potenciais [19] é a técnica mais usada e consiste na aplicação de um intervalo de potenciais entre os eletrodos de trabalho e referência, sendo a direção de varredura de potenciais invertida em um potencial de interesse e a velocidade de varredura mantida linearmente constante. A aplicação deste intervalo de potenciais programado e controlável gera uma resposta de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo devido à ocorrência de reações de oxidação e redução na interface eletrodo/solução ou na superfície do eletrodo. Esta resposta é chamada de voltamograma cíclico e está esquematizada na Figura 7.

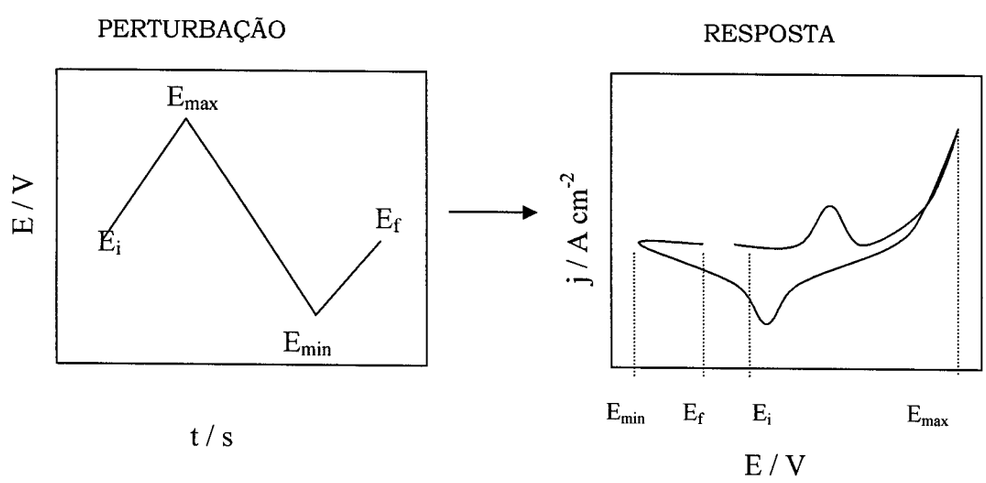

Figura 7-Esquema ilustrativo de um experimento de voltametria cíclica.

A voltametria cíclica é muito utilizada na investigação de mecanismos para a nucleação e de crescimento de filmes poliméricos, já que fornece uma avaliação qualitativa sobre os processos redox nos primeiros estágios da polimerização e do comportamento eletroquímico do filme em uma solução eletrolítica sem a presença do monômero de síntese.

Dentre os diferentes métodos de investigação de SAMs, a voltametria cíclica também se destaca pela sua sensibilidade de detecção de pequenos valores de correntes, da ordem de nanoamperes, correspondentes a processos de oxidação e redução que ocorrem na superfície do eletrodo. Essa característica torna possível a determinação da integridade de SAMs sobre diferentes substratos e a estimativa quantitativa do valor de cobertura da SAM, pela comparação entre os valores teórico e experimental das taxas de transferência eletrônica de espécies redox em solução [20]. Essas medidas serão detalhadas posteriormente.

1.7-Microscopia de força atômica

A técnica de microscopia de força atômica [21] (AFM do inglês *Atomic Force Microscopy*) faz parte de uma família de técnicas usadas para se medir as propriedades de superfície de sólidos e de filmes finos.

O microscópio de força atômica advém do microscópio de tunelamento (STM do inglês *Scanning Tunneling Microscope*), que possui como principal característica a proximidade entre uma ponta de prova e a superfície em análise, proximidade esta da ordem de alguns nanômetros. Seu funcionamento se baseia na possibilidade de se varrer a superfície da amostra (nas direções X e Y) com uma ponta de prova com o controle da distância (direção Z) entre a superfície e a ponta de prova. Esta varredura nas três direções é realizada por um dispositivo composto por cerâmicas piezoelétricas, conhecidas como *scanners* ou piezoelétricos de varredura (piezos). A Figura 8 ilustra estes componentes.

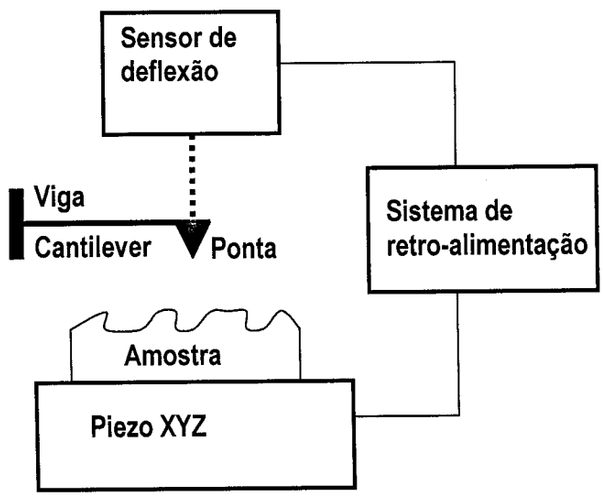

Figura 8-Componentes de um microscópio de força atômica.

Na literatura, a morfologia de filmes de PANI depositados por polimerização química sobre substratos de Au e Au modificado com vários tipos de SAMs, dentre elas de dodecanotiol, foi investigada pela

técnica de AFM [22]. Enquanto que os filmes depositados sobre os substratos modificados Au/dodecanotiol se mostraram com uma superfície homogênea e regular, para os demais tipos de SAM, bem como para o eletrodo de Au não modificado, a morfologia dos filmes de PANI não variou significativamente.

A técnica de AFM também foi utilizada com o intuito de se comparar as diferentes características morfológicas de filmes de PMET eletropolimerizados sobre eletrodos de Au e Au/dodecanotiol [18]. Neste trabalho, foi evidenciado que os filmes de PMET sobre eletrodos modificados Au/dodecanotiol apresentavam uma menor rugosidade em relação aos filmes obtidos sobre eletrodos não modificados de Au. Isso revela a influência da natureza do substrato na morfologia dos filmes de PMET e a importância da técnica de AFM para a caracterização de filmes poliméricos em diferentes superfícies sólidas.

1.8-Ângulo de contato

O estudo qualitativo sobre as características de adsorção de SAMs pode ser feito por medidas de ângulo de contato de líquidos sobre diferentes substratos. As características de molhabilidade do substrato base [23] para um determinado líquido ou gás estão relacionadas aos valores de tensão superficial dos materiais, tais como Au, Pt, ITO, SAMs de diferentes tipos. A somatória das tensões

superficiais de vários tipos de interfaces é dada pela Equação de Young:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \qquad (1)$$

sendo γ_{LV}, γ_{SV} e γ_{LS} as tensões superficiais (ou as energias livres superficiais) nas interfaces líquido-vapor, sólido-vapor e líquido-sólido, respectivamente e θ, o ângulo de contato. A Figura 9 esquematiza estas grandezas.

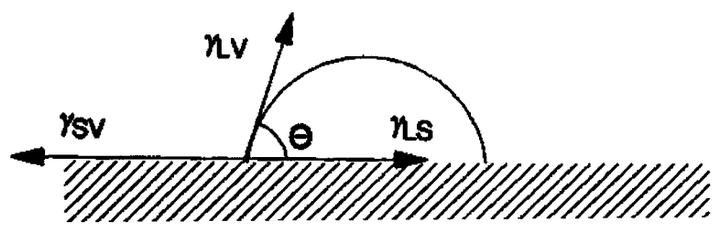

Figura 9-Ilustração da gota de um líquido sobre uma superfície sólida.

As moléculas presentes em materiais sólidos ou líquidos, quando em equilíbrio, interagem entre si por meio de forças de interação mútua. Em geral, essas forças atuam em todas as direções, porém, para moléculas presentes na região interfacial como, por exemplo, líquido-ar, a interação intermolecular se dá apenas entre as moléculas do mesmo estado físico, o que resulta em uma tensão na superfície do material, a chamada tensão superficial. Um líquido em contato com uma superfície sólida pode se espalhar totalmente sobre a superfície ou não, e neste caso, ele pode formar uma gota que não molha a superfície. Se o líquido não molha a superfície, isso significa

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

que a energia de coesão do líquido supera a energia de adesão na superfície sólida. As características de adesão são determinadas pelos valores de tensão superficial sólido-líquido-vapor, conforme a Equação de Young determina, e a molhabilidade de uma superfície para um determinado líquido pelo ângulo de contato, θ.

A partir de medidas de ângulo de contato é possível se ter uma valiosa estimativa a respeito da natureza das superfícies modificadas com SAMs. Na literatura, a hidrofobicidade de substratos modificados de Au/SAM foi caracterizado por medidas de ângulo de contato de gota séssil para SAMs de 9-alquilfluorenil [24] e que forneceu importantes informações quanto à natureza hidrofóbica dos substratos de Au/SAM.

Se considerarmos que é possível se obter os valores de taxa de transferência eletrônica de espécies redox em solução para a superfície de um substrato modificado, como discutiremos posteriormente, as características superficiais destes substratos fornecem, a partir de medidas de ângulo de contato, uma visão detalhada de como as SAMs estão recobrindo a superfície dos substratos. Ao considerarmos a deposição de um polímero sobre um substrato de Au e sobre um substrato de Au modificado com uma SAM, é também possível se avaliar se a presença da SAM favorece ou não a deposição do polímero sobre o substrato e como isso pode ocorrer.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1–Materiais

A anilina (Synth) foi destilada sob pressão reduzida e armazenada sob proteção da luz e calor. O 3-metiltiofeno (Avocado), dodecanotiol (Acros Organics), perclorato de lítio (Aldrich) e o hexacianoferrato (II) de potássio (Reagen) foram utilizados conforme recebidos. A acetonitrila (Aldrich) foi submetida a um tratamento com peneira molecular ativada. Os demais reagentes apresentavam grau para análise e foram utilizados conforme recebidos.

2.2-Métodos

2.2.1–Preparação e modificação do substrato de Au

Os substratos de Au foram preparados por evaporação do Au em lâminas de vidro com um tamanho aproximado de 1,5 cm^2. Antes da metalização, as lâminas de vidro foram lavadas com detergente, água, e imersas em uma solução piranha (H_2SO_4 concentrado/ H_2O_2 30%, 7:3 v/v) durante 30 minutos sob agitação ultra-sônica. Posteriormente, foram enxaguadas abundantemente em água ultrapura e secas em jato de $N_{2(g)}$. A metalização foi feita usando uma metalizadora Edwards FL 400 a uma pressão de 10^{-6} Torr, quando

foram depositados sobre as lâminas de vidro aproximadamente 150 nm de Au e 30 nm de Cr como camada de adesão entre o vidro e o Au. Em seguida, os substratos de Au foram lavados novamente em solução piranha por 1 minuto, em água ultrapura várias vezes e secos em jato de $N_{2(g)}$. Este procedimento foi realizado imediatamente antes de cada experimento eletroquímico. Os substratos modificados foram preparados pela técnica de automontagem conforme ilustra a Figura 10, sendo os substratos de Au imersos em uma solução de 1,0 mmol L^{-1} de dodecanotiol em álcool etílico absoluto. Após 24 h, os substratos foram enxaguados em álcool etílicos absoluto, secos em jato de $N_{2(g)}$ e utilizados nos experimentos.

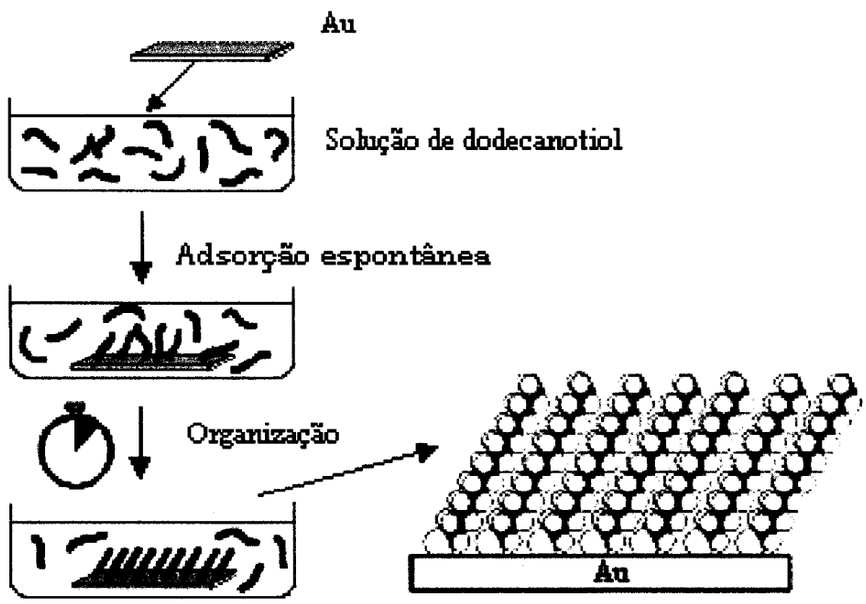

Figura 10-Processo de modificação de um substrato de Au por uma SAM de dodecanotiol.

2.2.2–Síntese eletroquímica da PANI e do PMET

Filmes de PANI e PMET foram sintetizados eletroquimicamente por voltametria cíclica em eletrodos de Au e Au modificado com uma monocamada automontada de dodecanotiol.

A PANI foi sintetizada em meio aquoso de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} e anilina 0,1 mol L^{-1} em uma célula eletroquímica padrão de um compartimento e saída para três eletrodos. O primeiro ciclo de varredura de potenciais para a oxidação da anilina foi realizado no intervalo de potenciais de 0,0 V a +1,0V *vs* ECS (eletrodo de calomelano saturado), cujo potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é de 241,2 mV. Nos ciclos seguintes, o potencial final foi recuado de +1,0 V para +0,9 V *vs* ECS. A velocidade de varredura de potenciais utilizada foi de 50 mV s^{-1} e uma placa de Pt com área de aproximadamente 5 cm^2 foi utilizada como contra-eletrodo. Antes de cada medida, foi borbulhado na célula eletroquímica $N_{2(g)}$ por 5 minutos. Os filmes obtidos foram lavados em uma solução aquosa de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} e suas respostas eletroquímicas foram obtidas na mesma solução, sem a presença do monômero. O intervalo de potenciais utilizado na resposta eletroquímica dos filmes de PANI foi de –0,2 V a +0,95 V *vs* ECS. Após a realização das medidas, os filmes foram secos em jato de $N_{2(g)}$ e acondicionados em recipientes apropriados para outras análises. Antes da realização de cada medida, a limpeza das células eletroquímicas foi feita utilizando-se uma

solução sulfonítrica (H_2SO_4 concentrado/HNO_3 concentrado, 1:1 v/v), água ultrapura em abundância e por último uma solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1}.

Para a síntese do PMET foi utilizada uma solução não aquosa de acetonitrila (ACN) contendo 0,2 mol L^{-1} de perclorato de lítio ($LiClO_4$) como sal de eletrólito e 3-metiltiofeno 0,1 mol L^{-1}. O eletrodo de referência utilizado foi um fio de Ag imerso em um capilar de Luggin contendo uma solução de $LiClO_4$ 0,2 mol L^{-1} em ACN. Este eletrodo é chamado de eletrodo quase-referência (Ag-QRE) e o seu potencial medido para uma solução de $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} em ACN foi de 123 mV *vs* ECS. Uma placa de Pt com área de aproximadamente 5 cm^2 foi utilizada como contra-eletrodo. A velocidade de varredura de potenciais foi de 50 mV s^{-1} e a síntese foi realizada no intervalo de potenciais de 0,0 V a +1,7 V *vs* Ag-QRE. Antes de cada medida eletroquímica, foi borbulhado $N_{2(g)}$ na célula eletroquímica durante 5 minutos. Os filmes obtidos foram lavados em ACN. Em seguida, o estudo das respostas eletroquímicas dos filmes de PMET foi feita em uma solução não aquosa de acetonitrila (ACN) contendo 0,2 mol L^{-1} de perclorato de lítio ($LiClO_4$) sem a presença do monômero em um intervalo de potenciais de 0,0 V a +1,7 V *vs* Ag-QRE. Os filmes foram secos em jato de $N_{2(g)}$ e acondicionados em recipientes apropriados para outras análises. Antes da realização das medidas, a limpeza da célula eletroquímica foi feita utilizando-se uma solução sulfonítrica, água ultrapura em abundância e por último, em ACN.

Todas as medidas eletroquímicas foram feitas utilizando-se um potenciostato/galvanostato PAR modelo 283 (EG&G, Princeton) acoplado a um microcomputador com *software* para aquisição de dados.

2.2.3–Medidas da taxa de transferência eletrônica

As medidas da taxa de transferência eletrônica de íons redox para a superfície de Au modificada com a SAM de dodecanotiol foram feitas pela técnica de voltametria cíclica em uma solução aquosa contendo 1,0 mmol L^{-1} $K_4Fe(CN)_6$ e 0,2 mol L^{-1} KCl com um intervalo de potenciais de -0,5 V a +0,5 V *vs* ECS e a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mVs^{-1}.

2.2.4–Medidas de AFM

A morfologia dos filmes de PANI e PMET foi estudada pela técnica de microscopia de força atômica (AFM) em um microscópio SPM Multimode–Nanoscope III da Digital Instruments.

2.2.5–Medidas de ângulo de contato

Os valores de ângulo de contato de gota séssil foram obtidos através da imagem de uma gota de água ultrapura (5 μL) sobre os

substratos de Au e Au/SAM. Os substratos foram cuidadosamente posicionados na horizontal para não haver desvio de inclinação e as imagens das gotas foram obtidas através de uma câmera CCD e imediatamente enviadas a um microcomputador. Para a análise da imagem foi usado o software *ImageTool* versão 3.0, quando foram medidos em triplicata os ângulos para os dois lados da gota. O valor de ângulo de contato foi determinado medindo-se o ângulo interno da gota entre a linha base da gota e a linha tangente à gota, conforme ilustrado na Figura 11.

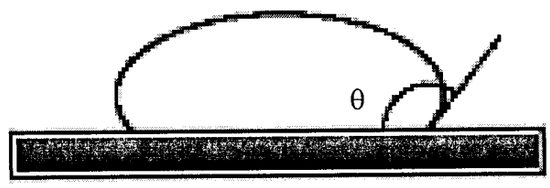

Figura 11-Ilustração do ângulo de contato, θ, entre a gota de um líquido e uma superfície sólida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1-Medidas de Ângulo de Contato

A molhabilidade das superfícies de Au e de Au/dodecanotiol pela água foi determinada por medidas de ângulo de contato de gota séssil. Os valores de ângulos de contato obtidos foram de 61° e 77° para as superfícies de Au e Au/SAM, respectivamente, sendo os valores medidos em triplicata nos dois lados da gota. A diferença nos valores de ângulo de contato para as duas superfícies é esperada, já que a superfície de Au foi modificada por moléculas de natureza hidrofóbica com uma longa cadeia alquílica. Essa modificação da superfície com o dodecanotiol resulta em uma superfície com uma natureza apolar e que leva sempre a valores de $\theta_{Au/SAM} > \theta_{Au}$ pela menor interação das cadeias alquílicas com a água.

As superfícies não modificadas de Au exibiram valores médios de ângulo de contato entre os dois lados da gota com uma maior variação do que encontrado nas superfícies modificadas Au/SAM (variação de 15° para as superfícies não modificadas de Au e de 4° para as superfícies modificadas Au/SAM). Isto se justifica em parte pela fácil contaminação das superfícies de Au quando em ambientes com atmosfera não controlada (ambiente de laboratório) [25], gerando uma alteração nas propriedades de superfícies do Au.

3.2-Medidas da taxa de transferência eletrônica

O método mais usado para se verificar a integridade de SAMs em substratos metálicos é o de determinação da taxa de transferência eletrônica de íons em solução para a superfície do substrato por voltametria cíclica de potenciais. Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados de Au/dodecanotiol foram obtidos e comparados aos voltamogramas cíclicos do eletrodo não modificado de Au em uma solução contendo um composto redox padrão, hexacianoferrato (II) de potássio. O uso de íons redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ em solução permite que seja possível se observar ou não a supressão da resposta de corrente do par redox no voltamograma cíclico para o eletrodo modificado com a SAM, o que revela a característica bloqueadora da SAM sobre o eletrodo.

Na Figura 12 podemos notar os baixos valores de densidade de corrente no voltamograma cíclico do eletrodo modificado Au/SAM em uma solução aquosa contendo $K_4[Fe(CN)_6]$ 1,0 mmol L^{-1} e KCl 0,5 mol L^{-1}. Este resultado indica uma baixa concentração de defeitos e um alto empacotamento da SAM sobre o Au.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

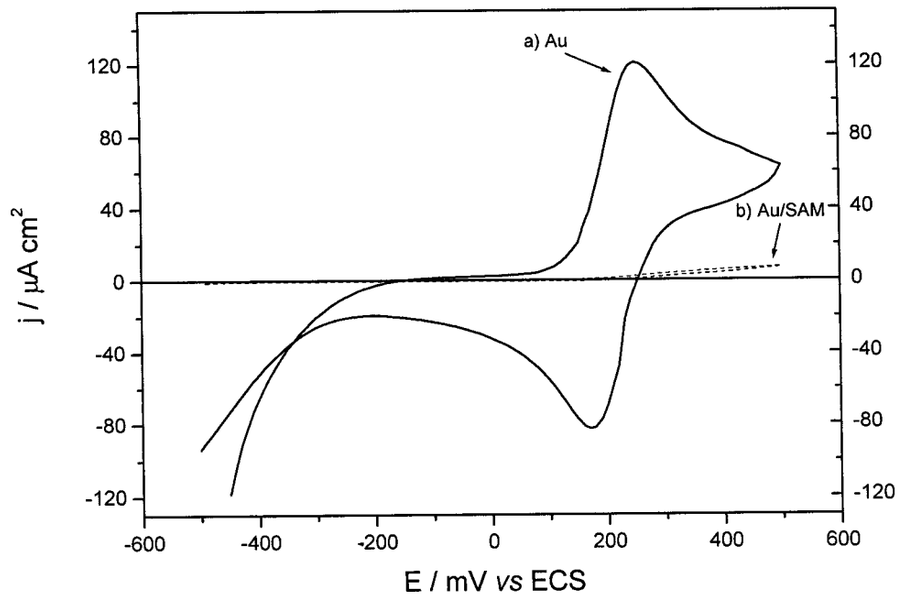

Figura 12–Resposta eletroquímica de eletrodos de: a) Au e b) Au/SAM em uma solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]$ 1,0 mmol L^{-1} e KCl 0,5 mol L^{-1}; v = 50 mV s^{-1}.

Quando uma monocamada automontada formada por uma longa cadeia alquílica está depositada sobre a superfície de um eletrodo, como o de Au, os processos faradáicos devido à presença de íons redox em solução são suprimidos. Com isso, a densidade de corrente elétrica devido às reações de oxi-redução do par redox, antes reversíveis, cai drasticamente tornando-se aproximadamente constante com a variação de potencial. Esta observação é consistente com a presença de uma camada isolante na superfície de um eletrodo com uma característica de baixa permeabilidade aos íons em solução.

3.3-Cálculo dos valores da taxa de transferência eletrônica teórica e experimental

Define-se um defeito em uma SAM como sendo a posição onde a superfície do substrato está exposta aos íons em solução. Esse defeito pode se caracterizar não somente pela ausência de uma molécula adsorvida em uma certa posição, mas também pela falha das moléculas adsorvidas com cadeias alquílicas que não bloqueiam a entrada de íons no substrato base, como mostra a Figura 13.

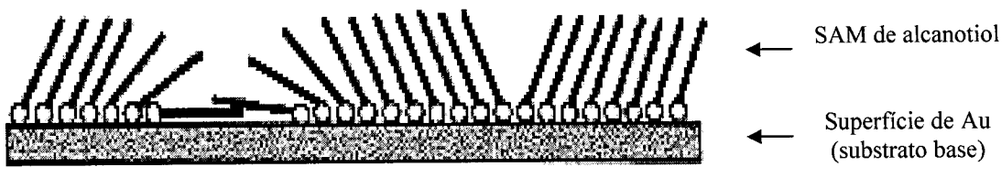

Figura 13-Esquema ilustrativo mostrando os possíveis defeitos em uma SAM (adaptado da referência [26]).

Ao considerarmos um eletrodo modificado Au/SAM livre de defeitos, a transferência de carga entre uma solução eletrolítica e o eletrodo deve ocorrer por tunelamento eletrônico. Assim, se o elétron tunela através de uma camada isolante (SAM) até o substrato base, a corrente redox em qualquer potencial deve diminuir exponencialmente com a espessura da SAM de acordo com a Eq. (2) [20]:

$$I = I_o \, e^{\beta d} \qquad (2)$$

EESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA Circulação

sendo I_o, a corrente no eletrodo de Au, β, o coeficiente de tunelamento eletrônico e d, a espessura da monocamada (comprimento da molécula de alcanotiol). Podemos obter a Eq. (3) a partir da Eq. (2):

$$k = k_o\, e^{-\beta d} \qquad (3)$$

sendo k_o e k, as constantes da taxa de transferência eletrônica nos eletrodos de Au e Au/SAM, respectivamente.

As constantes de taxa de transferência eletrônica experimental e teórica podem ser comparadas visando se estimar a existência de defeitos na monocamada. Se a constante de taxa de transferência eletrônica teórica dos íons $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ em um eletrodo Au/SAM livre de defeitos for menor do que a taxa de transferência eletrônica experimental, pode-se concluir que existem realmente defeitos na monocamada.

Para calcularmos a taxa de transferência eletrônica teórica do eletrodo Au/SAM usamos a equação (3). O valor obtido para d vale 14,63 Å para o dodecanotiol e foi obtido com o uso do software *ChemPro*. Para o par redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, k_o é 0,031 cm s^{-1} [20] e β vale 1,05 nm^{-1} por grupo metileno [20]. Com isso, a constante de taxa de transferência eletrônica teórica, k, calculada a partir da Eq. (3) vale 3,2 x 10^{-10} cm s^{-1}. A constante de taxa de transferência eletrônica experimental, k_{exp}, pode ser obtida pela Eq. (4) [20, 27]:

$$k_{exp} = RT / (F^2 R_t C_o) \quad (4)$$

sendo R, a constante dos gases, T, a temperatura, F, a constante de Faraday, R_t, a resistência obtida da transferência eletrônica e C_o, a concentração do par redox. Usando a região linear de baixo sobrepotencial do voltamograma cíclico (Figura 12), obtivemos um valor de R_t = 4,5 x 10^4 Ω cm^2 e conseqüentemente, k_{exp} = 5,9 x 10^{-9} cm s^{-1}.

Desta forma ao comparar os valores das taxas de transferência eletrônica teórica e experimental, notamos que o valor experimental obtido (5,9 x 10^{-9} cms^{-1}) é maior do que o valor teórico (3,2 x 10^{-10} cm s^{-1}). Esses resultados implicam afirmar que há defeitos nas SAMs de dodecanotiol nos eletrodos de Au/SAM e que o tunelamento eletrônico ocorre nestes defeitos, muito embora a técnica de voltametria cíclica tenha indicado um bom recobrimento da superfície e uma resposta eletroinativa para os substratos modificados Au/dodecanotiol. DIAO e colaboradores [20] reportaram que, para eletrodos Au/octadecanotiol, os valores das taxas de transferência eletrônica experimental e teórica obtidos são, respectivamente, 2,6 x 10^{-7} cm s^{-1} e 1,9 x 10^{-10}. Através destes valores, podemos notar que no caso dos eletrodos de Au/dodecanotiol, os valores das taxas de transferência eletrônica experimental e teórica diferiram dos valores encontrados para os eletrodos Au/octadecanotiol em duas ordens de grandeza, indicando que a SAM de dodecanotiol possui um menor número de defeitos.

3.4-Fração de cobertura da monocamada automontada

Sabe-se que a presença de uma monocamada automontada em um substrato sólido pode inibir a ocorrência de reações de transferência eletrônica em sua superfície. Com isso, reações de transferência de elétrons da solução para o eletrodo ocorrem somente em defeitos presentes na superfície modificada do eletrodo. A estimativa das características da superfície frente às reações de transferência eletrônica pode ser obtida a partir dos valores da taxa de transferência eletrônica, expressa em termos da fração de cobertura do substrato pela monocamada, como mostra a Eq. (5) [27]:

$$k_o = k\,(1-\phi) \qquad (5)$$

sendo k_o e k, as constantes de taxa de transferência eletrônica teórica e experimental, respectivamente, e ϕ, a fração de cobertura da monocamada.

Usando os valores de taxas de transferência eletrônica teórica ($3{,}2 \times 10^{-10}$ cm s^{-1}) e experimental ($5{,}9 \times 10^{-9}$ cm s^{-1}) obtidos anteriormente para a monocamada automontada de dodecanotiol, o valor de ϕ pode ser calculado a partir da Equação (5) e vale 0,94. Esse resultado indica que a monocamada automontada de dodecanotiol apresenta uma alta densidade de empacotamento, uma quantidade de

defeitos de apenas 6% e que, desta forma, o tunelamento eletrônico deve ocorrer nesta pequena fração descoberta da monocamada.

3.5-Síntese eletroquímica dos filmes de PMET

O processo de formação de filmes de PMET em substratos de Au e de Au/SAM foi estudado pela técnica de voltametria cíclica em uma solução não aquosa de ACN contendo $LiClO_4$ 0,2 mol L^{-1} como eletrólito de suporte e 3-metiltiofeno 0,1 mol L^{-1}. Os valores de potencial foram referenciados em relação ao eletrodo Ag-QRE.

As etapas de crescimento eletroquímico dos filmes de polímeros conjugados podem ser, em geral, resumidas nas seguintes etapas: i) oxidação do monômero e difusão dos monômeros oxidados para a superfície do eletrodo; ii) formação de oligômeros na interface eletrodo/solução até atingir uma supersaturação e iii) nucleação e crescimento do polímero na superfície do eletrodo [28]. Nos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 14 podemos observar uma corrente de oxidação do 3-metiltiofeno que se inicia nos valores de potenciais de 1390 mV e 1440 mV *vs* Ag-QRE para os eletrodos de Au e Au/SAM, respectivamente. A partir desses valores, pode-se verificar que há um aumento no valor do potencial inicial de oxidação do 3-metiltiofeno nos substratos modificados com a SAM de dodecanotiol. Os voltamogramas também indicam que a taxa de deposição dos polímeros nos dois eletrodos se mostrou

aproximadamente igual, conforme se evidencia pela pequena diferença nos valores obtidos de carga total final (Q), referentes a três ciclos da síntese, para os eletrodos de Au e Au/SAM: 3,68 mC cm^{-2} e 3,81 mC cm^{-2}, respectivamente. Estes valores indicam também que pode não haver uma diferença significativa na espessura dos filmes obtidos nos dois eletrodos.

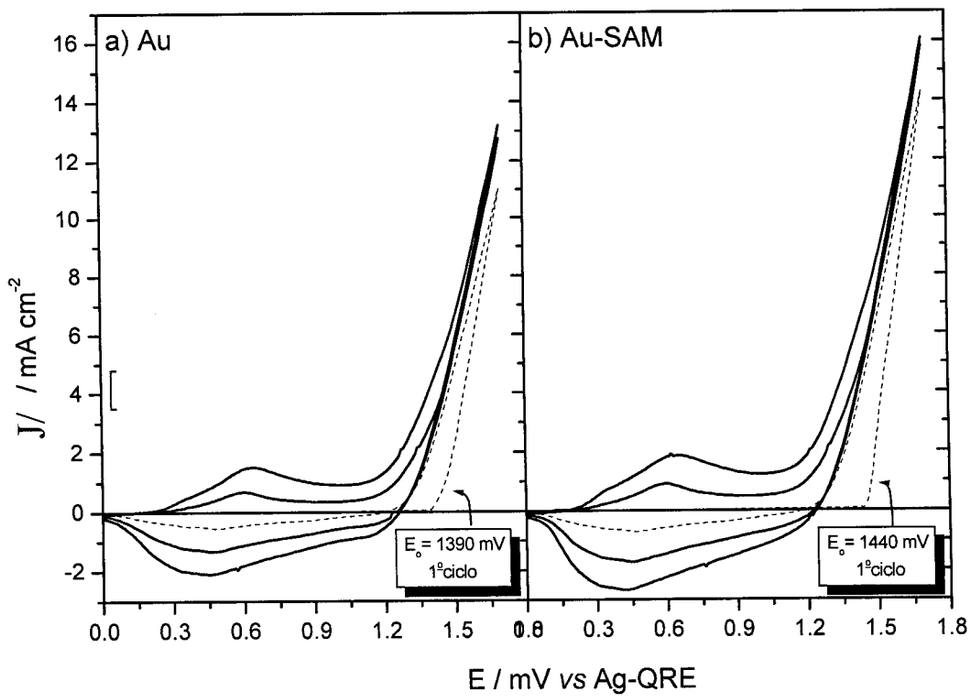

Figura 14-Voltamogramas cíclicos durante o processo de formação de filmes de PMET sobre eletrodos de: a) Au e b) Au/SAM em uma solução não aquosa de ACN contendo $LiClO_4$ 0,2 mol L^{-1} e 3-metiltiofeno 0,1 mol L^{-1}; v=50 mVs^{-1}.

Durante a síntese dos filmes de PMET, observamos também que para o aparecimento de uma camada visível de filme de PMET sobre a

superfície do eletrodo modificado Au/SAM era necessário mais tempo do que durante a síntese sobre o eletrodo não modificado de Au. GONÇALVES e IRENE [18] relacionaram isto à presença da SAM sobre o eletrodo de Au, que retarda a polimerização do PMET em seus primeiros estágios, porém, uma vez iniciado o processo de nucleação e de formação do filme, havia uma intensificação da velocidade de deposição do polímero sobre o substrato.

3.6-Resposta eletroquímica dos filmes de PMET

A Figura 15 mostra a resposta eletroquímica dos filmes de PMET em uma solução não aquosa de $LiClO_4$ 0,2 mol L^{-1} em ACN no intervalo de potenciais de 0,0 V a +1,70 V *vs* Ag-QRE. A resposta voltamétrica final foi obtida após 6 ciclos, sendo essa a resposta estabilizada dos filmes de PMET sobre os eletrodos de Au e Au/dodecanotiol.

Apesar dos processos de formação dos filmes de PMET sobre os substratos de Au e Au/SAM serem diferentes em seus estágios iniciais, as respostas eletroquímicas apresentaram as mesmas características. Na Figura 15 podemos observar que a resposta eletroquímica dos filmes de PMET não é alterada quando se utilizou o eletrodo Au/SAM. A pequena diferença no formato dos voltamogramas deve-se aos diferentes valores de carga obtidos, 3,68 mC cm^{-2} e 3,81 mC cm^{-2}, para

os eletrodos de Au e Au/SAM, respectivamente, ou seja, a uma diferença de espessura dos filmes.

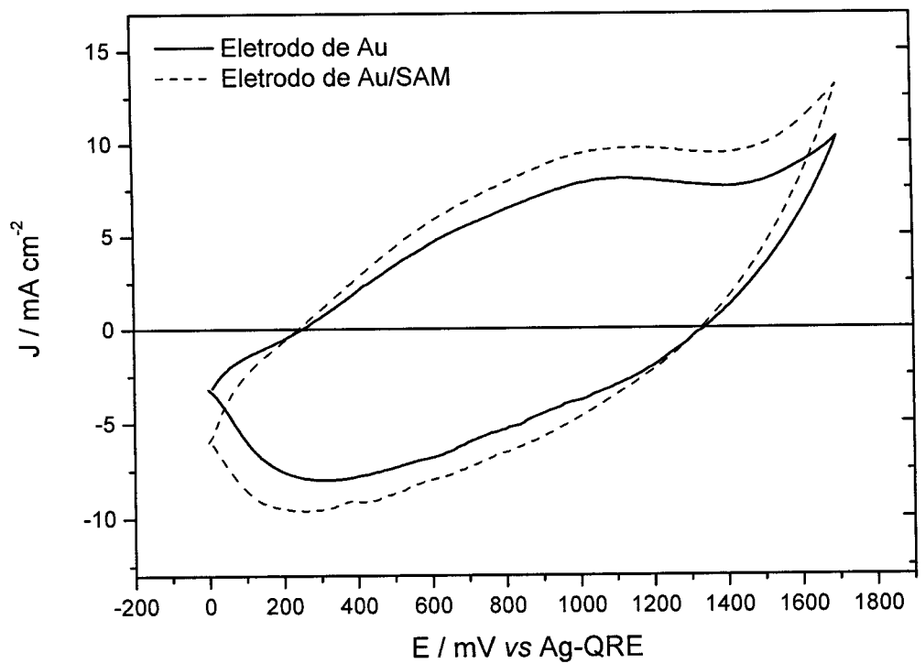

FIGURA 15-Resposta eletroquímica de filmes de PMET sobre eletrodos de: a) Au e b) Au/SAM em uma solução não aquosa de $LiClO_4$ 0,2 mol L^{-1} em ACN; v = 50 mVs^{-1}.

3.7-Síntese Eletroquímica dos Filmes de PANI

O processo de formação de filmes de PANI sobre os eletrodos de Au e Au/SAM foi estudado pela técnica de voltametria cíclica em uma solução aquosa de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} e anilina 0,1 mol L^{-1}. Na Figura 16 são apresentados os voltamogramas cíclicos durante a formação dos filmes de PANI sobre os eletrodos de Au e Au/SAM. Os valores de

potencial foram referenciados em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).

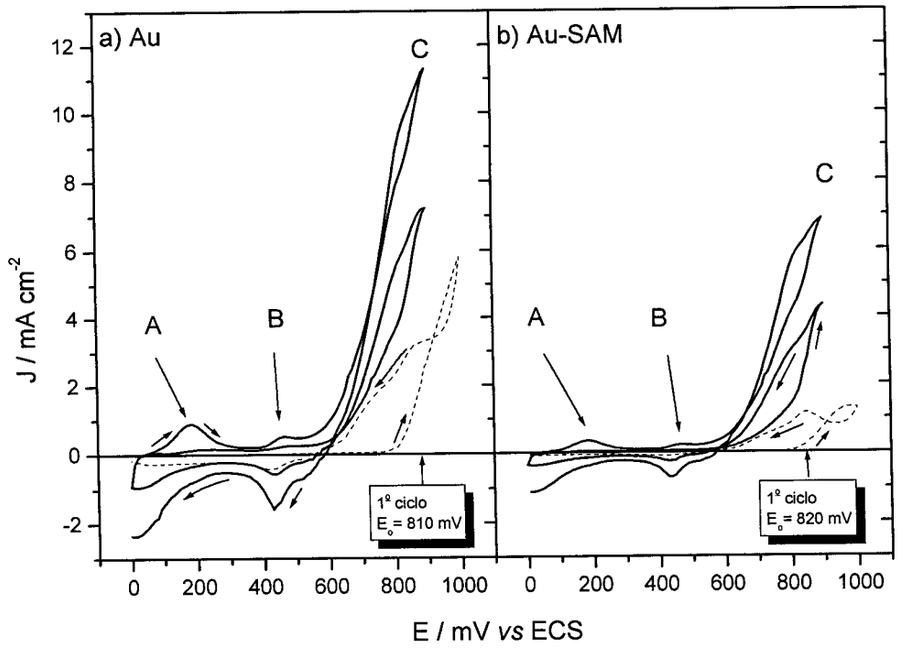

FIGURA 16-Voltamogramas cíclicos do crescimento de filmes de PANI sobre eletrodos de: a) Au e b) Au/SAM em uma solução aquosa de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} e anilina 0,1 mol L^{-1}; v=50 mVs^{-1}.

Na Figura 16 podemos observar um aumento gradual da corrente anódica a partir de 810 mV *vs* ECS, referente à oxidação da anilina sobre o eletrodo de Au. Para o eletrodo de Au/SAM, este valor é de 820 mV *vs* ECS. Na varredura reversa, se observa o aparecimento de um laço de corrente, que é relacionado na literatura ao processo de nucleação do polímero [29].

O valor de potencial inicial de oxidação para a anilina de 810 mV para 820 mV para os eletrodos de Au e Au/SAM, respectivamente, indica que a presença da monocamada de dodecanotiol sobre o eletrodo de Au, não altera o valor do potencial inicial de oxidação da anilina. Obtivemos também uma menor velocidade de crescimento do filme de PANI nos eletrodos modificados, conforme indicam os valores de carga total final (Q), de 14,4 mC cm^{-2} e 8,7 mC cm^{-2}, para os polímeros formados sobre os eletrodos de Au e Au/SAM, respectivamente.

Basicamente, os voltamogramas apresentados na Figura 16 apresentam dois processos redox A e B, sendo que eles estão relacionados à interconversão da PANI entre suas formas leucoesmeraldina e esmeraldina [9]. O pico catódico correspondente ao pico C´, que seria referente a interconversão da PANI de sua forma nigralina para pernigranilina, não é observado no voltamograma, pois a polimerização da anilina foi realizada recuando-se o valor do potencial anódico final. O primeiro ciclo foi obtido no intervalo de potenciais de 0,0 V a +1,0 V *vs* ECS e os ciclos subseqüentes, no intervalo de potenciais de 0,0 V a +0,9 V *vs* ECS. O recuo de potenciais foi usado para se evitar a degradação oxidativa do polímero que, quando em sua forma pernigranilina em solução aquosa, hidrolisa formando produtos com grupos *p*-benzoquinona/hidroquinona. [9].

3.8-Resposta Eletroquímica dos Filmes de PANI

A Figura 17 mostra a resposta eletroquímica dos filmes de PANI nos eletrodos de Au e Au/SAM em uma solução aquosa de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} no intervalo de potencial de -0,2 V a 0,95 V *vs* ECS. A resposta voltamétrica final desses filmes (estabilizada) foi obtida após 6 ciclos. Ao testarmos o número de ciclos que era necessário para se obter uma resposta eletroquímica estável dos filmes de PANI, observamos que os filmes nos substratos Au/SAM eram pouco aderentes e se desprendiam da superfície do substrato para o seio da solução após um número mínimo de 8 ciclos. Desta forma, escolhemos o valor de 6 ciclos para podermos obter a resposta eletroquímica dos filmes de PANI.

Na Figura 17 é apresentada a resposta eletroquímica dos filmes de PANI, onde observamos as mesmas características eletroativas dos polímeros nos diferentes substratos, Au e Au/SAM. A pequena diferença que se nota na Figura 17 se refere aos diferentes valores de densidade de corrente pelas diferentes espessuras dos filmes, evidenciadas pelos valores de carga final total (Q) de 14,4 mC cm^{-2} e 8,7 mC cm^{-2} para os eletrodos de Au e Au/SAM, respectivamente.

O processo redox A-A` representa a interconversão do polímero no estado de oxidação leucoesmeraldina para esmeraldina. O processo redox B-B´ representa os produtos de degradação oxidativa do polímero e é atribuído ao par redox *p*-benzoquinona/hidroquinona,

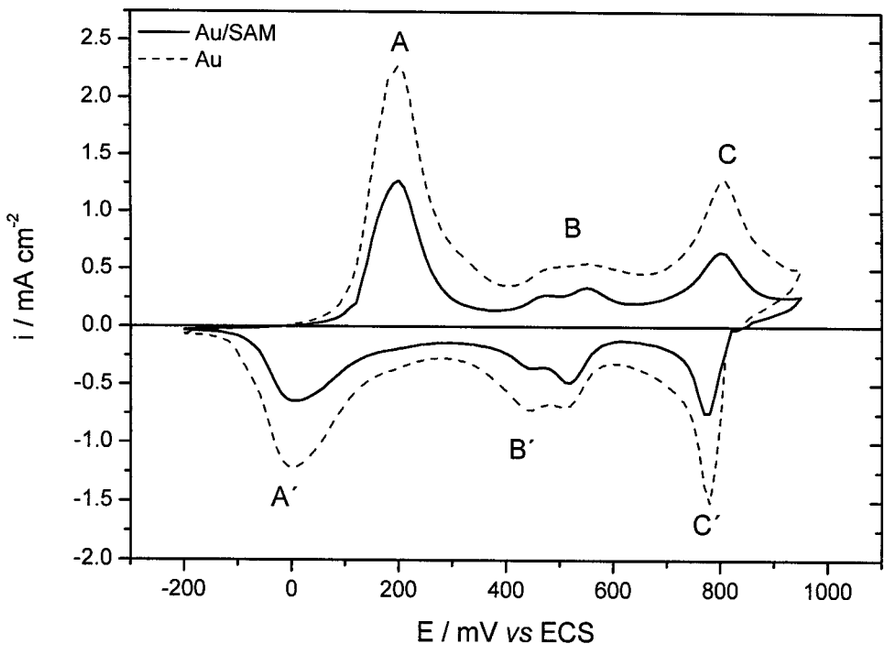

FIGURA 17-Resposta eletroquímica de filmes dos PANI sobre eletrodos de: a) Au e b) Au/SAM em uma solução aquosa de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1}; v = 50 mV s^{-1}.

apesar do recuo de potenciais utilizado na síntese. Na literatura, durante a síntese dos filmes de PANI, BUTTNER e HOLZE [30] mostraram que quando se obtém a resposta eletroquímica dos filmes de PANI sob mais baixos valores de potenciais em meio aquoso de H_2SO_4, o polímero ainda apresenta um certo grau de superoxidação devido à hidrólise da PANI nesse meio.

3.9–Morfologia dos Filmes de PANI e PMET

A morfologia dos filmes de PANI e PMET nos substratos de Au e Au/SAM foi estudada pela técnica de AFM e alguns resultados são apresentados nas Figuras 18 e 19. Os filmes de PANI e de PMET mostraram-se muito macios e não puderam ser medidos no modo de operação de contato, já que a ponta de prova do microscópio ao entrar em contato com o substrato, riscava o filme. Desta forma, as medidas de AFM foram realizadas no modo de operação *tapping*.

Na Figura 18 a) podemos observar que, enquanto o filme de PMET depositado sobre o eletrodo Au apresenta uma morfologia fibrilar com agregados lineares, em b), o filme de PMET depositado sobre o eletrodo Au/SAM apresenta uma morfologia sem definição aparente.

O filme depositado sobre o eletrodo de Au apresentou uma baixa rugosidade (RMS = 38,01 nm) quando comparado à rugosidade do filme depositado sobre o eletrodo de Au/SAM (RMS = 136,3 nm). GONÇALVES e IRENE [18] na síntese eletroquímica de filmes de PMET sobre eletrodos de Au e Au/dodecanotiol relataram características morfológicas semelhantes dos filmes de PMET sobre Au e Au/SAM. Essa diferença, em relação ao nosso trabalho, pode ser atribuída aos diferentes números de ciclos nas sínteses. Enquanto que no nosso trabalho foram realizados três ciclos para a síntese, o referido trabalho

realizou seis ciclos, o que pode ter acarretado em uma mudança na característica morfológica dos filmes de PMET.

O local indicado com uma seta na Figura 18b indica uma deformação na imagem causada pelo cantiléver do AFM. Isto ocorreu devido à grande diferença de altura entre dois platôs da amostra, fazendo com que a ponta de prova não conseguisse analisar a imagem pelo microscópio.

a) b)

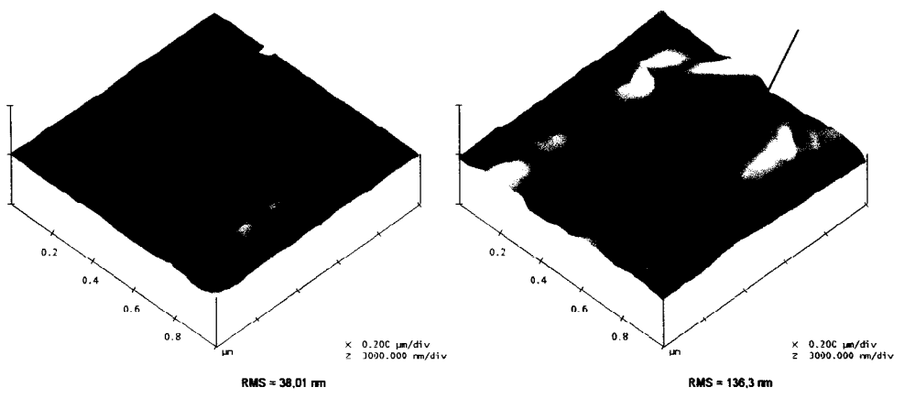

Figura 18–Imagens de AFM dos filmes de PMET sobre: a) eletrodo de Au e b) eletrodo de Au/SAM.

Os filmes de PANI além de se mostrarem muito macios retiveram uma certa umidade mesmo depois de secos em jato de $N_{2(g)}$ e de permanecerem vários dias em um dessecador sob vácuo. Por isso, as medidas de AFM destes filmes foram realizadas em meio aquoso. Uma possível influência nos resultados pelo uso do meio aquoso é de um pequeno embaçamento na imagem causado por uma pequena turgidez do filme.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

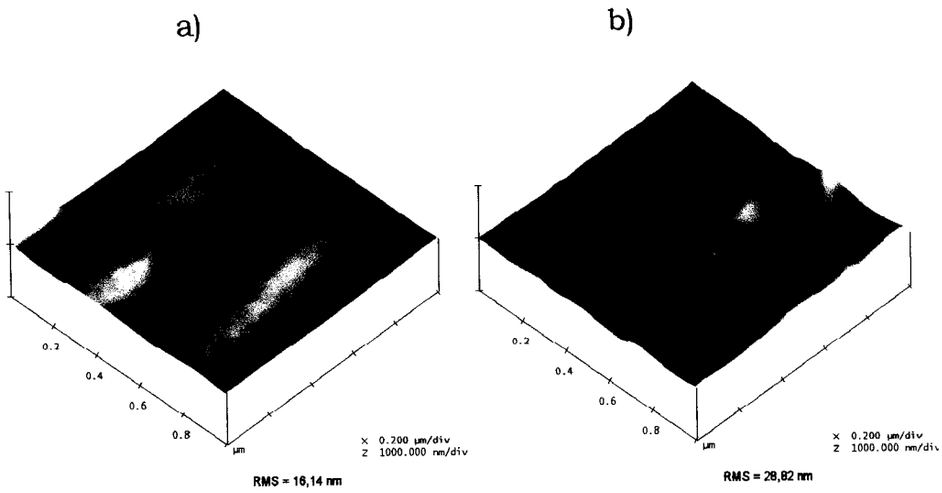

Figura 19–Imagens de AFM dos filmes de PANI sobre os eletrodos de: a) Au e b) Au/SAM.

A polimerização oxidativa da anilina sobre os eletrodos Au/SAM levou à formação de um filme com uma maior rugosidade (RMS = 28,82 nm) quando comparado à rugosidade do filme no eletrodo não modificado (RMS = 16,14 nm). Na Figura 19 a) a topografia do filme Au/PANI se apresenta sem a presença de agregados e em b), a topografia do filme se apresenta com agregados de largura média de 100 a 150 nm.

Como já observamos que a taxa de deposição da PANI é maior no eletrodo de Au do que no eletrodo Au/SAM e que a morfologia do filme em Au é mais homogênea e menos rugosa, temos que a presença da SAM de dodecanotiol em Au, além de dificultar a formação do filme de PANI, leva a maiores valores de rugosidade do filme e uma superfície heterogênea. Em parte, esses resultados contrastam com os obtidos por SAYRE e COLLARD [16] para filmes de polipirrol sobre

eletrodos de Au e Au/dodecanotiol. Nesse trabalho, os filmes depositados sobre Au/dodecanotiol apresentaram uma morfologia heterogênea em relação aos filmes depositados sobre Au. Isto nos permite pensar em possíveis trabalhos a serem realizados visando identificar se a presença da SAM de dodecanotiol leva ao crescimento de filmes poliméricos com características morfológicas de menor homogeneidade, independende do polímero utilizado.

As características morfológicas dos filmes de PMET e PANI depositados sobre os eletrodos Au/SAM podem sofrer influência dos defeitos presentes na monocamada automontada. O valor calculado anteriormente para a fração de cobertura da monocamada de dodecanotiol (0,94) revelou uma pequena quantidade de defeitos na SAM (6%), porém, estes defeitos podem influenciar as características de deposição dos filmes de PMET e PANI sobre os eletrodos Au/SAM. O maior valor de rugosidade encontrado nos filmes de PMET e PANI sobre os eletrodos modificados pode ser devido à presença de irregularidades na superfície da SAM de dodecanotiol, fazendo com que os filmes também cresçam de maneira irregular. Muitos autores estudam a deposição de polímeros sobre substratos Au/SAM sem determinar a presença de defeitos nas monocamadas e sem considerar que a deposição pode ocorrer inicialmente nesses defeitos.

4. CONCLUSÕES

O estudo sobre a síntese eletroquímica e a caracterização de filmes de PANI e de PMET sobre eletrodos de Au e Au/dodecanotiol revelou características peculiares de cada polímero sobre os diferentes substratos.

A partir dos resultados obtidos das medidas de ângulo de contato de gota séssil e das medidas da taxa de transferência eletrônica, concluímos que a monocamada automontada de dodecanotiol possui uma natureza hidrofóbica e um denso empacotamento. A supressão quase total da corrente elétrica do eletrodo de Au/dodecanotiol em meio de uma solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6$ mostrou que o dodecanotiol forma uma monocamada eletroinativa sobre a superfície de Au. Porém, a comparação entre os valores obtidos de taxa de transferência eletrônica teórica e experimental de íons redox para a superfície do eletrodo indicou que o tunelamento eletrônico pode ocorrer pela monocamada pela presença de defeitos. O alto valor de cobertura calculado para a SAM de dodecanotiol nos permitiu concluir que esses defeitos eram poucos, mas existem em porcentagem de 6%. Estes defeitos podem influenciar na morfologia dos filmes de PMET e PANI depositados sobre os eletrodos de Au/SAM, fazendo com que as irregularidades na SAM façam com que os filmes também cresçam de maneira irregular.

A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos durante a síntese do PMET pudemos concluir que a presença da SAM de dodecanotiol aumenta o valor do potencial inicial de oxidação do 3-metiltiofeno. Através dos valores de carga total final das sínteses de PMET sobre os eletrodos de Au e Au/SAM, notamos que as etapas de formação dos filmes não eram alteradas. Porém, enquanto que os filmes depositados sobre os eletrodos de Au/SAM apresentavam uma morfologia sem definição aparente, os filmes depositados sobre os eletrodos de Au apresentaram uma morfologia fibrilar, formada por agregados lineares. Os filmes depositados sobre Au apresentaram uma morfologia mais uniforme e menores valores de rugosidade quando comparados aos filmes depositados sobre Au/SAM.

Ao contrário do que se observou com o PMET, os voltamogramas cíclicos durante a síntese da PANI nos permitiu concluir que a presença da SAM de dodecanotiol sobre os eletrodos de Au acelera o processo de oxidação da anilina. Além disso, através dos valores de carga total final, observamos um valor menor de taxa de crescimento do filme de PANI no eletrodo Au/SAM. Em relação à análise morfológica, enquanto que os filmes de PANI depositados sobre os eletrodos de Au apresentaram uma morfologia sem a distinção de agregados, para os filmes depositados sobre os eletrodos Au/SAM foi possível distinguir agregados de largura média de 100 a 150 nm. O valor de rugosidade dos filmes de PANI nos eletrodos

Au/SAM mostrou-se muito maior do que o valor encontrado para os filmes em Au.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ULMAN, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films.* Academic Press: Boston, 1991.

[2] NUZZO, R.G.; ALLARA, D.L. *Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces.* J. Am. Chem. Soc., 105, 4481, 1983.

[3] SCHREIBER, F. *Structure and growth of self-assembled monolayers.* Progress in Surface Science, 65, 151, 2000.

[4] FINKLEA, H.O. *Electrochemistry of organized monolayers of thiols and related molecules on electrodes.* Electroanalytical chemistry: a series of advances, v. 19, Editors: BARD, A.J.; RUBINSTEIN, I. p.110, M. Dekker, 1996.

[5] SHIRAKAWA H.; LOUIS, E.J.; MACDIARMID, A.G.; CHIANG, C.K.; HEEGER, A.J. *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$.* J.C.S. Chem. Soc.: Chem. Comm., 578, 1977.

[6] CHIANG, J-C.; MACDIARMID, A.G. *Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime.* Synthetic Metals, 13, 193, 1986.

[7] SKOTHEIM T.A.; ELSENBAUMER, R.L.; REYNOLDS, J.R. *Handbook of Conducting Polymers*, p.531, M. Dekker, New York, 1986.

[8] EIRAS, C. *Caracterização eletroquímica da polianilina e compósitos de negro de acetileno/polianilina em meio não-aquoso. Efeito do cloreto de tionila.* Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1999.

[9] HUANG, W.; HUMPHREY, B.O.; MACDIARMID, A.G. *Polyaniline, a novel conducting polymer.* J. Chem. Soc.: Faraday Trans. 82: 2385, 1986.

[10] SATO, M.; TANAK, S.; KAERIYAMA, K. *Electrochemical preparation of highly conducting polythiophene films.* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 713, 1985.

[11] UEHARA, K.; ICHIKAWA, T.; SERIKAWA, T.; YSHIKAWA, S.; EHARA, S.; TSYNOOKA, M. *Redox reaction at the two-layer interface between aluminum and electropolymerized poly(3-methylthiophene).* Thin Solid Films 322, 198, 1998.

[12] TRIVEDI, D.C. *Polyanilines.* Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymer: Vol. 2. Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties. Chapter 12. Edited by H. S. Nalwa. p.505, John Wiley &Sons Ltd, 1997.

[13] YASSAR, A.; RONCALI, J.; GARNIER, F. *Conductivity and conjugation length in poly(3-methylthiophene) thin films.* Macromolecules 22, 804, 1989.

[14] CHAO, F.; COSTA, M.; TIAN, C. *Different steps in electrodeosition of poly(3-methylthiophene) films on Pt electrodes studied by ellipsometry, SEM and AFM techniques.* Synth. Met., 53: 127, 1993.

[15] LUKKARI, J. ALANKO, M.; PITKANEN, V.; KLEEMOLA, K. & KANKARE, J. *Photocurrente spectroscopic study of the initiation and growth of poly(3-methylthiophene) films on electrode surfaces with different adsorption properties.* J. Phys. Chem., 98: 8525, 1994.

[16] SAYRE, C.N.; COLLARD, D.M. *Electrooxidative deposition of polypyrrole and polyaniline on self-assembled monolayer modified electrodes.* Langmuir 13, 714, 1997.

[17] GONÇALVES, D.; IRENE, E.A. *A study of gold-coated glass as electrodes for electropolymerization of 3-methylthiophene.* Langmuir 17, 5031, 2001.

[18] GONÇALVES, D.; IRENE, E.A. *The protective nature of dodecanethiol self-assembled monolayers deposited on Au for the electropolymerization of 3-methylthiophene.* Electroanalysis 15, No. 7, 652, 2003.

[19] Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications.* John Wiley & Sons, New York, 1980.

[20] DIAO P.; JIANG, D; CUI, X.; GU, D.; TONG, R.; ZHONG, B. *Studies of structural disorder of self-assembled thiol monolayers on gold by cyclic voltammetry and ac impedance.* J. of Electroanalytical Chemistry 464, 61, 1999.

[21] SILVA, M.A.P. *Análise de superfície de filmes finos de polianilina depositados em diferentes substratos por microscopia de força atômica.* Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.

[22] MAZUR, M.; KRYSINSKI, P. *Polymer sandwiches: polyaniline films deposited on thiol-coated gold by chemical in situ method.* Thin Solid Films 396, 131, 2001.

[23] GARBASSI, F. *Polymer surfaces: from physics to technology.* John Wiley & Sons Ltd, 2000.

[24] KITTREDGE, K.W.; FOX, M.A.; WHITESELL, J.K. *Effect of alkyl chain length on the fluorescence of 9-alkylfluorenyl thiols as self-assembled monolayers on gold. J. Phys. Chem. B 105, 10594, 2001.*

[25] BAIN, G.D. TROUGHTON, E.B.; TAO, Y.-T.; PARIKH, A.N.; NUZZO, R.G. *Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold* J. Am. Chem. Soc. 111, 321, 1989.

[26] DIAO P.; JIANG, D.; CUI, X.; GU, D.; TONG, R.; ZHONG, B. *Unmodified supported thiol/lipid bilayers: studies of structural disorder and conducting mechanism by cyclic voltammetry and AC impedance.* Bioelectrochemistry and Bioenergetics 48, 469, 1999.

[27] SABATANI, E.; RUBINSTEIN, I. *Organized self-assembling monolayers on electrodes. 2. Monolayer-based ultramicroelectrodes for the study of very rapid electrode kinetics.* J. Phys. Chem., 91, 6663, 1987.

[28] ABRANTES, L.M.; CORREIA, J.P. *On the initiation and growth of polymer films onto electrode surfaces.* Electrochimica Acta 44, 1901, 1999.

[29] FLETCHER, S.; HALLIDAY, C.S.; GATES, D.; WESTCOTT, M.; LWIN, T.; NELSON, G. *The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential.* J. Electroanal. Chem., 159, 267-285, 1983.

[30] BUTTNER, E.; HOLZE, R. *Hydroquinone oxidation electrocatalysis at polyaniline films.* Journal of Electroanalytical Chemistry 508, 150-155, 2001.