

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

## **TESE DE DOUTORADO**

# APLICAÇÃO DA RESSONÂNCIA DE PLÁSMON DE SUPERFÍCIE E DA MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO NA INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS INTERFACIAIS VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE SENSORES

**Flavio Santos Damos** 

Orientador: Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota

Campinas - SP Junho de 2006

### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Damos, Flavio Santos. D187a Aplicação da ressonância de plásmon de superfície e da microbalança de cristal de quartzo na investigação de processos interfaciais visando o desenvolvimento de sensores / Flavio Santos Damos. -- Campinas, SP: [s.n], 2006. Orientador: Lauro Tatsuo Kubota. Tese - Universidade Estadual de Campinas

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

 Ressonância de plásmon de superfície.
 Microbalança de cristal de quartzo. 3. Sensores.
 Kubota, Lauro Tatsuo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Applications of surface plasmon resonance and quartz crystal microbalance in the investigation of interface processes intending the sensors development

**Palavras-chaves em inglês:** Surface plasmon resonance, Quartz crystal microbalance, Sensors

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Lauro Tatsuo Kubota (Orientador - UNICAMP); Watson Loh (Titular - UNICAMP); Claudia Longo (Titular - UNICAMP); Roberto Manuel Torresi (Titular - IQ USP); Francisco Carlos Nart (Titular - IQSC); Celso Aparecido Bertran (1. suplente); Túlio Matêncio (2. suplente)

Data de defesa: 06/06/2006

#### **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota (Orientador)

Prof. Dr. Francisco Carlos Nart (IQSC-USP)

Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi (IQSP-USP)

Prof. Dra. Cláudia Longo (IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. Watson Loh (IQ-UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **Flavio Santos Damos**, aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de Junho de 2006.

> Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota (Presidente da Banca)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda a minha família pelo amor, carinho, compreensão e incentivo sempre depositado em mim. Ao eterno companheirismo de Rita Luz e ao pequeno Flavio Gabriel Luz Damos.

# Agradecimentos

*Ao Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota, pela segura orientação, apoio e incentivo depositados, tornando possível e prazeroso o desenvolvimento deste trabalho.* 

Ao Prof. Auro Tanaka e à Profa. Sônia Tanaka, pelo constante incentivo ao longo dos últimos anos.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Aloise Pilli, pela gentil ajuda dispensada.

Ao Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi, pelo tempo e ajuda dispensados.

Aos ex. e atuais companheiros do LEEDS com os quais foram divididos os últimos três anos de aprendizado.

Aos funcionários do Instituto de Química pela atenciosa e amigável forma com que sempre se dirigem aos alunos, em especial aos da biblioteca bem como os da CPG.

À FAPESP pela bolsa e auxílios concedidos.

À Deus, que nos fortalece nos momentos mais difíceis.

#### CURRICULUM VITAE

#### Flavio Santos Damos Data e Local de Nascimento: 17 / 04 / 1978 – São Luís (Maranhão)

#### I. Formação Acadêmica

#### I.1. Graduação

#### I. 1. 1. Bacharelado e Licenciatura em Química

Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA. Inicio: 1997/Conclusão: 2000. Local: São Luís - MA

#### I. 2. Mestrado em Química Analítica

Universidade Federal do Maranhão – UFMA Titulo da Dissertação: *Aplicação do Complexo Tetra(N-metil-4-piridil)-porfirina de Ferro na Construção de um Sensor Biomimético para Detecção de Compostos Fenólicos* 

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

Início: março de 2001 / Conclusão: março de 2003

#### II. Produção Científica II. 1. Artigos Publicados

II. 1. 1. Damos F. S., Luz R. C. S. e Kubota, L. T., Determination of Thickness, Dielectric Constant of Thiol Films, and Kinetics of Adsorption Using Surface Plasmon Resonance, Langmuir, 21, 2005, 602-609.

II. 1. 2. Damos, F. S.; Luz R. C. S. e Kubota, L. T., Study of poly(methylene blue) ultrathin films and its properties by electrochemical surface plasmon resonance, Journal of Electroanalytical Chemistry, 581, 2005, 231-240.

II. 1. 3. Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; de Oliveira, A. B.; Beck, J. e Lauro Tatsuo Kubota, Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a lithium tetracyanoethylenide (LiTCNE) modified glassy carbon electrode, Talanta, 64, 2004, 935-942.

II. 1. 4. Damos, F. S.; Luz, R. C. S. e Kubota, L. T., Investigations of ultrathin polypyrrole films: Formation and effects of doping/dedoping processes on its optical properties by electrochemical surface plasmon resonance, Electrochimica Acta, 51, 2006, 1304-1312.

II. 1. 5. Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; de Oliveira, A. B.; Beck, J. e Kubota, L. T., Development of a sensor based on tetracyanoethylenide (LiTCNE)/poly-L-lysine (PLL) for dopamine determination, Electrochimica Acta, 50, 2005, 2675-2683.

II. 1. 6. Damos, F. S.; Sotomayor, M. D. P. T.; Kubota, L. T.; Tanaka, S. M. C. N. e Auro Atsushi Tanaka. Título do Artigo: Iron(III) tetra-(N-methyl-4-pyridyl)-porphyrin as a biomimetic catalyst of horsehadish peroxidase on the electrode surface: An amperometric sensor for phenolic compound determinations, The Analyst, 128, 2003, 255-259.

II. 1. 7. Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; de Oliveira, A. B.; Beck, J. e Lauro Tatsuo Kubota, Development of a voltammetric sensor for catechol in nanomolar levels using a modified electrode with Cu(phen)<sub>2</sub>(TCNQ)<sub>2</sub> and PLL, Sensors and Actuators, B, Artigo no prelo.

II. 1. 8. Santos, W. J. R.; Sousa, A. L.; Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; Kubota, L. T.; Tanaka A. A. e Tanaka, S. M. C. N., Amperometric Sensor for nitrite using glassy carbon electrode modified with alternating layers of iron(III) tetra-(N-methyl-4-pyridyl)- porphyrin and cobalt tetrasulphonated phthalocyanine, Talanta, Artigo no prelo.

II. 1. 9. Damos, F. S.; Luz, R. C. S.; Tanaka, A. A. e Kubota, L. T., Investigation of nanometric films of doped polyaniline by using electrochemical surface plasmon resonance and electrochemical quartz crystal microbalance, Journal of Electroanalytical Chemistry, 589, 2006, 70-81.

II. 1. 10. Damos, F. S.; Mendes, R. K. e Kubota, L. T.Título do Artigo: Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superficies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores, Química Nova, 27, 2004, 970-979.

II. 1. 11. Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; Tanaka, A. A. e Kubota, L. T., Dissolved oxygen sensor based on cobalt tetrasulphonated phthalocyanine immobilized in poly-L-lysine film onto glassy carbon electrode, Sensors and Actuators B, 114, 2006, 1019-1027.

II. 1. 12. Luz, R. C. S.; Moreira, A. B.; Damos, F. S.; Tanaka, A. A. and Kubota, L. T., Cobalt tetrasulphonated phthalocyanine immobilized on poly-l-lysine film onto glassy carbon electrode as amperometric sensor for cysteine, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Artigo no prelo.

#### II. 2. Participação em Eventos Técnico-Científicos (período 2004-2005)

II. 2. 1. Damos, F. S.; Silva, I. S.; Kubota, L. T.; Tanaka, A. A., Iron(III) tetra-(N-methyl-4-pyridyl)-porphyrin modified electrode as a peroxidase biomimetic sensor. 54<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. São Pedro, São Paulo, Brasil.

II. 2. 2. Damos, F. S.; Kubota, L. T., Determinação da espessura, constante dielétrica de filmes de tióis e investigação da cinética de adsorção empregando SPR. 27<sup>a</sup> Reunião anual da sociedade brasileira de química-27<sup>a</sup> SBQ. Salvador, Bahia.

II. 2. 3. Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; Oliveira, A. B.; Beck, J. e Kubota, L. T., Determinação voltamétrica de 4-nitrofenol em eletrodo de carbono vítreo modificado com tetracianoetileneto de lítio. 27<sup>a</sup> Reunião anual da sociedade brasileira de química-27<sup>a</sup> SBQ. Salvador, Bahia.

II. 2. 4. Luz, R. C. S.; Damos, F. S. e Kubota, L. T., Investigações da formação e propriedades de filmes ultrafinos de polipirrol usando ressonância de plásmon de superfície e eletroquímica. 28<sup>a</sup> Reunião anual da sociedade brasileira de química-28<sup>a</sup> SBQ. Poços de Caldas, Minas Gerais.

II. 2. 5. Luz, R. C. S.; Damos, F. S. e Kubota, L. T., Estudos das propriedades de filmes nanométricos de azul de metileno usando eletroquímica com ressonância de plásmon de superfície. 28<sup>a</sup> Reunião anual da sociedade brasileira de química-28<sup>a</sup> SBQ. Poços de Caldas, Minas Gerais.

II. 2. 6. Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; Tanaka, A. A. e Kubota, L. T., Sensor voltamétrico para oxigênio a base de carbono vítreo modificado com ftalocianina tetrasulfonada de cobalto (CoTsPc) e poli-L-lisina (PLL). 28<sup>a</sup> Reunião anual da sociedade brasileira de química-28<sup>a</sup> SBQ. Poços de Caldas, Minas Gerais.

II. 2. 7. Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; Oliveira, A. B.; Beck, J. e Kubota, L. T., Desenvolvimento de um sensor voltamétrico para catecol usando um eletrodo modificado com  $Cu(phen)_2(TCNQ)_2$  e PLL. 28<sup>a</sup> Reunião anual da sociedade brasileira de química-28<sup>a</sup> SBQ. Local de Realização do evento: Poços de Caldas, Minas Gerais.

II. 2. 8. Linares, E. M.; Damos, F. S. e Kubota, L. T., Estudo da modulação do potencial de oxi-redução da dopamina usando eletroquímica e ressonância de plásmon de superfície (ERPS). 28<sup>a</sup> Reunião anual da sociedade brasileira de química-28<sup>a</sup> SBQ. Poços de Caldas, Minas Gerais.

II. 2. 9. Damos, F. S.; Luz, R. C. S.; Tanaka, A. A. e Kubota, L. T., Investigação de filmes ultrafinos de polipirrol dopado com ftalocianina tetrasulfonada de cobalto por SPR e MCQ. 13° Encontro Anual de Química Analítica – 13° ENQA. Local de Realização do evento: Niterói, Rio de Janeiro.

II. 2. 10. Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; Oliveira, A. B.; Beck, J. e Kubota, L. T., Estudos eletroanalítico e eletroquímico da oxidação de dopamina sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de LiTCNE e PLL.  $13^{\circ}$  Encontro Anual de Química Analítica –  $13^{\circ}$  ENQA. Niterói, Rio de Janeiro.

II. 2. 11. Teófilo, R. F.; Damos, F. S.; Ceragioli, H. J.; Peterlevitz, A. C.; Ferreira, M. M. C.; Baranauskas, V. e Kubota, L. T., Comportamento e caracterização eletroquímica de microeletrodo de diamante dopado com boro em fio de tungstênio.  $13^{\circ}$  Encontro Anual de Química Analítica –  $13^{\circ}$  ENQA. Niterói, Rio de Janeiro.

II. 2. 12. Damos, F. S.; Luz, R. C. S. e Kubota, L. T., Investigação de propriedades ópticas e elétricas de filmes de polipirrol usando ressonância de plásmon de superfície modulado eletroquimicamente. XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica– XIV SIBEE, Teresópolis, Rio de Janeiro.

II. 2. 13. Damos, F. S.; Luz, R. C. S. e Kubota, L. T., Medidas de ressonância de plásmon de superfície tempo-diferencial aplicadas à analise eletroquímica. XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica– XIV SIBEE. Teresópolis, Rio de Janeiro.

II. 2. 14. Luz, R. C. S.; Damos, F. S. e Kubota, L. T., Desenvolvimento de um sensor voltamétrico a base de LiTCNE-PLL para determinação de p-nitrofenol em amostras ambientais. XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica– XIV SIBEE. Teresópolis, Rio de Janeiro.

II. 2. 15. Luz, R. C. S.; Damos, F. S. e Kubota, L. T., Desenvolvimento de um sensor para determinação de dopamina (DA) usando um eletrodo modificado com tetracianoetileneto de lítio (LiTCNE). XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica- XIV SIBEE. Teresópolis, Rio de Janeiro.

II. 2. 16. Damos, F. S.; Luz, R. C. S. e Kubota, L. K., Estudo in situ das propriedades de filmes nanométricos de poli(pirrol)-poli(b-ciclodextrina) por RPS e MCQ. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – XV SIBEE. Londrina, Paraná.

II. 2. 17. Damos, F. S.; Luz, R. C. S.; Tanaka, A. A. e Kubota, L. T., Investigações de filmes nanométricos de polianilina empregando RPS e MCQ. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – XV SIBEE. Londrina, Paraná.

II. 2. 18. Moreira, A. B.; Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; Reis, A. P.; Tanaka, T. T. e Kubota, L. T., Desenvolvimento de um sensor amperométrico para cisteína. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – XV SIBEE Londrina, Paraná.

II. 2. 19. Duarte, J. C.; Luz, R. C. S.; Damos, F. S. e Kubota, L. T., Sensor para hidrazina utilizando pasta de carbono modificada com SiO2/TiO2/LiTCNQ. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – XV SIBEE. Londrina, Paraná.

II. 2. 20. Damos, F. S.; Lomba, B.; Nogueira, A. F. e Kubota, L. T., Estudo In Situ das Propriedades de Filmes Nanométricos de Poli (3-Octiltiofeno) por MCQ E RPS. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – XV SIBEE. Londrina, Paraná.

II. 2. 21. Linares, E. M.; Damos, F. S. e Kubota, L. T., Estudo dos efeitos do EDTA sobre o comportamento redox da dopamina por Ressonância de Plásmon de Superfície (SPR) acoplado à Eletroquímica. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – XV SIBEE. Londrina, Paraná.

#### II. 3. Prêmios resultantes de Atividade Científica.

II. 3. 1. Comunicação Premiada apresentada na 28 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (divisão Eletroquímica e Eletroanalítica) – ano: 2005. Título da comunicação: Estudos das propriedades de filmes nanométricos de azul de metileno usando eletroquímica com ressonância de plásmon de superfície.

II. 3. 2. Comunicação Premiada apresentada no 12 Encontro Nacional de Química Analítica (divisão Sensores) – ano: 2003. Título da comunicação: Sensor amperométrico a base de ftalocianinas de manganês para determinação para determinação de compostos fenólicos.

#### RESUMO

Aplicação da Ressonância de Plásmon de Superfície e da Microbalança de Cristal de Quartzo na Investigação de Processos Interfaciais Visando o Desenvolvimento de Sensores. O presente trabalho descreve as aplicações da ressonância de plásmon de superficie (surface plasmon resonance-SPR) e da microbalança de cristal de quartzo (quartz crystal microbalance-QCM) na investigação de processos interfaciais, visando o melhor entendimento e aplicação dos sistemas investigados bem como o estabelecimento das aplicações da técnica SPR aliada à eletroquímica. Neste sentido são apresentadas investigações do comportamento óptico-eletroquímico da molécula de azul de metileno (sistema 1), polímeros condutores (sistema 2) e monocamadas auto-organizadas (sistema 3). A escolha de tais sistemas, embora distintos, tem a finalidade de exploração ampla da técnica SPR na investigação de processos superficiais e interfaciais. O uso da técnica SPR na investigação do sistema 1 mostra a sua aplicabilidade no monitoramento do intumescimento de filmes em dimensões nanométricas e a investigação de processos adsortivos e difusionais com elevada sensibilidade. Assim sendo, a técnica SPR foi aplicada na investigação de processos de formação de filmes finos de polímeros condutores, bem como os processos de dopagem destes filmes. Neste sentido, foi investigada a eletropolimerização do pirrol e da polianilina bem como o efeito de dopantes aniônicos sobre as propriedades ópticas e eletroquímicas destes materiais. As medidas ópticas obtidas foram correlacionadas aos processos de dopagem e desdopagem dos filmes confeccionados mediante um estudo comparativo destes processos por QCM tendo em vista a consolidação da mesma na investigação de tais processos. Por fim, com o propósito de explorar a sensibilidade da técnica SPR a sistemas de dimensões sub-nanométricas, foram investigadas monocamadas auto-organizadas de ácido 11-mercapto-undecanóico e mono(6deoxi-6-mercapto)-β-ciclodextrina. Neste sentido, foram determinadas a espessura e a constante dielétrica destes filmes, assim como a cinética de adsorção destes empregando um modelo de adsorção fundamentado na adsorção, desorção e re-arranjo molecular.

#### ABSTRACT

Applications of Surface Plasmon Resonance and Quartz Crystal Microbalance in the Investigation of Interface Processes intending the Sensors Development. The present work describes the applications of surface plasmon resonance (SPR) and quartz crystal microbalance (QCM) in the investigation of interface processes in the attempt to improve the understanding and application of the investigated systems as well as the establishment of the applications of the SPR allied with electrochemical techniques. In this sense, are presented the investigation of the electrochemical behavior of the methylene blue molecule (system 1), conducting polymers (system 2) and self-assembled monolayers (system 3). The selection of these systems, although distinct, has a focus on the exploration of the SPR technique in the investigation of surface and interface processes. The use of SPR technique in the investigation of the system 1 shows its applicability in the monitoring of swelling of films in nanometric size as well as the investigation of adsorptive and diffusional processes with high sensitivity. Thus, SPR was applied in the investigation of construction of thin conducting polymer films as well as its doping processes. In this sense, were investigated pyrrole and aniline electropolymerization as well as the effects of anionic dopants on its optical and electrochemical properties. The optical measurements were correlated with the doping and dedoping processes of the films by means of a comparative study of these processes by QCM due to the better establishment of this technique in the investigation of these processes. Finally, with the purpose of explore the sensitivity of the SPR technique in sub-nanometric size systems, the SPR technique was applied in the investigation of selfassembled monolayers of 11-mercapto-undecanoic acid and mono(6-deoxy-6-mercapto)-βcyclodextrin. In this sense, were determined the thickness and dielectric constant of these films as well as the adsorption kinetic by using a kinetic model based on adsorption, desorption and re-arrangement of molecules.

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

#### Capítulo I

SPR – Surface Plásmon Resonance

EIS – Electrochemical Impedance Electrochemistry

QCM – Quartz Crystal Microbalance

 $\mathbf{E}$  – vetor campo elétrico

 $E_x$  – componente do vetor campo elétrico no eixo x

Ey - componente do vetor campo elétrico no eixo y

E<sub>z</sub> - componente do vetor campo elétrico no eixo z

 $E_{\alpha i}$  - componente do vetor campo elétrico no eixo  $\alpha$  no meio i, ( $\alpha$ =x, y ou z) e (i=1;2;...)

**B** – vetor campo magnético

B<sub>x</sub> – componente do vetor campo magnético no eixo x

By - componente do vetor campo magnético no eixo y

B<sub>z</sub> - componente do vetor campo magnético no eixo z

 $B_{\alpha i}$  - componente do vetor campo magnético no eixo  $\alpha$  no meio i, ( $\alpha$ =x, y ou z) e (i=1;2;...)

TM – Transverse Magnetic radiation

TE – Tranverse Eletric radiation

 $\mathbf{k}$  – vetor onda

 $k_x$  – componente do vetor onda no eixo x

 $k_y$  – componente do vetor onda no eixo y

 $k_z$  – componente do vetor onda no eixo z

k<sub>xi</sub> – componente do vetor onda no eixo x no meio i, (i=1; 2; ...)

 $\lambda$  - comprimento de onda da radiação no vácuo

 $\lambda_i$  – comprimento de onda da radiação no meio i (i=1;2;...)

n<sub>i</sub> – índice de refração do meio i, (i=1;2;...)

 $\theta_i$  – ângulo de incidência da radiação

 $\theta_r$  – ângulo de refração da radiação

 $\theta_{\rm c}$  – ângulo crítico

 $\varepsilon_i$  – constante dielétrica do meio i, (i=1;2;...)

ω - freqüência angular da radiação

t – variável tempo

c – velocidade da luz no vácuo

D – deslocamento elétrico

j – densidade de corrente elétrica

 $\pi$  - constante equivalente a 3,1416...

PS – Plásmon de Superfície

k<sub>OPS</sub> – vetor onda do plásmon de superfície

 $\theta_{SPR}$  – ângulo de ressonância de plásmon de superfície

#### Capítulo III

RMN<sup>1</sup>H – ressonância magnética nuclear de próton

RMN<sup>1</sup>C - ressonância magnética nuclear de carbono

d<sub>i</sub> – espessura do meio i (i=1;2;...)

 $\Delta k_{min}$  – variação do vetor onda referente à variação do ângulo SPR ( $\Delta \theta_{SPR}$ )

 $\epsilon_{2r}$  – componente real da constante dielétrica do filme de ouro

 $\epsilon_{2i}$  – componente imaginária da constante dielétrica do filme de ouro

- j referência a números imaginários,  $j^2 = -1$
- $r_{i,j}-\mbox{coeficiente}$  de reflexão de Fresnel na interface i/j

 $R(\theta)$  – refletância no ângulo de incidência  $\theta$ 

#### Capítulo IV

UV-Vis - ultravioleta-visível

- $\Delta V$  variação do potencial do eletrodo
- $\Delta \epsilon_{3r}$  variação na componente real da constante dielétrica do filme investigado
- $\Delta \epsilon_{3i}$  variação na componente imaginária da constante dielétrica do filme investigado
- $\Delta d_3$  variação na espessura do filme investigado

 $\Delta \sigma$  – variação na densidade de carga superficial nos filmes de ouro

- SPR-EQ ressonância de plásmon de superfície acoplada à técnicas eletroquímicas
- V<sub>P</sub> volume de polímero (cerne)
- V<sub>T</sub> volume total de polímero (cerne+contra-íons solvatados)
- $\epsilon_w$  constante dielétrica da água
- εi constante dielétrica no meio i, (i=1;2;...)
- $\Delta\epsilon$  variação de constante dielétrica devido o intumescimento nos filmes
- $\Delta d$  variação de espessura devido o intumescimento nos filmes

#### Capítulo V

PCs – polímeros condutores

P(Py) – polipirrol dopado com cloreto

P(Py/CMβCD) – polipirrol dopado com carboximetil-β-ciclodextrina

- $\epsilon_3$  constante dielétrica dos filmes poliméricos
- $\epsilon_{3r}$  componente real da constante dielétrica dos filmes poliméricos
- $\epsilon_{3i}$  componente imaginária da constante dielétrica dos filmes poliméricos
- $\sigma$  condutividade dos filmes
- f<sub>O,ij</sub> fração de polímero oxidado
- f<sub>R,ij</sub> fração de polímero reduzido
- $\epsilon_R$  constante dielétrica do filme reduzido
- $\epsilon_0$  constante dielétrica do filme oxidado
- $\varepsilon_{ij}$  constante dielétrica do filme na i-ésima e j-ésima etapa de conversão
- $\delta(t)$  espessura da camada de difusão
- D coeficiente de difusão de íons nos filmes
- Rs resistência elétrica do eletrólito de suporte
- Rtc resistência elétrica à transferência de cargas nos filmes
- Qdc capacitância da dupla camada elétrica
- Q<sub>L</sub> capacitância limite desenvolvida nos filmes poliméricos
- W-impedância de Warburg
- L espessura dos filmes poliméricos
- $R_L$  resistência limite do polímero associada à saturação de cargas no filme
- Z' componente real da impedância total do sistema
- Z'' componente imaginária da impedância total do sistema
- $\phi$  ângulo de fase

 $2\pi f$  – freqüência angular Capítulo VI SAM - self-assembled monolayer βCD - β-ciclodextrina TosβCD - mono(6-deoxi-6-tosil)-β-ciclodextrina MALDI-TOF-MS - matrix-assisted laser dissociation/ionization with time of flight mass spectrometry βCDSH - mono(6-deoxi-6-mercapto)-β-ciclodextrina  $\epsilon_{eff}-$  constante dielétrica efetiva  $\theta$  - cobertura superficial kobs - constante de velocidade observável ka - constante de velocidade de associação kd - constante de velocidade de dissociação kt - constante de velocidade de re-arranjo molecular Epa – potencial de pico anódico Epc-potencial de pico catódico  $\Delta Ep_{1/2}$  – largura de potencial à meia altura da onda voltamétrica

#### Apêndice 1

 $N_1$  - número de sítios de adsorção ocupados pela primeira camada  $N_2$  - número de sítios de adsorção ocupados pela segunda camada N-número total de sítios de adsorção

#### Apêndice 2

N<sub>1</sub> - número de sítios de adsorção ocupados na etapa rápida de adsorção

 $N_{\rm 2}$  - número de sítios de adsorção durante a etapa de re-arranjo molecular

N-número total de sítios de adsorção

# ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	XXIII
LISTA DE FIGURAS	XXV
CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO GERAL	1
I. 1. Considerações Iniciais	3
I. 2. Princípios Básicos da Ressonância de Plásmon de Superfície	4
I. 3. Emprego da Técnica de Ressonância de Plásmon de Superfície na Investigação de Processos Interfaciais I. 4. Artigo apoyo do <i>Capítulo I</i>	12
1. 4. Alugo anexo do Capitalo I	15
CAPÍTULO II. OBJETIVOS	25
II. Objetivos Gerais e Específicos	27
CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL	29
III. Parte Experimental	31
III. 1. Reagentes Utilizados e Soluções	31
III. 2. Equipamentos	32
III. 3. Análise de Dados	33
CAPÍTULO IV. MEDIDAS DE RESSONÂNCIA DE PLÁSMON DE SUPERFÍCIE E ELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS DE POLI(AZUL DE METILENO)	37
IV. 1. Investigação dos processos redox em filmes finos empregando ressonância de plásmon de superfície	39
IV. 2. Aplicação da SPR no monitoramento de processos em filmes finos com variações simultâneas na espessura e índice de refração	41
IV. 3. Conclusões parciais	47
IV. 4. Artigo anexo do <i>Capítulo IV</i>	49
CAPÍTULO V. INVESTIGAÇÕES DE FILMES FINOS DE POLIPIRROL E POLIANILINA EMPREGANDO RESSONÂNCIA DE PLÁSMON DE SUPERFÍCIE E MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO	59
V. 1. Investigações de Filmes finos de Polipirrol e Polianilina empregando Ressonância de Plásmon de Superfície e Microbalanca de Cristal de Ouartzo	61
V. 2. Medidas de Ressonância de Plásmon de Superfície e Eletroquímicas para Filmes Ultrafinos de Poli(pirrol) dopado com diferentes espécies	62
anionicas. V. 2. 1. Crescimento dos filmes de P(Py/CMbCD): monitoramento eletroquímico, óptico e microgravimétrico.	62

V. 2. 2. Monitoramento eletroquímico, óptico e microgravimétrico das propriedades dos filmos formados	67
V. 2. 3. Direção do processo de "abertura" do polímero	70
V. 3. Conclusões parciais	80
V. 4. Artigo 1 anexo do <i>Capítulo V</i>	81
V. 5. Artigo 2 anexo do <i>Capítulo V</i>	91
CAPÍTULO VI. MEDIDAS DE RESSONÂNCIA DE PLÁSMON DE SUPERFÍCIE PARA MONOCAMADAS AUTO-ORGANIZADAS	103
VI. 1. Medidas de ressonância de plásmon de superfície para monocamadas auto-organizadas de filmes orgânicos finos: mono-(6-deoxi-6-mercapto)-β- ciclodextrina e ácido 11-mercapto-undecanóico	105
III. 2. Síntese da 6-O-(p-tosil)-β-ciclodextrina	108
III. 3. Caracterização da mono-(6-deoxi-6-p-tosil)-β-ciclodextrina por PMN <sup>1</sup> H	109
III. 4. Síntese do sal de isotiourônio da B-ciclodextrina	113
III. 5. Síntese da mono-(6-deoxi-6-mercanto)-β-ciclodextrina	113
III. 6. Caracterização da mono-(6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina por <b>PMNH</b> <sup>1</sup> $_{0}$ <b>PMNC</b> <sup>13</sup>	114
VI. 7. Espessura e constante dielétrica de filmes de βCDSH sobre o disco sensor	118
VI. 8. Cinética de adsorcão da mono-(6-deoxi-6-mercapto)-6-ciclodextrina	123
VI. 9. Comportamento eletroquímico dos filmes de mono(6-deoxi-6-	135
mercapto)-β-ciclodextrina frente às moléculas de ferro/ferricianeto $[Fe(CN)6]^{3/4-}$ e ácido ferrocenocarboxílico (FcCO <sub>2</sub> H)	
VI. 10. Conclusão Parcial	145
VI. 11. Artigo anexo do <i>Capítulo VI</i>	147
CAPÍTULO VII. CONCLUSÕES GERAIS	155
VII. 1. Conclusões gerais	157
CAPÍTULO VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161
VIII. 1. Referências	163
APÊNDICES	169
Apêndice 1 Apêndice 2	171 177

#### LISTA DE TABELAS

Tabela V. 1.	Simulação de dados ópticos SPR via modelo 1 para variação do	73
	índice de refração do filme e espessura para primeira camada	
	(i=1, j=1-9). Parâmetros usados: $d_o = 37,6$ nm; $\varepsilon_o = 1,7$ ; $d_R =$	
	30 nm e $\varepsilon_R = 2, 2$ .	

- Tabela V. 2.Simulação de dados ópticos SPR via modelo 1 para variação do74índice de refração do filme e espessura para primeira camada(i=1, j=1-9). Parâmetros usados:  $d_o = 37,6$  nm;  $\varepsilon_o = 1,7$ ;  $d_R = 30$  nm e  $\varepsilon_R = 2,2$ .
- Tabela VI. 1.Razão entre os átomos de hidrogênio presentes em uma unidade111de D-glucopiranose.
- Tabela VI. 2.Comparação dos deslocamentos químicos para  $H^1$  obtidos 116<br/>experimentalmente com os provenientes da literatura<sup>53</sup>.
- Tabela VI. 3.Comparação dos deslocamentos químicos para  $C^{13}$  obtidos 117<br/>experimentalmente com os provenientes da literatura<sup>15</sup>
- Tabela VI. 4.Valores de  $k_{obs,1}$  e  $k_{obs,2}$  determinados a partir dos dados obtidos132experimentalmente aplicando o modelo de adsorção e re-<br/>arranjo molecular para diferentes concentrações da molécula de<br/>mono(6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina.
- Tabela VI. 5.Correntes de pico referente à oxidação e redução de espécies140eletroativas sobre eletrodo de ouro modificado com diferentes<br/>espécies.140

#### LISTA DE FIGURAS

#### I INTRODUÇÃO GERAL

- Figura I.1. (a) Representação da incidência de uma radiação eletromagnética 5 p-polarizada em uma interface planar entre dois meios a um ângulo de incidência  $\theta_i e$  (b) Representação da incidência de uma radiação eletromagnética s-polarizada em uma interface planar entre dois meios a um ângulo de incidência  $\theta_i$ . **k** e o vetor onda da radiação eletromagnética (representa a direção de propagação da radiação e pode ser decomposto nas direções x, y e z em kx, ky e ky, respectivamente).
- Figura I. 2. Relação de dispersão para os plásmons de superfície numa interface 9 ar/ouro ( $\circ$ ). A relação de dispersão para a radiação eletromagnética propagando no ar ( $\omega$ =ck) e num prisma ( $\omega$ =ck/n<sub>p</sub>sen $\theta$ ) são, também, apresentadas por ( $\Delta$ ) e ( $\Box$ ), respectivamente. n<sub>p</sub> representa o índice de refração do prisma usado.
- Figura I. 3. (a) Representação esquemática da configuração de Kretschmann 10 para SPR. O dielétrico em contato com o metal possibilita a transferência ressonante de energia da onda incidente para o plásmon de superfície (PS); (b) Curvas de refletância na ausência  $(\theta_{SPRI})$  e presença  $(\theta_{SPR2})$  de espécies na superfície do filme metálico; (c) Curva representativa da relação entre o ângulo SPR  $(\theta_{SPR})$  e tempo durante a interação de espécies com a superfície do filme metálico.  $\theta_C$  ângulo crítico.  $K_x$  e  $k_z$  representam as componentes do vetor onda da radiação incidente.

#### III PARTE EXPERIMENTAL

- Figura III. 1. (a) AUTOLAB ESPRIT (Eco Chemie, Ultrech, Holanda) e 32 (b) Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo PM-710 (Maxtek, California, EUA) – 5 MHz.
- Figura III. 2. Representação esquemática de um sistema contendo três interfaces 33 para SPR fundamentado na configuração de Kretschmann. Prisma (1), filme de ouro (2), filme investigado (3) e solução de trabalho (4).
- Figura III. 3. Efeito da espessura do filme de ouro no espectro de refletância e 34 ângulo SPR de acordo com a análise numérica. Inserida à Figura III. 3 um gráfico  $\theta_{SPR}$  versus d<sub>3</sub> usando diferentes valores de d<sub>2</sub>. Os seguintes parâmetros foram usados para a simulação:  $\lambda = 670$  nm,  $\varepsilon_1 = 2,304, \varepsilon_2 = -11+1,9i, \varepsilon_3 = 2,1, \varepsilon_4 = 1,85$  e d<sub>3</sub> = 0.

Figura III. 4. *Efeito da parte imaginaria da constante dielétrica do filme de ouro* 35 sobre o ângulo SPR. Os parâmetros usados para as simulações foram os mesmos apresentados na **Figura III. 3.** Os valores de  $\varepsilon_{2i}$ empregados foram: 0 ( $\circ$ ), 1,9 ( $\Box$ ) e 2,5 ( $\Delta$ ), respectivamente.

#### IV MEDIDAS DE RESSONÂNCIA DE PLÁSMON DE SUPERFÍCIE E ELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS DE POLI(AZUL DE **METILENO**)

- Figura IV.1. (a) Representação de curvas de refletância simuladas. (b) Representação da variação do ângulo SPR a partir dos dados teóricos da Figura IV.1(a). Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda = 670$ ;  $\varepsilon_1 = 2,304$ ;  $\varepsilon_2 = -11 + 1,9i$ ;  $d_2 = 50$  nm;  $\varepsilon_3 = 2,25; d_3 = 10nm \ a \ 30nm \ e \ \varepsilon_4 = 1,77.$
- Figura IV.2. (a) Representação de curvas de refletância simuladas. (b) 43 Representação da variação do ângulo SPR a partir dos dados teóricos da Figura IV.2(a). Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda = 670$ :  $\varepsilon_1 = 2,304;$  $\varepsilon_2 = -11 + 1,9i;$  $d_2=50 \text{ nm}; \ \varepsilon_3=1,8 \text{ a } 2,3; \ d_3=20 \text{ nm } e \ \varepsilon_4=1,77.$
- Figura IV.3. (a) Representação de curvas de refletância simuladas. 44 Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda$ =670;  $\varepsilon_1$ =2,304;  $\varepsilon_2$ =- $11+1,9i; d_2=50 \text{ nm}; \epsilon_3=1,8; d_3=10nm e \epsilon_4=1,77.$  (b) Representação de curvas de refletância simuladas. Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda = 670$ ;  $\varepsilon_1 = 2,304$ ;  $\varepsilon_2 = -11 + 1,9i$ ;  $d_2=50 \text{ nm}; \ \varepsilon_3=2,2; \ d_3=30 \text{ nm} \ e \ \varepsilon_4=1,77.$
- Figura IV.4. (a) Representação de curvas de refletância simuladas. 44 Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda$ =670;  $\varepsilon_1$ =2,304;  $\varepsilon_2$ =- $11+1,9i; d_2=50 \text{ nm}; \epsilon_3=1,9; d_3=15nm e \epsilon_4=1,77.$  (b) Representação de curvas de refletância simuladas. Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda$ =670;  $\varepsilon_1$ =2,304;  $\varepsilon_2$ =-11+1,9i;  $d_2=50 \text{ nm}; \ \varepsilon_3=2,1; \ d_3=20 \text{ nm} \ e \ \varepsilon_4=1,77.$
- Figura IV. 5. Espessura e constante dielétrica para o filme de poli(azul de 45 metileno) a partir dos dados obtidos dos espectros de refletância. Pares de espessura e constante dielétrica obtidos empregando os seguintes parâmetros para simulação:  $\lambda = 670$ ;  $\varepsilon_1 = 2,304$ ;  $\varepsilon_2 = -11 + 1,9i$ ;  $d_2 = 50$  nm;  $\varepsilon_3 = 2,21$  a 2,29 e  $\varepsilon_4 = 1,77$ (**■**)  $e \ \varepsilon_4 = 1,79$  (**●**).

42

#### XXVII

Figura IV.6.	Voltamograma cíclico () e voltamassograma cíclico (—)	4
	obtidos para eletrodo modificado com filme de poli(azul de	
	metileno) em solução de fosfato de potássio 0,1 mol $L^{-1}$ a uma	
	velocidade de varredura de $0,02 V s^{-1}$ .	

#### V. INVESTIGAÇÕES DE FILMES FINOS DE POLIPIRROL E POLIANILINA EMPREGANDO RESSONÂNCIA DE PLÁSMON DE SUPERFÍCIE E MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO

Figura V. 1.	Variações do ângulo SPR (a) e carga (b) obtidos durante os cíclicos voltamétricos referentes ao crescimento potenciodinâmico do filme de P(Py/CMβCD).	63
Figura V. 2.	Variação da massa obtida durante o crescimento potenciodinâmico do filme de P(Py/CMβCD).	64
Figura V. 3.	Representação gráfica da relação entre a variação massa e carga para o filme de P(Py/CMβCD).	65
Figura V. 4.	Representação gráfica da relação entre a variação de massa e a variação de ângulo SPR para o filme de P(Py/CMβCD).	
Figura V. 5.	Variação da densidade de corrente (a), massa (b) e ângulo SPR (c) obtidos para o filme de PPy em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .	
Figura V. 6.	Variação da densidade de corrente (a), massa (b) e ângulo SPR (c) obtidos para o filme de P(Py/CM $\beta$ CD) em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .	
Figura V. 7.	Diagrama esquemático para o modelo de conversão não- homogêneo da interface filme-solução para a interface eletrodo-filme (a) e conversão não-homogênea da interface eletrodo-filme para a interface filme/solução (b).	
Figura V. 8.	Representação de curvas de refletância simuladas a partir do "modelo 1". Dados apresentados na Tabela 1.	73
Figura V. 9.	Representação de curvas de refletância simuladas a partir do "modelo 2". Dados apresentados na Tabela 2.	74
Figura V. 10.	Variação do ângulo SPR teórico (O) e experimental ( $\blacksquare$ )obtidos para o filme de P(Py/CM $\beta$ CD) em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .	75
Figura V. 11.	(a) Corrente (linha contínua) e primeira derivada das curvas SPR (linha tracejada) referente ao processo redox do filme de $P(Py/CM\beta CD)$ em KCl 0,1 mol $L^{-1}$ . (b) Variação do ângulo SPR versus variação da carga elétrica elétrica em função do potencial elétrico aplicado.	76

47

XXVIII

- *Figura V. 12. Gráfico de espessura da camada de difusão dentro do filme vs.* 76 *tempo obtidos dos dados experimentais e teóricos combinados.*
- Figura V. 13. (a) Diagramas de Nyquist obtidos em potencial de circuito 78 aberto para eletrodo de ouro modificado com filme de (Py/CMbCD). (b) Diagramas de Nyquist obtidos em potencial de circuito aberto para eletrodo de ouro modificado com filme de (l) PPy e (O) P(Py/CMβCD).
- Figura V. 14. Diagramas de Bode obtidos em potencial de circuito aberto 78 para eletrodo de ouro modificado com filme de PPy (a) e  $P(Py/CM\beta CD)$  (b). ( $\mathbb{I}$ ) log  $\mathbb{Z}$  vs. log(f) e (O)  $\varphi$  vs. log(f).
- *Figura V. 15.* Diagramas de Z'' vs.  $1/(2\pi f)$  obtidos para eletrodo de ouro 79 modificado com filme de ( $\blacksquare$ ) PPy e (O) P(Py/CM $\beta$ CD).

#### VI. MEDIDAS DE RESSONÂNCIA DE PLÁSMON DE SUPERFÍCIE PARA MONOCAMADAS AUTO-ORGANIZADAS

- Figura VI. 1. (a) Estrutura da β-ciclodextrina a partir da visão externa 106 superior de sua cavidade. (b) Visão externa lateral-superior de um esquema estrutural da molécula de β-ciclodextrina. No pequeno quadrado à direita é apresentado uma visão de uma unidade de glicopiranose que compõe a molécula de ciclodextrina bem como a respectiva numeração adotada neste texto.
- Figura VI. 2. Espectro de RMN<sup>1</sup>H (300 MHz; DMSO d6;  $\delta$  2,5) da  $\beta$ CD (25 109 mmolL<sup>-1</sup>).
- Figura VI. 3. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz; DMSO d6;  $\delta$  2,5) da Tos $\beta$ CD 110 (23 mmolL<sup>-1</sup>).
- Figura VI. 4. Esquemas das estruturas das moléculas de β-ciclodextrina (a) e 112 da 6-O-(p-tosil)-β-ciclodextrina (b). Estrutura da a partir da visão externa superior de sua cavidade. Na Figura III. 4b o "Tos" representa o grupo p-toluilsufonila
- Figura VI. 5 Espectro MALDI-TOF da molécula de mono(6-deoxi-6-p- 113 tolilsulfonil)-β-ciclodextrina.
- Figura VI. 6. Espectro de RMN H<sup>1</sup> (300 MHz; DMSO d6;  $\delta$  2,5) da  $\beta$ CDSH (50 117 mmolL<sup>-1</sup>).
- Figura VI. 7. Espectro de RMN  $C^{13}$  (125,695 MHz; DMSO d6;  $\delta$  40) da 117  $\beta$ CDSH(50 mmolL<sup>-1</sup>).

- Figura VI. 8. Espectro MALDI-TOF da molécula de mono(6-deoxi-6-mercapto)- 118  $\beta$ -cyclodextrina.
- Figura VI. 9. Curvas de refletância para filmes de ouro em etanol (linha sólida) 119 e a mesma superfície após adsorção da  $\beta$ CDSH em etanol (linha interrompida). O deslocamento da posição do mínimo de refletância ( $\theta_{SPR}$ ) é usada na determinação da relação entre a constante dielétrica e a espessura do filme.
- Figura VI. 10. Relação gráfica entre espessura e constante dielétrica para o filme 121 de βCDSH obtidos em etanol, solução binária etanol/água (75/25) e solução binária (50/50). Dados obtidos mediante o uso da Equação VI. 2.
- Figura VI. 11. Adsorção da molécula de  $\beta$ CDSH a partir de uma solução 124 0,5 mmol L<sup>-1</sup> (linha sólida). A linha pontilhada representa a curva teórica obtida para um modelo de multicamadas apresentado a seguir.
- Figura VI. 12. Curvas obtidas da fase de associação da Figura VI. 11 na forma 128 diferencial  $d\theta dt^{-1}$  versus  $\theta$ . (a) sistema quiescente e (b) sob fluxo a uma velocidade de 30  $\mu Ls^{-1}$ .
- Figura VI. 13. Adsorção da  $\beta$ CDSH a partir de uma solução 0,5mmolL<sup>-1</sup> (linha 131 sólida). A linha pontilhada representa a curva teórica obtida mediante ajuste dos parâmetros contidos na Equação VI. 12c.
- Figura VI. 14. Adsorção da molecula de βCDSH sobre a superfície de ouro a 131 partir de soluções etanólicas em diferentes concentrações do adsorbato: (a) 1 μmolL<sup>-1</sup>, (b) 10 μmolL<sup>-1</sup>, (c) 100 μmolL<sup>-1</sup>, (d) 500 μmolL<sup>-1</sup>.
- Figura VI. 15. Dependência de  $k_{obs,1}+k_{obs,2}$  com a concentração da solução 133 etanólica de  $\beta$ CDSH no intervalo de concentração em que se aplica o modelo. O ajuste linear resulta num coeficiente linear e angular, respectivamente,  $k_d+k_t e k_a$ .
- Figura VI. 16. Dependência de  $k_{obs,1} x k_{obs,2}$  com a concentração e no intervalo de 134 concentração HS $\beta$ CD entre 1  $\mu$ molL<sup>-1</sup> a 0,5 mmolL<sup>-1</sup>. A partir do coeficiente angular do ajuste linear foi obtido o valor de  $k_a k_t$ .

- Figura VI. 17. (a) Voltamogramas cíclicos em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl contendo 137 1mmolL<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] para eletrodo de ouro limpo (1) e modificado com filmes de MUA (2), βCDSH (3) e monocamada mista de MUA/βCDSH (4). (b) Voltamogramas cíclicos em solução etanólica (etanol/água 50/50, v/v) contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl e 1mmolL<sup>-1</sup> de ácido ferrocenomonocarboxílico para eletrodo de ouro limpo (1) e modificado com filmes de MUA (2), βCDSH (3) e monocamada mista de MUA/βCDSH (4).
- Figura VI. 18. Diagrama esquemático referente à interação das moléculas de 138  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  (a) e ácido ferrocenomonocarboxílico com: (b) eletrodo limpo (1) MUA, (2)  $\beta$ CDSH (3) e monocamada mista  $MUA/\beta$ CDSH (4).
- Figura VI. 19. Pré-concentração de ácido ferrocenomonocarboxílico sobre uma 141 monocamada mista de MUA/βCDSH (linha contínua) e o mesmo experimento sobre uma monocamada de MUA (linha interrompida).
- Figura VI. 20. (a) Voltamogramas cíclicos em solução aquosa de KCl 0,1 mol  $L^{-1}$  142 para eletrodo de ouro modificado com uma monocamada mista de MUA/ $\beta$ CDSH após pré-concentração de ácido ferrocenomonocarboxílico (solução contendo 1mmol $L^{-1}$ ) a diferentes velocidades de varredura do potencial elétrico: v = 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mVs<sup>-1</sup>. (b) Corrente de pico vs velocidade de varredura do potencial elétrico.
- Figura VI. 21. Voltamogramas cíclicos referente aos processos redox da 143 molécula de FcCO<sub>2</sub>H inclusa numa monocamada de βCDSH usando KCl 0.1 molL<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte do primeiro ao quarto ciclo de potencial. O quinto ciclo refere-se ao voltamograma para eletrodo modificado após transferência do eletrodo para uma solução contendo apenas eletrólito de suporte.

Capítulo I

# Introdução Geral

#### I. 1. Considerações iniciais

Muitos processos físicos e químicos importantes e interessantes ocorrem nos mais variados tipos de interfaces incluindo a corrosão de metais, mecanismo de reconhecimento em sensores e biossensores, processos de carga e descarga de baterias e outros numerosos sistemas. Devido à elevada importância destes processos no desenvolvimento de tecnologia para a geração e armazenamento de energia, aumento da capacidade de obtenção de informações químicas de objetos e sistemas, muitos estudos têm sido conduzidos nesta área<sup>1</sup>. Contudo, estes sistemas apresentam elevada complexidade e, portanto, são experimentalmente difíceis de investigar, pois envolvem a ocorrência simultânea de aspectos pouco entendidos da física do estado sólido<sup>2,3</sup> (estrutura atômica e eletrônica interfacial), do estado líquido<sup>4,5</sup> (estrutura local e dinâmica) e modelos da reatividade química<sup>6,7</sup> (processos envolvendo espécies ligadas a superfícies).

Esta falta de entendimento tem contribuído para um controle experimental, interfacial<sup>8,9</sup> geralmente, inadequado da estrutura е reatividade Consequentemente, há de se ressaltar a relevância que tem adquirido as técnicas capazes de avaliar fenômenos em superfícies e interfaces, incluindo métodos espectroscópicos, microscópicos e/ou acústicos como espectroscopia de reflexão total atenuada<sup>10</sup>, elipsometria<sup>10</sup>, ressonância de plásmons de superfície (surface plasmon resonance-SPR)<sup>11</sup>, espectroscopia Raman<sup>12</sup>, espectroscopia de impedância eletroquímica (electrochemical impedance spectroscopy-EIS)<sup>13</sup>, microscopia de tunelamento de elétrons<sup>14</sup>, microscopia de força atômica<sup>15</sup>, microbalança de cristal de guartzo (guartz crystal microbalance-QCM)<sup>16</sup> e outras.

Limitações no uso de algumas destas técnicas, devido a pouca conveniência destas para monitoramento de dinâmica de eventos<sup>17</sup> ou baixa sensibilidade para avaliação de processos superficiais<sup>18</sup>, têm direcionado grande atenção para a ressonância de plásmon de superfície (surface plasmon resonance - SPR)<sup>19</sup>. Assim sendo, com o propósito de apresentar a importância desta na investigação de processos superficiais e interfaciais foram desenvolvidos alguns exemplos de suas promissoras aplicações na investigação de filmes finos incluindo sistemas eletroquímicos e não-eletroquímicos.

#### I. 2. Princípios Básicos da Ressonância de Plásmon de Superfície

A interação da radiação eletromagnética com uma interface pode gerar interessantes excitações de superfície o que tem resultado num conjunto de técnicas para monitoramento de processos superficiais e interfaciais<sup>20-23</sup>. Neste contexto, tem sido possível explorar uma grande variedade de interfaces, incluindo interfaces dielétrico-dielétrico, dielétrico-semicondutor e dielétrico-metal<sup>24</sup>. Dentre estas, a interface dielétrico-metal tem se mostrado particularmente interessante devido o amplo campo de aplicação deste sistema que se estende aos processos eletroquímicos e não-eletroquímicos<sup>25</sup>. Entre as características particulares destes sistemas inclui-se o possível estímulo e emprego dos elétrons livres residentes na superfície metálica<sup>26</sup>.

Ao considerarmos uma radiação eletromagnética incidindo em um plano de características ideais (por exemplo: sem efeitos de rugosidade superficial, propriedades magnéticas, ou outras características que possam provocar um desvio da idealidade) com ângulo de incidência  $\theta_i$  e ângulo de refração  $\theta_r$ , duas importantes situações podem ser observadas. No primeiro caso (**Figura I.1**) a radiação incidente apresenta o vetor campo elétrico (**E**) no plano de incidência (radiação p-polarizada). Em tal sistema o vetor campo magnético (**B**) é conhecido por apresentar apenas uma componente tangencial à interface (B<sub>y</sub>) sendo também conhecida como radiação de campo magnético transverso ("transverse magnetic radiation" ou radiação TM) e seu vetor **E** apresenta uma componente normal (E<sub>z</sub>) e outra tangencial à superfície (E<sub>x</sub>)<sup>27</sup>.

O segundo caso extremo consiste numa radiação incidente cujo vetor campo elétrico seja ortogonal ao plano de incidência (transverse electric radiation-TE ou radiação s-polarizada) tal que o vetor campo elétrico apresente apenas uma componente tangencial ao plano incidente ( $E_y$ ) e seu vetor **B** apresente componentes normal ( $B_z$ ) e tangencial ( $B_x$ )<sup>27</sup>.

Independentemente do tipo de sistema adotado (caso 1 ou caso 2), considerando uma variação no índice de refração do meio 1 (n<sub>1</sub>) para o meio 2 (n<sub>2</sub>) tal que a radiação venha apresentar um novo comprimento de onda  $\lambda_2 = \lambda/n_2$  e um novo vetor onda  $k_2 = n_2 k$  bem como a condição de continuidade das componentes

tangenciais do campo elétrico das ondas<sup>27</sup>, no novo meio a radiação propaga-se em uma nova direção, conservando k<sub>x</sub> mas permitindo alterações na componente k<sub>z</sub>. Desta forma, k<sub>x1</sub> = k<sub>1</sub>sen( $\theta$  <sub>i</sub>) e k<sub>x2</sub> = k<sub>2</sub>sen( $\theta$  <sub>r</sub>), onde  $\theta$  <sub>r</sub> representa o ângulo de refração.



**Figura I.1.** (*a*) Representação da incidência de uma radiação eletromagnética *p*-polarizada em uma interface planar entre dois meios a um ângulo de incidência  $\theta_i$  e (*b*) Representação da incidência de uma radiação eletromagnética *s*-polarizada em uma interface planar entre dois meios a um ângulo de incidência  $\theta_i$ . **k** e o vetor onda da radiação eletromagnética (representa a direção de propagação da radiação e pode ser decomposto nas direções *x*, *y* e *z* em k*x*, k*y* e *ky*, respectivamente).

Assim sendo, considerada a conservação da componente tangencial dos campos elétricos (lei de Snell), então  $k_{x1} = k_{x2}$  e, conseqüentemente,  $n_1 sen(\theta_i) = n_2 sen(\theta_r)^{27}$ . Por outro lado, considerando os limites teóricos associados com a interface dielétrico-metal (radiação eletromagnética provindo de um meio de elevado índice de refração,  $n_1 = \varepsilon_1^{1/2}$  para um meio de índice de refração mais baixo,  $n_2 = \varepsilon_2^{1/2}$ ) tal que  $n_2 < n_1$ , então a lei de Snell para conservação do momento da radiação pode ser escrito como<sup>28</sup>:

$$\varepsilon_1^{1/2}$$
sen( $\theta_1$ )= $\varepsilon_2^{1/2}$ sen( $\theta_2$ ) (Equação I.1)

onde,  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  representam as constantes dielétricas do meios 1 e 2, respectivamente,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos de incidência e refração da radiação eletromagnética. Tendo em vista o valor limite de 90° para o ângulo  $\theta_2$ , o ângulo incidente é conhecido por assumir um valor limite denominado ângulo crítico ( $\theta_c$ ), dado por:

$$\operatorname{sen}(\theta_{c}) = \varepsilon_{2}^{1/2} / \varepsilon_{1}^{1/2} \qquad (Equação I.2)$$

Desta forma, para valores de ângulo de incidência superiores ao ângulo crítico ( $\theta_i > \theta_c$ ), deve haver limites teóricos à propagação da radiação incidente sob o ponto de vista dos fenômenos de reflexão e refração resultando na reflexão total da radiação incidente e, conseqüentemente, a radiação incidente com  $\theta_i$  superior ao ângulo crítico apresenta mais momento ao longo do plano da superfície do que pode ser suportado pelo meio 2<sup>27,28</sup>. Como resultado, o campo elétrico (**E**) da radiação incidente proveniente do meio 1 pode provocar alterações no meio 2, incluindo alterações na interface meio 1/meio 2, tal como oscilações. Ou seja, ainda que a radiação seja totalmente refletida na interface, deve haver cargas oscilando na interface cujos campos radiantes penetram no meio 2. Conforme mencionado anteriormente, estes campos não podem propagar através deste meio, por outro lado podem decair na forma de "campos evanescentes" com oscilação na mesma freqüência da radiação incidente decaindo em amplitude no meio 2 na direção normal (ortogonal) à interface<sup>20</sup>.

Neste contexto, dois importantes pontos devem ser ressaltados: (1) o tipo de polarização da radiação e (2) a presença de elétrons livres na interface meio 1/meio 2, já que constituem o elo entre a tradicional visão de processos ópticos de reflexão-refração com a ressonância de plásmon de superfície. O primeiro aspecto resulta na seleção de ondas eletromagnéticas p-polarizadas como fontes ideais de polarização de cargas na interface meio 1/meio 2 já que neste tipo de radiação a componente  $E_z$  do campo elétrico é perpendicular à interface e, consequentemente, é o tipo de polarização empregado em técnicas de reflexão-absorção (como por exemplo a SPR)<sup>29</sup>. Por outro lado, e de igual importância, estão os meios com alta densidade de elétrons livres, como os metais. Tomando o plano x-y como interface (*ver Figura I. 1*) as ondas eletromagnéticas superficiais planas devem assumir a seguinte forma<sup>30</sup>:

E <sub>1</sub> =(E <sub>x1</sub> , 0, E <sub>z1</sub> )exp <sup>i[kx1+kz1-ωt]</sup>	(Equação I. 3a)
H <sub>1</sub> =(0, B <sub>y1</sub> , 0)exp <sup>i[kx1+kz1-ωt]</sup>	(Equação I. 3b)
E <sub>2</sub> =(E <sub>x2</sub> , 0, E <sub>z2</sub> )exp <sup>i[kx1+kz2-ωt]</sup>	(Equação I. 3c)
H <sub>2</sub> =(0, B <sub>y1</sub> , 0)exp <sup>i[kx1+kz2-ωt]</sup>	(Equação I. 3d)

onde  $k_{x1}$  e  $k_{x2}$  representam as componentes do vetor de onda no eixo x e  $k_{z1}$ ,  $k_{z2}$  são as componentes do vetor de onda no eixo z,  $\omega$  e t representam a freqüência angular da radiação e a variável tempo, respectivamente. Considerando que estas equações (*Equações I. 3a-d*) devem seguir as condições de contorno de Maxwell (Equações de Maxwell) na interface 1-2, devemos ter uma conservação na componente  $E_{x1}$  e  $E_{x2}$  bem como nas componentes  $B_{y1}$  e  $B_{y2}$  uma vez que não estamos considerando a manifestação de materiais magnéticos, tal que<sup>27,28</sup>:

Observando a Equação I. 4a e considerando as Equações I. 3a e I. 3b, verifica-se que  $k_{x1}=k_{x2}=k_x$ . Então, aplicando a condição de contorno de Maxwell descrita por  $\nabla xB$ -[(1/c)( $\partial D/\partial t$ )]=(4 $\pi/c$ )j bem como considerando que j=0 (não são considerados fluxos de corrente elétrica no sistema) às equações de campo elétrico e magnético (Equação I. 3a-d), temos que:

K <sub>z1</sub> B <sub>y</sub> =(ω/c)ε <sub>1</sub> E <sub>x</sub>	(Equação I. 5a)
K <sub>x</sub> B <sub>y</sub> =-(ω/c)ε <sub>1</sub> E <sub>z1</sub>	(Equação I. 5b)
K <sub>z2</sub> B <sub>y</sub> =-(ω/c)ε <sub>2</sub> E <sub>x</sub>	(Equação I. 5c)
K <sub>x</sub> B <sub>y</sub> =-(ω/c)ε <sub>2</sub> E <sub>z2</sub>	(Equação I. 5d)

Por sua vez, uma solução única para as Equações I. 5a e I. 5b é que:

$$K_{z1}/k_{z2}=-\varepsilon_1/\varepsilon_2$$
 (Equação I. 6)

Assim sendo, aplicando a condição de contorno de Maxwell descrita por  $\nabla xE+(1/c)(\partial B\partial t)=0$ , aos campos elétricos e magnéticos obtemos que:

$$-k_{x}E_{1z}+E_{z1}E_{x}=(\omega/c)B_{y} \qquad (Equação I. 7a)$$
$$-k_{x}E_{2z}+E_{z2}E_{x}=(\omega/c)B_{y} \qquad (Equação I. 7b)$$

A partir de tais aspectos, considerando a natureza da interface investigada, (dielétrico-metal) tal que o sub-índice 1 esteja associado com o metal (constante dielétrica  $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$ ) e o sub-índice 2 esteja associado com o dielétrico (constante dielétrica  $\varepsilon_d = \varepsilon'_d + i\varepsilon''_d$ ) bem como combinando as *Equações I.5c*, *I. 5d* e *I. 7b*, temos que:

$$K_{x}^{2}+k_{dz}^{2}=(\omega/c)^{2}\varepsilon_{d} \qquad (Equação I. 8a)$$
  

$$K_{x}^{2}+k_{mz}^{2}=(\omega/c)^{2}\varepsilon_{m} \qquad (Equação I. 8a)$$

Ou, equivalentemente:

$$k_{dz} = \sqrt{\varepsilon_d \left(\frac{\omega}{c}\right) - k_x^2}$$
 (Equação I. 9a)  
$$k_{mz} = \sqrt{\varepsilon_m \left(\frac{\omega}{c}\right) - k_x^2}$$
 (Equação I. 9b)

Por fim, tais equações combinadas à Equação I. 6 permitem a obtenção da relação de dispersão dos plásmons de superfície para uma interface metaldielétrico:

$$k_{x} = (\omega/c) \sqrt{\frac{\varepsilon_{m} \varepsilon_{d}}{\varepsilon_{m} + \varepsilon_{d}}}$$
 (Equação I. 10)

Seguindo tais considerações sobre as condições de propagação dos plásmons de superfície nas interfaces mencionadas anteriormente (dielétricometal), tal que o dielétrico considerado seja o ar ou mesmo a água (condição anterior descrita), o uso dos plásmons para determinados fins (monitoramento de processos) não pode ser alcançado mediante o simples contato direto entre estas ondas eletromagnéticas uma vez que o vetor de propagação do plásmon de superfície é superior ao de uma radiação incidente sob tais circunstâncias conforme pode ser verificado na **Figura I. 2.** 



**Figura I. 2.** Relação de dispersão para os plásmons de superfície numa interface ar/ouro ( $\circ$ ). A relação de dispersão para a radiação eletromagnética propagando no ar ( $\omega$ =ck) e num prisma ( $\omega$ =ck/n<sub>p</sub>sen $\theta$ ) são, também, apresentadas por ( $\Delta$ ) e ( $\Box$ ), respectivamente. n<sub>p</sub> representa o índice de refração do prisma usado.

A curva representativa da relação de dispersão para os plásmons de superfície foi obtida da Equação I. 10 em conjunto com a consideração do modelo do "gás" de elétrons para o ouro metálico tal que a função dielétrica do metal ( $\varepsilon_m(\omega)$ ) bem como a freqüência dos plásmons no ouro ( $\omega p \cong 26000 \text{ cm}^{-1}$ ) foram consideradas<sup>31</sup>. Conforme pode ser observado na **Figura I. 2**, a curva de dispersão dos plásmons, em toda a região de freqüências apresentadas, está abaixo da curva de dispersão dos fótons propagando no dielétrico "ar" o que indica que é impossível sob tais circunstâncias que os fótons se acoplem aos plásmons superficiais (ver freqüência- $\omega$ ).

Portanto, foram desenvolvidos sistemas ópticos para elevar o momento da onda incidente de forma que os plásmons de superfície (PS) possam receber energia da onda incidente através de uma transferência ressonante de energia (**Figura I. 3a**).



**Figura I. 3.** (a) Representação esquemática da configuração de Kretschmann para SPR. O dielétrico em contato com o metal possibilita a transferência ressonante de energia da onda incidente para o plásmon de superfície (PS); (b) Curvas de refletância na ausência ( $\theta_{SPR1}$ ) e presença ( $\theta_{SPR2}$ ) de espécies na superfície do filme metálico; (c) Curva representativa da relação entre o ângulo SPR ( $\theta_{SPR}$ ) e tempo durante a interação de espécies com a superfície do filme metálico.  $\theta_C$  ângulo crítico.  $K_x$  e  $k_z$  representam as componentes do vetor onda da radiação incidente.

Neste sentido o fenômeno da reflexão total atenuada bem como a difração sobre grades de difração têm sido explorados<sup>32</sup> mediante o emprego da configuração Kretschmann<sup>33</sup> ou através de guias de onda ópticos<sup>33</sup>. Os sistemas SPR que operam mediante o emprego da configuração Kretschmann são os de maior uso dentre as configurações, pois geralmente apresentam maior sensibilidade e resolução em relação aos dispositivos que operam por grades de difração<sup>33,34</sup>. Nestes sistemas, durante a reflexão interna total ocorre a propagação de uma fração da onda incidente na interface de forma a penetrar no meio de

menor densidade óptica dando origem a um campo eletromagnético evanescente (**Figura I. 3a**). Ao se estender até o ambiente esta fração da radiação incidente se acopla aos elétrons livres oscilantes do metal de forma que alterações nas proximidades da interface metal-ambiente promovam uma alteração nas condições de ressonância do sistema. Como resultado, ocorre um deslocamento no ângulo SPR (**Figura I. 3b**). Conforme pode ser verificado na expressão a seguir a componente paralela do fóton de luz incidente tem o vetor onda (k<sub>x</sub>) relacionado com o ângulo de incidência da luz conforme equação a seguir:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_p} \operatorname{sen} \Theta \qquad (Equação I. 11)$$

onde  $\Theta$  é o ângulo de incidência da luz com a superfície do metal,  $\varepsilon_p$  é a constante dielétrica do prisma,  $\omega$  é freqüência angular da luz incidente e c a velocidade da luz. Considerando que a constante de propagação dos PS (k<sub>PS</sub>) numa interface metal-dielétrico é expressa pela Equação I. 10, é possível utilizar o ângulo da luz incidente como um parâmetro de controle do fenômeno de PS mediante um monitoramento da refletância vs ângulo de incidência de luz (**Figura I. 3b**).

No instante em que a componente paralela do fóton de luz incidente é equivalente à constante de propagação do PS, ou seja,  $k_x = k_{PS}$  (*Equações I. 10* e *I. 11*) deve ser verificado uma queda na refletância devido à formação da onda evanescente, que se propaga através da superfície metálica e interage com o meio externo, como pode ser verificado através das expressões a seguir:

$$\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_{p}}\operatorname{sen}\Theta = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_{m}\varepsilon_{a}}{(\varepsilon_{m}+\varepsilon_{a})}}$$
(Equação I. 12)  
$$\Theta = \operatorname{arcsen}\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_{m}\varepsilon_{a}}{(\varepsilon_{m}+\varepsilon_{a})}\times\frac{1}{\varepsilon_{p}}}\right)$$
(Equação I. 13)

Desta última expressão pode ser verificado que as propriedades ópticas do sistema, como as constantes dielétricas do metal, do prisma e da matriz provocam

mudanças no ângulo de ressonância do sistema, tornando possível aplicar o fenômeno da SPR ao monitoramento de alterações na superfície do sensor mediante um acompanhamento do ângulo de ressonância com o tempo (**Figura I. 3c**).

Assim, mediante o monitoramento no índice de refração nas proximidades da superfície do disco sensor é possível aplicar a SPR para se obter informações sobre velocidade e extensão da adsorção, possibilitando a determinação de propriedades dielétricas, cinética de associação e dissociação, constantes de afinidades em interações específicas<sup>20</sup> (Algumas aplicações da técnica SPR são apresentadas no artigo anexo do presente *Capitulo I*) bem como aplicações da ressonância de plásmon de superfície na investigação de processos eletroquímicos incluindo óptica não-linear, espectroscopia Stark, alteração conformacional biomolecular induzidas por transição redox bem como na investigação de polímeros condutores.

# I. 3. Emprego da técnica de ressonância de plásmon de superfície na investigação de processos interfaciais

A partir dos trabalhos pioneiros de Otto<sup>35</sup> e Kretschmann<sup>36</sup> relacionados com a determinação de constantes ópticas de metais com elevada exatidão através da excitação de plásmons de superfície, a ressonância de plásmon de superfície tem se tornado uma técnica cada vez mais comum em diversas áreas científicas incluindo: as ciências físicas, químicas, biológicas, e farmacêutica<sup>37</sup>. Após uma década de aplicações a investigações de constantes ópticas de metais foram conduzidas as primeiras aplicações da SPR em concomitância a técnicas eletroquímicas visando o monitoramento da formação de óxidos metálicos<sup>38</sup>.

Já em meados dos anos 70 as primeiras aplicações da técnica à investigação de filmes orgânicos finos foram conduzidas por Pockrand e Gordon<sup>39,40</sup> ampliando o campo de aplicação da técnica SPR a áreas extremamente promissoras atualmente como: monocamadas auto-organizadas<sup>41</sup>, filmes de Langmuir-Blodgett<sup>42</sup>, polímeros condutores<sup>43</sup>, filmes contendo cromóforos<sup>44</sup>, interação entre moléculas biológicas (construção de

biossensores)<sup>45</sup>, e inúmeras outras. A aplicação da técnica SPR a tais sistemas tem por propósito os mais variados fins incluindo o estudo da auto-organização e reatividade de monocamadas orgânicas, processos fotoquímicos e a degradação de filmes finos<sup>46</sup> e, extensivamente, no estudo da adsorção de moléculas biológicas sobre superfícies metálicas modificadas quimicamente<sup>47</sup>.

Como resultado da ampla aplicabilidade da técnica SPR aos mais variados sistemas o interesse em ressonância de plasmon de superfície tem crescido acentuadamente frente a outras técnicas ópticas (por exemplo: elipsometria, interferometria, espectrofotometria, e outras) seja devido sua elevada sensibilidade ou outros fatores como: (1) o sistema de medidas localizado em contato indireto com o material a ser investigado (conforme pode ser visto na **Figura I. 3**), (2) sistema isento de etapas de tratamento superficial visando o aumento na refletância do sistema (devido ao aparato experimental baseado em reflexão total atenuada) bem como (3) possibilidade de obtenção de um número de parâmetros a partir das curvas de refletância gerando um grande número de informações sobre a amostra.

Embora a existência de uma ampla literatura a respeito dos fundamentos teóricos da técnica SPR bem como o elevado nível de conhecimento científico da aplicação da técnica em algumas áreas como interações moleculares, suas bases em algumas áreas de aplicação, nas quais a técnica foi recentemente introduzida, apresentam um amplo campo a ser explorado.

Neste sentido, o presente trabalho descreve a aplicação da técnica SPR na investigação de três tipos de processos visando o melhor entendimento e aplicação dos sistemas investigados bem como contribuindo para a melhoria das aplicações da técnica SPR em determinadas áreas científicas. Assim sendo, três sistemas foram escolhidos e investigados com o propósito de explorar a técnica SPR de forma ampla e, assim o presente trabalho está dividido em três etapas que incluem aplicações em eletroquímica ou não da técnica tal como a investigação do comportamento eletroquímico da molécula de azul de metileno (Capítulo IV), polímeros condutores (Capítulo V) e monocamadas autoorganizadas (Capítulo VI).

Embora distintos, a escolha destes sistemas tem por fim a exploração de forma ampla da técnica SPR na investigação de processos superficiais e interfaciais. A aplicação da técnica SPR à investigação do sistema 1 tem por fim a exploração da aplicabilidade no monitoramento do intumescimento de filmes em dimensões nanométricas bem como à investigação de processos adsortivos e difusionais com elevada sensibilidade. Assim sendo, a técnica SPR foi aplicada na investigação de processos de formação de filmes finos de polímeros condutores bem como os processos de dopagem destes filmes com o propósito de ampliar o entendimento das aplicações da técnica SPR no estudo de processos sob controle eletroquímico. Neste sentido, foi investigada a eletro-polimerização do pirrol e da polianilina bem como o efeito de dopantes aniônicos sobre as propriedades ópticas e eletroquímicas dos filmes poliméricos formados.

Por fim, as medidas ópticas obtidas foram correlacionadas aos processos de dopagem e desdopagem dos filmes confeccionados mediante um estudo comparativo destes processos por microbalança de cristal de quartzo (quartz crystal microbalance - QCM) tendo em vista o maior estabelecimento da mesma na investigação de tais processos. Por fim, com o propósito de explorar a sensibilidade da técnica SPR a sistemas de dimensões sub-nanométricas, a mesma foi empregada na investigação de monocamadas auto-organizadas de ácido 11-mercapto-undecanóico e mono(6-deoxi-6-mercapto)-β-ciclodextrina. Neste sentido, foi determinada a espessura e a constante dielétrica destes filmes bem como a cinética de adsorção destes empregando um modelo de adsorção fundamentado na adsorção, desorção e re-arranjo molecular.

Com estes fins a presente tese segue a resolução CCPG 001/98 de 11 de novembro de 1998, a qual permite que um ou mais capítulos da tese de doutoramento possam ser constituídos de uma abordagem do assunto tratado seguido dos artigos científicos resultantes da pesquisa, impressos na língua original.
# I. 4. Artigo anexo do Capítulo I

Quim. Nova, Vol. 27, No. 6, 970-979, 2004

APLICAÇÕES DE QCM, EIS E SPR NA INVESTIGAÇÃO DE SUPERFÍCIES E INTERFACES PARA O DESENVOLVIMENTO DE (BIO)SENSORES

Flavio Santos Damos, Renata Kelly Mendes e Lauro Tatsuo Kubota\* Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP

Recebido em 1/9/03; aceito em 13/4/04; publicado na web em 27/07/04

APPLICATIONS OF QCM, EIS AND SPR IN THE INVESTIGATION OF SURFACES AND INTERFACES FOR THE DEVELOPMENT OF (BIO)SENSORS. The use of the quartz crystal microbalance process, electrochemical impedance spectroscopy and surface plasmon resonance for characterizing thin films and monitoring interfaces is presented. The theorical aspects of QCM, EIS and SPR are introduced and the main application areas are outlined. Future prospects of the combined applications of QCM, EIS and SPR methods in the studies of interfacial processes at surfaces are also discussed.

Keywords: QCM; EIS; SPR.

### INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as ciências analíticas têm experimentado um grande avanço relacionado com a capacidade de obtenção de informações químicas de objetos e sistemas. Como resultado, essas informações têm proporcionado um desenvolvimento analítico bem como sua incorporação a outras áreas científicas e técnicas, de forma a resultar na automação, miniaturização e simplificação dos sistemas1. Assim sendo, verifica-se o desenvolvimento e o uso apropriado de sistemas de referência, revitalização da análise qualitativa, expansão das fronteiras analíticas clássicas (amostragem, estudos in situ, interdisciplinaridade) e o desenvolvimento de sistemas analíticos como sensores químicos, biossensores, dispositivos bioanalíticos e eletrodos quimicamente modificados. Neste contexto, os sensores químicos e biossensores têm adquirido grande importância devido à possibilidade de aplicação destes sistemas para avaliação de processos sintéticos ou biológicos, bem como o entendimento destes processos2. Sensores químicos são dispositivos que transformam uma informação química, como a variação da concentração de um componente específico de uma amostra em relação à composição total, em um sinal analítico útil. Estes sistemas contêm duas unidades funcionais básicas: um receptor e um transdutor3. As aplicações destes no monitoramento e controle ambiental, em agricultura, indústria de alimentos, farmacêutica e clínica têm possibilitado análises com monitoramento contínuo e in vivo em tempo real4.

O desenvolvimento de dispositivos sensores tem como premissa básica a avaliação de processos interfaciais e superficiais, uma vez que estes processos são de fundamental importância no entendimento dos mecanismos de interação entre o sistema de reconhecimento e o analito<sup>56</sup>. Além disso, o estudo de processos interfaciais e superficiais é de grande relevância para a escolha do método de imobilização de espécies sobre a superfície de eletrodos e a avaliação de problemas associados aos métodos de imobilização. Assim, o estudo destes processos pode auxiliar na escolha do melhor meio de imobilização a ser usado e indicar as principais características (vantagens e desvantagens) associadas a cada método de imobilização<sup>7-12</sup>.

Desta forma, há de se ressaltar a relevante importância que tem adquirido as técnicas capazes de avaliar fenômenos em superfícies e interfaces, incluindo métodos espectroscópicos, microscópicos e/ou acústicos como espectroscopia de reflexão total atenuada13, elipsometria13, ressonância de plásmons de superfície (SPR - "surface plasmon resonance")14, espectroscopia Raman15, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS - "electrochemical impedance spectroscopy")16, microscopia de tunelamento de elétrons17, microscopia de força atômica18, microbalança de cristal de quartzo (QCM - "quartz cristal microbalance")19 e outros. Contudo, limitações no uso de técnicas como elipsometria, devido a sua menor conveniência para monitoramento de dinâmica de eventos20, e reflexão total atenuada pela baixa sensibilidade para avaliação de processos superficiais21, têm direcionado grande atenção para a QCM22, EIS23 e SPR24. A espectroscopia de impedância eletroquímica tem adquirido grande importância, pois possibilita a obtenção de grande número de informações a partir de um único experimento23, bem como a obtenção de informações complementares às obtidas por SPR e QCM. Assim sendo, neste trabalho são discutidos os princípios básicos e aplicações individuais e combinadas das técnicas OCM, EIS e SPR com o propósito de apresentar a importância destas na investigação de processos superficiais e interfaciais, ressaltando suas complementaridades.

### PRINCÍPIOS BÁSICOS DE QCM, EIS E SPR

#### Microbalança de cristal de quartzo

Consiste, basicamente, em um disco confeccionado em cristal piezelétrico de quartzo revestido nas faces superior e/ou posterior por um depósito metálico, como mostra a Figura 1a. Este, por sua vez, é acoplado a um circuito oscilador responsável pela aplicação do campo elétrico alternado ao cristal, cujo propósito é provocar uma oscilação no centro do cristal piezelétrico25. Diretamente ligado ao circuito oscilador aparece um contador de freqüência (freqüencímetro) responsável pelo monitoramento das variações na freqüência de oscilação do cristal e um computador para obtenção e tratamento dos dados, conforme apresentado na Figura 1b. À medida que o potencial elétrico alternado é aplicado, promovendo um movimento vibracional no cristal, estabelece-se uma onda acústica transversa que se propaga através do cristal. Como resultado ocorre um deslocamento dos átomos do cristal paralelo à sua superfície. Desta forma, se um material é depositado sobre a superfície do cristal ocorre uma redução no movimento de oscilação, resultando em diminuição

<sup>\*</sup>e-mail: kubota@iqm.unicamp.br

Vol. 27, No. 6



**Figura 1.** (a) Desenho esquemático da vista superior e inferior de um cristal de quartzo com depósitos metálicos em ambos os lados; (b) esquema ilustrativo de uma célula de fluxo para operação de cristais piezelétricos em meios líquidos, incluindo o sistema oscilador e o frequencímetro; (c) massograma esquemático representativo da variação da freqüência de um cristal de quartzo em função do tempo. ( $\uparrow_2$ ) freqüência inicial do cristal; ( $\uparrow_2$ ) freqüência após adição do analito; (D $\downarrow$ ) variação da freqüência do sistema

da freqüência de ressonância do mesmo. Conseqüentemente, mediante um monitoramento contínuo da freqüência do cristal é possível se investigar os fenômenos interfaciais e superficiais (Figura 1c).

Como apresentado nos trabalhos pioneiros de Sauerbrey<sup>26</sup>, a freqüência da oscilação ressonante é função da massa do cristal, de forma que mudanças na massa do sistema, devido à deposição de espécies sobre a superfície do cristal, podem ser monitoradas pelo acompanhamento das mudanças na freqüência deste (Figura 1c) conforme descrito pela equação<sup>26</sup>

z score entre laboratórios = 
$$\frac{S - md(S)}{IQN(S)}$$
 (1)

onde,  $r_q \in a$  densidade do quartzo,  $m_q$  - módulo de cisalhamento do cristal,  $f_o$  - freqüência fundamental do cristal e A - área geométrica piezeletricamente ativa do cristal que, por sua vez, é definida pela projeção dos filmes metálicos depositados sobre o cristal,  $\Delta m \in \Delta f$  correspondem às variações na massa e freqüência do sistema.

Neste contexto, os fundamentos teóricos desenvolvidos por Sauerbrey<sup>26</sup> foram posteriormente aplicados por King<sup>27</sup> no desenvolvimento do primeiro dispositivo detector de sorção piezelétrico para hidrocarbonetos como o-xileno, etil-benzeno, n-octano, tolueno, nheptano e n-pentano. O sistema consistia no emprego de um cristal piezelétrico de quartzo (CPQ) modificado, como dispositivo detector, e outro idêntico não modificado usado como dispositivo de referência, conduzindo a uma nova classe de dispositivos detectores rápidos e seletivos.

Com os avanços inicialmente obtidos por King<sup>27</sup> surgiram diferentes configurações e mecanismos de interação entre a onda acústica e a matéria, resultando em inúmeras aplicações em sistemas que utilizam os CPQ como leitores de massa, dispositivos eletroacústicos e por efeito elástico. Desta forma, as diferenças presentes nestes sistemas originaram um grande número de dispositivos fundamentados em materiais piezelétricos, como osciladores de onda acústica estrutural (BAW – "Bulk Acoustic Wave Resonators"), osciladores de onda acústica de superfície (SAW – "Surface Acoustic Wave Resonators"), osciladores de onda acústica em fibra (FAW – "Fibre Acoustic Wave"), osciladores de onda acústica em em tubo (TAW - "Tube Acoustic Wave") e dispositivos de onda acústica transversa (TWD - "Transverse Wave Devices").

As aplicações iniciais da QCM a ambientes líquidos não lograram êxito, uma vez que o cristal de quartzo cessava o movimento de oscilação quando imerso em solução e, desta forma, as análises eram conduzidas mediante a conversão da amostra à fase gasosa ou através de processos exaustivos de imersão do cristal na solução<sup>28-30</sup>.

A primeira aplicação, com sucesso, de um dispositivo acústico como sensor em fase líquida foi conduzida por Konash e Bastiaans<sup>31</sup>, através do emprego de cristais piezoelétricos de quartzo como detectores de massa para cromatografia líquida. O desenvolvimento deste sistema possibilitou a superação de dois problemas principais associados ao uso dos CPQ em ambientes líquidos, que são: oscilação estável do cristal e a eliminação dos efeitos provenientes da viscosidade e densidade do líquido.

Para a aplicação da QCM a sistemas líquidos há de se considerar fatores como a densidade ( $\rho$ ) e a viscosidade ( $\eta$ ) do líquido, uma vez que o acoplamento da superfície do cristal a um líquido muda drasticamente a freqüência de oscilação deste. Esta mudança é ocasionada pelo movimento de cisalhamento do cristal, que gera um movimento no líquido próximo à interface (fluxo plano-laminar no líquido) causando uma diminuição na freqüência de oscilação do cristal proporcional a ( $\rho\eta$ )<sup>1/2</sup><sup>28</sup>, conforme pode ser verificado na expressão

$$\Delta f = f_o^{3/2} \sqrt{\frac{\rho \eta}{\pi \rho_q \mu_q}} \tag{2}$$

onde  $r_q \notin a$  densidade do quartzo,  $m_q$  - módulo de cisalhamento do cristal,  $f_o$  - freqüência fundamental do cristal, p representa a constante 3,1416, r a densidade e h a viscosidade do líquido.

Com o propósito de otimizar a aplicação de CPQ a ambientes líquidos, inúmeros trabalhos foram desenvolvidos a partir dos estudos de Nomura e Okuhara<sup>32</sup>. Com estes estudos foi desenvolvida uma equação empírica que relaciona a freqüência de ressonância do cristal, a viscosidade e densidade da solução para líquidos não condutores.

Após os trabalhos conduzidos por Nomura e Okuhara<sup>32</sup>, outros grupos de pesquisa comprovaram que, além da viscosidade e densidade do líquido, parâmetros como estrutura de interface sólido/solução<sup>33</sup>, condutividade, polaridade e temperatura<sup>34-36</sup>, viscosidade interfacial e características hidrofílicas e hidrofóbicas da superfície do cristal<sup>37-41</sup>, uniformidade do filme sobre o cristal<sup>36</sup> e extensão da área do cristal em contato com a solução<sup>42</sup> são de grande relevância para a aplicação da QCM a ambientes líquidos.

#### Espectroscopia de impedância eletroquímica

Envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema sob investigação. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo (potencial central aplicado) sobre a qual é superimposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude. Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio. Além disto, é possível perturbar o sistema usando diferentes valores de freqüência, pois a onda de potencial é senoidal. Uma vez que a perturbação no sistema sob investigação é de pequena amplitude é possível empregar a técnica para a análise de etapas de um mecanismo reacional<sup>43,44</sup>.

Na EIS surge uma corrente de natureza senoidal como resultado da aplicação de um potencial senoidal ao sistema. Mediante um monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado).

971

972

O conceito de impedância, originalmente introduzido para descrever a resposta de sistemas compostos por capacitâncias, resistências e indutâncias, estendeu-se aos sistemas eletroquímicos, uma vez que inúmeros processos podem contribuir para a relação entre a corrente e o potencial do sistema. Assim, a partir das medidas da impedância e ângulo de fase é possível avaliar processos como transporte de carga (incluindo estimativa de velocidade de transferência), condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de carga<sup>23</sup>, entre outros.

A obtenção de informações a partir dos dados de impedância eletroquímica pode ser conduzida mediante a utilização de diferentes modelos de medida, como circuitos equivalentes ou modelos matemáticos. A aplicação de circuitos equivalentes tem como fundamento as similaridades entre o comportamento da célula eletroquímica (Figura 2a) e um circuito elétrico de resistores, capacitores e indutores. Uma equivalência típica entre um circuito equivalente e um sistema eletroquímico é apresentada na Figura 2b. O comportamento similar da dupla camada elétrica a um capacitor de placas paralelas (modelo de Helmholtz44) e a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução a um resistor possibilita uma representação da interface por uma associação em paralelo entre um resistor  $(R_{t})$  e um capacitor (Cd), devido à contribuição dos processos faradáicos e capacitivos. Uma vez que a corrente que passa na interface eletrodo/ solução é conduzida pelos íons em solução, o efeito resistivo na solução sobre a migração dos íons é representado por uma resistência R.,.. Por outro lado, a introdução de elementos capacitivos em um circuito promove uma defasagem entre a corrente e o potencial. Desta forma, uma representação comum para a impedância em sistemas compostos por resistores e capacitores é através de um diagrama de fasores no qual a impedância apresenta uma componente real (resistiva) e imaginária (capacitiva). Para o circuito equivalente apresentado (Figura 2b) as componentes real (Z') e imaginária (Z") da impedância do sistema são44



Figura 2. (a) Célula eletroanalítica típica de três eletrodos para uso em EIS: (1) eletrodo auxiliar, (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo de trabalho; (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrólito; (c) diagrama de impedância (diagrama de Nyquist) referente ao circuito equivalente apresentado na figura; (d) diagrama de Bode correspondente ao diagram de Nyquist apresentado

Damos et al.

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_{ct}^2 R_{ct}^2} \circ Z'' = \frac{\omega C_2 R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_{ct}^2 R_{ct}^2}$$
(3)

onde,  $R_{_{\Omega}}$ - resistência da solução,  $R_{_{cl}}$ - resistência à transferência de carga,  $\omega$ - freqüência angular e $C_{_d}$ - capacitância da dupla camada elétrica.

Conforme pode ser observado nas expressões (3) na região de altas freqüências a componente real da impedância tende a  $R_{g}$ , enquanto que nas regiões de baixa freqüência tende a  $R_{g} + R_{d'}$ . Ao avaliar este comportamento é possível inferir como obter informações sobre a resistência da solução na região de altas freqüências e na região de baixas freqüências sobre os processos de eletrodo (resistência à transferência de carga).

Por outro lado, eliminando a freqüência nas expressões anteriores obtém-se a relação entre a componente imaginária e a componente real da impedância, conforme apresentado a seguir

$$(Z' - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2})^2 + Z''^2 = (\frac{R_{ct}}{2})^2$$
(4)

Pode ser verificado na expressão anterior que um gráfico de Z'' em função de Z' resulta num comportamento circular (Figura 2a) com raio de  $R_{ct}/2$  e centro em  $Z' = R_{\Omega} + R_{ct}/2$  e Z'' = 0. Neste contexto, a representação gráfica Z'' (componente imaginária da impedância) vs Z' (componente real da impedância), também denominado diagrama de Nyquist, Argand, Sluyters ou gráfico de Cole-Cole (Figura 2c), pode fornecer informações sobre as possíveis naturezas dos elementos que constituem a impedância total do sistema<sup>45,46</sup>.

Adicionalmente, representações de log  $|Z|(|Z| - módulo da impedância) e <math display="inline">\phi$  (ângulo de fase) vs log  $\omega$  ( $\omega$  - freqüência), chamadas de curvas de Bode (Figura 2d), são de grande importância para a interpretação de dados provenientes da EIS, pois as informações obtidas no diagrama de Nyquist. Conforme pode ser observado na Figura 2d, as alterações no módulo da impedância indicam os efeitos da resistência à transferência de carga no sistema. Por outro lado, à medida que a freqüência do sistema é aumentada observam-se alterações no ângulo de fase entre o potencial aplicado e a corrente resultante. Esta alteração no ângulo de fase possibilita a obtenção de informações sobre a componente capacitiva do sistema, uma vez que as componentes capacitivas introduzem um comportamento co-senoidal na corrente^47.

Desta forma, os efeitos da transferência de carga ( $R_w$ ), da dupla camada elétrica ( $C_d$ ), bem como os efeitos da solução sobre a migração de íons ( $R_w$ ), podem ser obtidos mediante a avaliação de diagramas de Nyquist e curvas de Bode.

Adicionalmente, nos sistemas que apresentam efeitos significativos da impedância à transferência de massa  $(Z_{\rm im})$  a introdução de um elemento denominado "impedância Warburg" é feita com o propósito de simular as características do sistema experimental, tanto em processos que sofrem difusão linear, esférica ou sob convecção forçada. Neste contexto, um grande conjunto de fatores pode influenciar a impedância do sistema, como processos faradaicos, adsorção de espécies eletroativas e não-eletroativas, reações no eletrodo envolvendo a formação de intermediários estáveis e heterogeneidade de superfícies<sup>43</sup>, de forma a proporcionar à EIS um amplo campo de aplicação.

#### Ressonância de plásmons de superfície

Onda de Plásmons de Superfície (OPS) são ondas eletromagnéticas longitudinais, que se propagam na interface entre um metal e um dielétrico. Estas ondas têm sido exploradas pela técnica SPR pois podem receber energia de uma radiação que se propaga pela interface. Contudo, para que a OPS entre em ressonância com a radi-

Quim. Nova

Vol. 27, No. 6

ação incidente é necessário que ambas tenham vetores de onda de igual magnitude. Uma vez que o vetor de propagação da OPS é superior ao da onda incidente, não ocorre excitação da OPS mediante o contato direto destas ondas eletromagnéticas. Portanto, foram desenvolvidos sistemas ópticos para elevar o momento da onda incidente, de forma que a OPS possa receber energia da onda incidente através de uma transferência ressonante de energia (Figura 3a). Neste sentido, o fenômeno da reflexão total atenuada bem como a difração sobre grades de difração têm sido explorados<sup>48</sup> mediante o emprego da configuração Kretschmann<sup>49</sup> ou através de guias de onda ópticos<sup>49</sup>.

Os sistemas SPR que operam mediante o emprego da configuração Kretschmann são os de maior uso dentre as configurações, pois geralmente apresentam maior sensibilidade e resolução em relação aos dispositivos que operam por grades de difração<sup>49,50</sup>. Nestes sistemas, durante a reflexão interna total ocorre a propagação de uma fração da onda incidente na interface, de forma a penetrar no meio de menor densidade óptica dando origem a um campo eletromagnético evanescente (Figura 3a). Ao se estender até o ambiente esta fração da radiação incidente acopla-se aos elétrons livres oscilantes do metal, de forma que alterações nas proximidades da interface metal/ ambiente promovam uma alteração nas condições de ressonância do sistema. Como resultado, ocorre um deslocamento no ângulo SPR (Figura 3b). Conforme pode ser verificado na expressão a seguir, a componente paralela do fóton de luz incidente tem o vetor onda  $(k_x)$ relacionado com o ângulo de incidência da luz

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_p} \operatorname{sen} \Theta$$
(5)

onde  $\Theta$  é o ângulo de incidência da luz com a superfície do metal,  $\varepsilon_p$  é a constante dielétrica do prisma,  $\omega$  é a freqüência angular da luz incidente e *c*, a velocidade da luz. Adicionalmente, a constante de propagação da OPS ( $k_{ops}$ ) numa interface metal/dielétrico é expressa por:

$$k_{OPS} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_a}{(\varepsilon_a + \varepsilon_m)}}$$
(6)

onde  $\omega$  é a frequiência angular da onda, *c* é a velocidade da luz,  $\varepsilon_p$  é a constante dielétrica da amostra (espécies que interagem com a superfície) e  $\varepsilon_m$  é a constante dielétrica do metal. Assim, é possível utilizar o ângulo da luz incidente como um parâmetro de controle do fenômeno de OPS, mediante um monitoramento da refletância vs ângulo de inci-



**Figura 3.** (a) Representação esquemática da configuração de Kretchmann para SPR. O dielétrico em contato com o metal possibilita a transferência ressonante de energia da onda incidente para a OPS; (b) Curvas de refletância na ausência ( $\theta_{sPRJ}$ ) e presença ( $\theta_{sPRJ}$ ) de espécies na superfície do filme metálico; (c) Sensorgrama esquemático representativo da relação entre o ângulo SPR ( $\theta_{sPR}$ ) e tempo durante a interação de espécies com a superfície do filme metálico

dência de luz (Figura 3b). No instante em que a componente paralela do fóton de luz incidente é equivalente à constante de propagação da OPS, ou seja,  $k_x = k_{OFS}$  (Equações 5 e 6) deve ser verificada uma queda na refletância, devido à formação da onda evanescente, que se propaga através da superfície metálica e interage com o meio externo, como pode ser verificado através das expressões 7 e 8.

$$\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_p}\operatorname{sen}\Theta = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_m\varepsilon_a}{(\varepsilon_m + \varepsilon_a)}}$$
(7)

$$\Theta = \arcsin\left(\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_m \varepsilon_a}{(\varepsilon_m + \varepsilon_a)} \times \frac{1}{\varepsilon_p}\right)}\right)$$
(8)

Nesta última expressão pode-se verificar que as propriedades ópticas do sistema, como as constantes dielétricas do metal, do prisma e da matriz, provocam mudanças no ângulo de ressonância, tornando possível aplicar o fenômeno da SPR ao monitoramento de alterações na superfície do sensor, mediante um acompanhamento do ângulo de ressonância com o tempo (Figura 3c). Assim, mediante o monitoramento do índice de refração nas proximidades da superfície do disco sensor é possível aplicar a SPR para se obter informações sobre velocidade e extensão da adsorção, possibilitando a determinação de propriedades dielétricas, cinética de associação e dissociação, bem como constantes de afinidades em interações específicas<sup>24</sup>.

Nos sistemas que operam por grades de difração, a onda ao incidir sobre a grade de difração (componente óptico que modula periodicamente a fase ou amplitude da onda incidente) é "dividida" em uma série de feixes, de forma que sua componente do vetor onda paralela à superfície sofre alterações dando origem aos vetores onda da luz difratada. Desta forma, estas alterações na radiação possibilitam uma transferência de energia entre a onda incidente e a OPS, semelhantemente aos sistemas que operam mediante a reflexão total atenuada.

A partir da teoria individual de cada técnica é possível avaliar seus campos aplicativos, bem como estabelecer suas potencialidades e limitações. Neste contexto, mediante uma verificação da teoria associada com a QCM e SPR observa-se que as ondas acústicas e as ondas de plásmons de superfície não são fenômenos onde ocorre perda de energia por radiação, mas por ondas evanescentes. Assim sendo, é possível estabelecer limites teóricos para a extensão da penetração destes campos evanescentes, conforme pode ser verificado através das expressões a seguir<sup>22</sup>

$$\alpha_{\rm MCO} = (2\eta/\omega\rho)^{1/2} \tag{9}$$

$$\alpha_{\text{SPR}} = 1/2\pi(\epsilon)^{1/2} \qquad (10)$$

onde  $\alpha_{MCQ} e \alpha_{SPR}$ são a extensão de penetração das ondas evanescentes geradas na QCM e na SPR.  $\eta \in \rho$  são, respectivamente, a viscosidade e a densidade do líquido onde está imerso o cristal,  $\omega \in a$  freqüência de excitação angular do cristal,  $\lambda \in o$  comprimento da onda incidente,  $\pi \in a$  constante 3,1416 e  $\epsilon$  a constante dielétrica do líquido de imersão. Por outro lado, uma vez que as medidas de impedância eletroquímica têm por fundamento a perturbação do sistema mediante aplicação de um potencial ou corrente ao sistema, a EIS não sofre das mesmas limitações impostas à SPR e QCM.

### PROCESSOS INTERFACIAIS, SUPERFICIAIS E APLICAÇÕES ANALÍTICAS DA QCM, EIS E SPR

O desenvolvimento da teoria associada à aplicação da microbalança de cristal de quartzo a ambientes líquidos possibilitou seu uso em caracterizações de sistemas biomoleculares, tendo como

973

19

propósitos o desenvolvimento de sistemas sensores, bem como a investigação de processos interfaciais para o estudo destes sistemas<sup>51,52</sup>. Okahata e colaboradores<sup>53</sup> realizaram medidas cinéticas da hibridização de DNA sobre cristais piezelétricos de quartzo com 27 MHz de freqüência fundamental, modificados com oligonucleotídeos complementares através de pontes avidina-biotina.

Com estas bases tem surgido um grande número de trabalhos investigativos de hibridização entre oligonucleotídeos e possíveis agentes danosos ao ácido desoxirribonucléico<sup>54</sup>. Cosnier e colaboradores<sup>55</sup> empregaram a microbalança de cristal de quartzo para realizar uma investigação dos processos microgravimétricos de eletrogeração de filmes de polipirrol-biotina, com o propósito de produzir matrizes com alto grau de reprodutibilidade referente ao processo de eletrodeposição, bem como deposição de macromoléculas biológicas, como glicose oxidase.

A aplicabilidade dos cristais piezelétricos de quartzo estende-se às investigações de processos de transferência de carga e massa em metalopolímeros, uma vez que estes fenômenos influenciam diretamente parâmetros, como o coeficiente de transporte de carga aparente, que são de fundamental importância para a interpretação dos fenômenos de transporte de carga e massa em filmes poliméricos<sup>56,57</sup>. Além disso, o uso da microbalança de cristal de quartzo possibilita o estudo separado dos fenômenos de transferência de carga e de massa, de forma a contribuir, fundamentalmente, para a investigação de fenômenos interfaciais<sup>58</sup>.

Neste sentido, a aplicação da microbalança de cristal de quartzo proporciona um estudo isolado de fenômenos interfaciais, de forma a possibilitar uma distinção entre os diferentes tipos de reações interfaciais, permitindo uma classificação dos possíveis tipos de reações. Fletcher e colaboradores<sup>58</sup> utilizaram a microbalança de cristal de quartzo para gerar massogramas que, juntamente com dados voltamétricos, gerou uma classificação das reações interfaciais. Es-

tes estudos conduziram à classificação das reações interfaciais em, basicamente, cinco tipos: reações onde ocorrem processos faradaicos e estes estão associados a mudanças na massa, como eletrodeposição, eletrodissolução e reações de intercalação; reações onde ocorrem processos faradaicos que não estão associados a mudanças na massa, como reações de evolução de gases; processos não-faradaicos que não estão associados a mudanças de massa, como os processos capacitivos; processos não-faradaicos associados com variações de massa, como processos de adsorção específica de íons perclorato sobre superfície de ouro e processos em que ocorrem mudanças na massa, porém não estão associados a processos não-faradaicos ou faradaicos. Alguns exemplos de estudos de processos interfaciais relacionados com o desenvolvimento de sensores piezelétricos estão apresentados, resumidamente, na Tabela 1.

Além da aplicação como ferramenta para a investigação de fenômenos de interação com o propósito de desenvolvimento de sistemas biossensíveis, os cristais piezelétricos de quartzo têm sido intensamente aplicados em estudos de cinética de adsorção nas mais diversas matrizes. Neste sentido, têm sido alvo de constantes investigações a cinética de adsorção de proteínas<sup>59</sup>, alcanotióis<sup>60</sup>, espécies surfactantes como dodecilsulfato de sódio<sup>61</sup>, metais como cobre<sup>62</sup>, entre outros. Estes estudos são proporcionados pela capacidade da técnica em conduzir medidas simultâneas de mudanças na freqüência e medidas de dissipação de energia do cristal piezelétrico de quartzo, durante o processo de adsorção<sup>63</sup>.

Mediante um monitoramento da freqüência de ressonância de cristais piezelétricos é possível avaliar as mudanças na massa e, conseqüentemente, estudar diferentes processos interfaciais em filmes finos, possibilitando a avaliação de transporte de espécies, cinética de adsorção e crescimento.

Neste contexto de investigação de fenômenos de superfície e interfaces, a espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido am-

Tabela 1. Exemplos de aplicação da microbalança de cristal de quartzo em investigação de processos interfaciais e superficiais

Aplicação	Propósito	Ref.
Filmes orgânicos	• uso de um dispositivo BAW para avaliação dos efeitos da espessura do filme e	
	solventes no processo de "cura" do filme	92
	<ul> <li>estudo dos parâmetros associados com a adsorção por QCM, bem como</li> </ul>	
	identificação e divisão entre a adsorção física e química durante o estágio	
	de formação do filme	93
Filmes de Langmuir–Blodgett	<ul> <li>monitoramento da espessura de filmes de 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxi-</li> </ul>	
	ftalocianina de cobre (II)	94
	<ul> <li>estudo de adsorção e desorção de lipossomas em soluções e emulsões</li> </ul>	95
Monocamadas auto-organizadas	<ul> <li>estudo da interação de globotriaosilceramida (Gb3) com as toxinas "shiga"</li> </ul>	
	1 e 2	96
	<ul> <li>estudo da cinética de formação de butanotióis sobre ouro</li> </ul>	97
Filmes protéicos	<ul> <li>cinética de adsorção e propriedades viscoelásticas de Proteína A (proveniente</li> </ul>	
	de Staphylococcus aureus), albumina de soro bovino, Imunoglobulina G	
	e fibronectina	98
	<ul> <li>estudo da interação (em tempo real) e cálculo das constantes de associação,</li> </ul>	
	dissociação e de equilíbrio de cloreto de berberina com albumina de soro bovino	99
Polímeros condutores	<ul> <li>avaliação de processos redox e mecanismos de condutividade em filmes</li> </ul>	
	de polipirrol modificados com diferentes ânions	100
	<ul> <li>investigação de processos de transporte de massa e monitoramento dos</li> </ul>	
	processos de eletropolimerização de difenilamina	101
	<ul> <li>estudo de variações de massa e processos redox durante a eletropolimerização</li> </ul>	
	de anilina em presença de dodecilsulfato de sódio	102
Sistemas supramoleculares	<ul> <li>estudo de interação enantioseletiva de filmes de calix[4]arenos com (R)</li> </ul>	
	metil-lactato e (S) metil-lactato	103
	<ul> <li>cinética de adsorção e desorção de vapores de tolueno e clorofórmio</li> </ul>	
	sobre filmes de t-butil-calix[6]areno	104

plamente aplicada, com propósito complementar, aos mais variados setores da eletroquímica, como cinética de eletrodo<sup>64-66</sup>, estudos de dupla camada<sup>67</sup>, processos em baterias<sup>68</sup>, investigação sobre processos de corrosão<sup>69,70</sup>, eletroquímica em estado sólido<sup>71</sup> e bioeletroquímica<sup>72</sup>, fundamentalmente para investigação de processos em membranas.

Mediante o emprego de EIS, Heiduschka e colaboradores73 desenvolveram monacamadas auto-organizadas mistas de ωundecanotiol sobre ouro modificadas com fragmentos de antígeno viral (epitopos), com o propósito de reduzir a necessidade de métodos de separação entre o antígeno e o anticorpo, minimizando o dano ao receptor. Uma vez confeccionadas as monocamadas, as medidas de impedância foram utilizadas para permitir o cálculo da componente capacitiva do sistema, para o monitoramento contínuo de interações entre o antígeno e o anticorpo. Neste contexto, Farace e colaboradores74 aplicaram a EIS para desenvolvimento de um sistema sensor para dispositivos que operam por afinidade, como interações antígeno - anticorpo e interações entre cadeias complementares de oligonucleotídeos. Ouerghi e colaboradores75 aplicaram a EIS num sistema contendo poli-2-ciano-etilpirrol modificado com anticorpo policional de coelho como sensor para o antígeno policional de coelho. A EIS foi aplicada na investigação do aumento da resistência do polímero, associado com o incremento da resistência à transferência de carga, bem como para avaliar a redução da impedância difusional do sistema, pois possibilita obter informações relevantes sobre as condições de operação otimizadas do eletrodo de trabalho.

Com o propósito de estabelecer as melhores condições de construção dos filmes<sup>76</sup>, tem sido, também, relatada a aplicação da EIS na estimativa do grau de cobertura de superfícies por depósitos de calix[4]areno. A aplicação da EIS tem indicado a uniformidade de filmes em multicamadas<sup>77,78</sup>, de forma a estabelecer as melhores condições para construção de filmes com resistência e compactos, porém com alto grau de sensibilidade ao analito.

A aplicação da EIS na investigação de mecanismos de transferência de carga em filmes, como polipirrol modificados com avidina ou anticorpos tem sido realizada mediante avaliação do comportamento da impedância do sistema em função da freqüência de excitação. Estas investigações têm o propósito de indicar as relações entre as alterações no polímero e as interações resultantes da bioafinidade entre o receptor e o analito<sup>79</sup>. Neste contexto, Kasen<sup>80</sup> aplicou a EIS para avaliar processos de difusão e cinéticos concomitantes em eletrodos de carbono vítreo modificados com filmes de ferro-hexacianorutenato (II), mediante a avaliação de constantes cinéticas de diferentes parâmetros relacionados com a difusão, transferência de carga e capacitância de dupla camada.

As aplicações analíticas da EIS têm se estendido às investigações de hidridização de oligômeros de DNA, mediante o acompanhamento da impedância total do sistema. Estas investigações são possíveis pois a impedância total do sistema está associada ao aumento da componente capacitiva do sistema. Além disso, a componente capacitiva do sistema é resultante de mudanças na densidade e mobilidade de íons associados com a reação de hibridização<sup>81</sup>. Vetterl e colaboradores<sup>82</sup>, com o propósito de avaliar diferenças entre a conformação duplo-helíptica e a conformação simples, bem como a cinética de adsorção e mobilidade de segmentos de polinucleotídeos adsorvidos, avaliaram a capacitância diferencial de dupla camada em eletrodos contendo DNA adsorvido.

A aplicação da EIS tem se estendido à investigação de propriedades condutoras de polímeros como poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina, entre outros. Munichandraiah e Prasad<sup>83</sup> avaliaram a capacidade catalítica de eletrodos de platina modificados com o polímero polianilina na oxidação de Fe<sup>2+</sup> e hidroquinona. Através de uma estimativa da eficiência catalítica do sistema, resultante da corrente de equilíbrio e da constante de velocidade intrínseca, estes estudos conduziram a aplicações otimizadas destes polímeros em sistemas de proteção à corrosão, baterias, catalisadores em reações de oxidação, entre outras<sup>8+</sup>. A Tabela 2 apresenta, resunidamente, algumas aplicações da EIS relacionadas com o desenvolvimento de biossensores impedimétricos.

Tabela 2. Exemplos de aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica na investigação de processos interfaciais e superficiais

Aplicação	Propósito	Ref.
Filmes orgânicos	<ul> <li>estimar as constantes de equilíbrio ácido-base (pK) para monocamadas de ácido mercapto propiônico, ácido mercapto hexadecanóico e</li> </ul>	
	mercaptododecilamina	105
Filmes de Langmuir–Blodgett	<ul> <li>investigar processos de transferência de elétrons, incluindo resistência à</li> </ul>	
	transferência de carga e capacitância faradaica em filmes poliméricos	
	de poli(N-dodecilacrilamida)-co-(4(acrilometil)4'-metil-2,2'-bipiridina)-	
	bis(2,2'-bipiridina) diperclorato de rutênio	106
	<ul> <li>estudar processos de transferência de carga e massa em filmes</li> </ul>	
	híbridos de dimetildioctadecilamônio e azul da Prússia	107
Monocamadas auto-organizadas	<ul> <li>estudar a cinética de adsorção e grau de cobertura para SAMs de</li> </ul>	
	octanotiol, decanotiol, dodecanotiol, hexadecanotiol e octadecanotiol	108
	<ul> <li>caracterizar defeitos e grau de cobertura em monocamadas</li> </ul>	
	auto-arranjadas de octadecanotiol sobre superfícies de ouro	109
	<ul> <li>obter o coeficiente de velocidade de transferência de carga em</li> </ul>	
	monocamadas de glutationa sobre ouro	110
Filmes protéicos	<ul> <li>cinética de adsorção de citocromo c de corração de cavalo sobre</li> </ul>	
	monocamadas de carboxitiol em superfícies de ouro	111
	<ul> <li>influência do processo de adsorção de β-lactoglobulina em aço inoxidável</li> </ul>	
	sobre o mecanismo e cinética de corrosão do material metálico	112
Polímeros condutores	<ul> <li>avaliação do comportamento capacitivo de um compósito polipirrol/poliimida</li> </ul>	113
	<ul> <li>estudar os mecanismos de condução iônica, eletrônica e características</li> </ul>	
	de troca iônica de filmes de polianilina	114
Sistemas supramoleculares	<ul> <li>avaliar a cinética de transferência de elétrons em monocamadas</li> </ul>	
1	auto-organizadas de complexos de inclusão entre $\alpha$ -, ou $\beta$ -ciclodextrina	
	e brometo de N-(n-octil)-N'-(10-mercaptodecil)-4,4'-bipiridínio	115

976

21

Por outro lado, devido ao grande interesse na investigação de processos de superfícies em tempo real foi conduzida a primeira aplicação de sistemas SPR por Liedberg e colaboradores em 1983<sup>85</sup>. Mediante estudos de adsorção do antígeno  $\gamma$ -globulina sobre a superfície de um filme de prata e posterior adição do anticorpo  $\gamma$ -globulina em concentrações variadas, foi possível verificar que o sistema SPR pode ser aplicado de forma extremamente sensível e seletiva. Neste sentido, tem havido um crescente interesse em estudos de interação específica entre biomoléculas, com o propósito de investigar a afinidade e a cinética de interação intermolecular.

A análise por interação bioespecífica em tempo real através de SPR tem adquirido crescente interesse devido ao conjunto de informações que podem fornecer acerca das propriedades de biomoléculas, como modelos de interação, afinidade intermolecular e constantes cinéticas<sup>86</sup>. Com o propósito de investigar propriedades ópticas por sistema SPR duas configurações têm sido aplicadas para o estudo da interface: (1) detecção por interação biomolecular direta sobre a superfície do metal e (2) detecção por interação em matriz hidrogel. Para a investigação uma das moléculas é ligada à superfície do sensor ou à matriz, de forma que as interações com outras moléculas promovam deslocamentos no ângulo de ressonância SPR, que está diretamente relacionado com a quantidade de moléculas que interagem com a superfície do sensor.

O uso de matriz hidrogel possibilita que uma das moléculas seja covalentemente ligada de forma a proporcionar um maior número de sítios de interação específica por área de superfície, além disto a capacidade de imobilização de biomoléculas sobre a matriz é superior e, nesse sentido, o uso de uma matriz promove um aumento na sensibilidade do sistema<sup>87</sup> e melhora a acessibilidade das moléculas<sup>88</sup>. Desta forma, o uso de SPR possibilita a análise por interação biomolecular em tempo real sem o uso de reagentes marcadores, de forma que tal sistema pode ser usado para determinar a concentração de moléculas, afinidade e cinética de interação<sup>89</sup>, bem como se expande aos mais variados campos de atividade. A Tabela 3 apresenta algumas aplicações do SPR relacionadas ao desenvolvimento de dispositivos sensores.

As potencialidades analíticas da espectroscopia de impedância eletroquímica, ressonância de plásmons de superfície e microbalança de cristal de quartzo, bem como a importância de suas aplicações às investigações e caracterizações de processos superficiais e interfaciais estão intimamente ligadas ao desenvolvimento de métodos confiáveis. Neste contexto, o emprego combinado destas técnicas tem sido explorado com o propósito de fornecer informações complementares que possibilitem interpretações seguras sobre o sistema avaliado (Esquema 1).



Esquema 1. Principais parâmetros e informações obtidos em aplicações de QCM, EIS e SPR

Tabela 3. Exemplos de aplicação da ressonância de plásmons de superfície na investigação de processos interfaciais e superficiais

Aplicação	Propósito	Ref.
Filmes orgânicos	<ul> <li>avaliar a espessura, permissividade e esturtura de filmes de azobenzeno</li> <li>estudar a espessura, constante dielétrica e condutividade de filmes de</li> </ul>	116
	polipirrol modificados com 3(@-mercaptoundecil)	117
Filmes de Langmuir-Blodgett	calcular a espessura, índice de refração e coeficiente de extinção	
	de filmes de calix-4resorcinareno	118
Monocamadas auto-organizadas	<ul> <li>estudar o grau de cobertura, espessura de filmes de DNA modificado com</li> </ul>	
	mercapto-hexanol, bem como cinética de adsorção e desorção	119
	<ul> <li>avaliar a cinética de formação de monocamadas auto-arranjadas</li> </ul>	
	de poli(y-benzil L-glutamato) sobre ouro	120
	<ul> <li>estudar a interação de monocamadas de ácido ditiobis(4-butirilamino-</li> </ul>	
	m-fenilborônico) com frutose, manose e galactose	121
Filmes protéicos	<ul> <li>estudar a interação de proteínas (σ-endotoxinas) da bactéria Bacillus</li> </ul>	
	thuringiensis, constantes de velocidade para associação, dissociação e	
	constante de afinidade	122
Polímeros condutores	<ul> <li>avaliar a relação entre a espessura de filmes de polianilina sobre ouro</li> </ul>	
	e número de ciclos de potencial, bem como condutividade, constantes	
	dielétricas das formas reduzidas e oxidadas do filme e cinética de crescimento	123
Sistemas supramoleculares	<ul> <li>estudar a cinética de adsorção de moléculas orgânicas como tolueno,</li> </ul>	
	propano e butano sobre filmes de calix[4]resorcinolareno e influência da	
	adsorção na espessura e índice de refração do filme	124
	<ul> <li>estudar a cinética de interação entre filmes de tetra-undecil-tetra-p-</li> </ul>	
	nitrofenilazocalix[4]resorcinareno e tetra-undecil-tetra-(4-aminometil-4'-	
	nitroazobenzil)calix[4] resorcinareno com benzeno	125

Vol. 27, No. 6

22

Com este propósito, Vogel e colaboradores<sup>50</sup> empregaram simultaneamente a espectroscopia de impedância e a ressonância de plásmons de superfície na investigação de interações entre a toxina do cólera e "monosialogangliosídeos". Para gerar informações quantitativas para lipídeos em suporte sólido foram conduzidas medidas de SPR. A EIS foi empregada para possibilitar o cálculo do conteúdo de receptor na camada lipídica. Offennhausser e colaboradores<sup>91</sup> investigaram propriedades de monocamadas auto-organizadas de alcanotiois e tiolipídeos sobre ouro. Empregando SPR e EIS foram avaliadas a espessura média da monocamada e a cinética de transferência de elétrons e de adsorção. A QCM e EIS foram, recentemente, aplicadas em conjunto por Guiseppe-Elie e colaboradores<sup>81</sup> para investigações de hibridização de DNA, mediante avaliação da impedância e freqüência associadas às mudanças na conformação do oligonucleotídeo.

Com o propósito de reduzir as interferências provenientes da associação entre a QCM e a EIS, Yao e colaboradores<sup>92</sup> desenvolveram uma nova estratégia para aplicação simultânea de cristais piezelétricos de quartzo e impedância eletroquímica (impedância em cristal piezelétrico de quartzo - ICPQ). Este sistema híbrido foi aplicado na investigação da adsorção de albumina bovina sobre eletrodos de ouro e platina, uma vez que a ICPQ possibilita investigações de massa de eletrodos, viscoelasticidade de filme, viscosidade/densidade local de solução próximo à superfície do eletrodo e capacitância interfacial. A Tabela 4 apresenta algumas aplicações simultâneas das técnicas, tendo como enfoque suas potencialidades individuais.

### CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho ilustra algumas aplicações potenciais da espectroscopia de impedância eletroquímica, ressonância de plásmons de superfície e microbalança de cristal de quartzo tendo como enfoque os fenômenos interfaciais e superficiais e, como propósito, apresentar o auxílio que estas técnicas podem fornecer no procedimento de construção de dispositivos sensores. A importância do uso combinado destas técnicas tem por fundamento as capacidades investigativas atribuídas a cada uma. A QCM e a SPR são capazes de fornecer medidas de dinâmica de eventos em tempo real, sendo que a QCM pode proporcionar informações sobre as variações na massa do sistema, conduzindo a importantes informações sobre as transferências de espécies em filmes. A SPR pode complementar estas medidas mediante informações sobre a dinâmica dos processos com alto nível de sensibilidade, e a EIS pode gerar informações sobre as propriedades condutoras dos sistemas desenvolvidos.

Desta forma, a aplicação conjunta da EIS, SPR e QCM constitui uma poderosa ferramenta no estudo de um grande número de propriedades relacionadas aos processos interfaciais e superficiais, de forma a implicar maior confiabilidade às investigações destes processos. Estas técnicas apresentam-se como ferramentas promissoras para aplicação, tanto em configurações individuais como de forma conjunta ou mesmo simultânea, *in situ* dos sistemas investigados. Consequientemente, suas aplicações ao desenvolvimento otimizado de filmes para aplicação como suportes de/ou receptores em sistemas

Tabela 4. Exemplos da aplicação combinada das técnicas SPR, QCM e EIS na investigação de processos interfaciais e superficiais

Aplicação	Propósito	Ref.
EIS e QCM	<ul> <li>uso da EIS no estudo da relação entre o movimento de íons e moléculas polarizáveis com a hibridização do DNA e aplicação da QCM para distinção entre processos de hibridização complementar e não-complementar</li> <li>monitoramento em tempo-real através da QCM da adsorção de protamina seguida pela adsorção de heparina, bem como otimização dos processos de interação (protamina-heparina) e avaliação dos efeitos da viscosidade e densidade da solução de heparina no sinal analítico. A EIS foi aplicada para avaliação dos parâmetros físicos do sistema: resistência da solução, resistência à transferência eletrônica, canacitância da dupla camada elétrica</li> </ul>	81
	e suas relações com as concentrações de heparina • aplicação da EIS na avaliação do comportamento capacitivo de filmes de polianalina modificados com trissulfeto de molibdênio e uso da QCM para monitoramento do transporte de massa no compósito, para elaboração de um	72
SPR e EIS	<ul> <li>mecanismo de transporte de cátions, ânions e espécies neutras no filme</li> <li>aplicação da SPR no monitoramento em tempo-real da formação de multicamadas de avidina-biotina sobre ouro e estimativa da concentração de moléculas em superfície e investigação, por EIS, da relação entre o constituinte da camada e a resistência à transferência de carga e capacitância</li> </ul>	126
	<ul> <li>de dupla camada</li> <li>estudo da adsorção e dessorção de espécies sobre materiais condutores e suas influências na transferência interfacial de elétrons e uso da SPR no monitoramento em tempo-real da formação das bicamadas lipídicas, e</li> </ul>	127
QCM e SPR	<ul> <li>estimativa de densidade de lipídeos em superfície</li> <li>uso da SPR para avaliação da cinética de adsorção de proteínas modificadas com endoglucanase e aplicação da QCM para avaliação da rigidez da camada</li> </ul>	127
SPR, QCM e EIS	<ul> <li>Proteica adsorvida</li> <li>SPR aplicada na obtenção da espessura do filme durante o processo de crescimento, fornecendo informações sobre a dinâmica de formação das monocamadas; as informações da QCM possibilitaram uma diferenciação entre adsorção e fusão das vesículas de diftanoilfosfatidilcolina sobre as monocamadas auto-organizadas, enquanto a EIS possibilitou um monitoramento dos parâmetros físicos dos filmes</li> </ul>	128

23

sensores são fundamentais, pois possibilitam um conhecimento detalhado de propriedades importantes dos sistemas investigados.

Como perspectiva futura verifica-se um grande desenvolvimento e aplicação da QCM e SPR combinadas às técnicas eletroquímicas (fundamentalmente à EIS), de forma a gerar um conjunto grande e informativo de dados, simultaneamente conduzindo a medidas detalhadas dos sistemas interfaciais e superficiais e, assim, contribuindo de maneira decisiva para o entendimento destes processos, bem como para o fortalecimento e a expansão das aplicações das microbalanças de cristal de quartzo eletroquímica e ressonância de plásmons de superfície eletroquímica.

### REFERÊNCIAS

- 1. Valcárcel, M.; Rios, A.; Anal. Chim. Acta 1999, 400, 425.
- Zhang, S.; Wright, G.; Yang, Y.; Biosens. Bioelectron. 2000, 15, 273.
- 3. Thévenot, D. R.; Toth, K.; Durst, R. A.; Wilson, G. S.; Biosens. Bioelectron. 2001. 16. 121.
- 4. Fraser, D.; Biosensors in the Body: continuous in vivo monitoring, Wiley: New York, 1997
- 5. Jacobson, G. A.; Winkeler, M.; Mater. Performance 2000, 39, 120.
- 6. Swalen, J. D.; Allara D. L.; Andrade, J. D.; Chandross, E. A.; Garoff, S.; Braelachvili, J.; McCarthy, T. J.; Murray, R.; Pease, R. F.; Rabolt, J. F.; Wynne, K. J.; Yu, H.; *Langmuir* 1987, 3, 932.
- Pereira, A. C.; Santos, A. S.; Kubota, L. T.; Quim. Nova 2002, 25, 1012
- 8. Damos, F. S.; Sotomayor, M. D. T.; Kubota, L. T.; Tanaka, S. M. C. N.; Tanaka, A. A.; Analyst 2003, 128, 255.
- 9. Freire, R. S.; Pessoa, C. A.; Mello, L. D.; Kubota, L. T.; J. Braz. Chem. Soc. 2003. 14, 230.
- 10. Freire, R. S.; Kubota, L. T.; Analyst 2002, 127, 1502.
- 11. Carvalho, R. M. de; Neto, G. D.; Kubota, L. T.; Anal. Lett. 2000, 33, 425.
- Santos, A. D.; Gorton, L.; Kubota, L. T.; *Electrochim. Acta* 2002, 47, 3351.
   Fujiwara, H.; Toyoshima, Y.; Kondo, M.; Matsuda, A.; *Sol. Energy Mater.* Sol. Cells 2001, 66, 209.
- 14. Kim, S. H.; Choi, S. W.; Suh, H. J.; Jin, S. H.; Gal, Y. S.; Koh, K.; Dves Pigm. 2002, 55, 17.
- Geurtz, J.; Surf. Sci. Rep. 1993, 18, 1.
   Schweiss, R.; Werner, C.; Knoll, W.; J. Electroanal. Chem. 2003, 540, 145.
- Schweiss, K.; werner, C.; Knöll, W.; J. Electroania. Chem. 2005, 340, 145.
   Lieber, C. M.; Liu, J.; Inorg. Chim. Acta 1996, 243, 305.
   Stoica, T. F.; Teodorescu, V. S.; Blanchin, M. G.; Stoica, T. A.; Gertner, M.; Losendo, M.; Zaharescu, M.; Mater. Sci. Eng., B 2003, 101, 222
   Pavey, K. D.; Hunter, A. C.; Paul, F.; Biosens. Bioelectron. 2003, 18, 1349.
- Striebel, C.; Brecht, A.; Gauglitz, G.; Biosens. Bioelectron. 1994, 9, 139.
   Ratner, B. D.; Cardiovasc. Pathol. 1993, 2, S87.
- 22. Kosslinger, C.; Uttenthaler, E.; Drost, S.; Aberl, F.; Wolf, H.; Brink, G.; Stanglmaier, A.; Sackmann, E.; Sens. Actuators, B 1995, 24, 107.23. Jiang, J.; Kucernak, A.; J. Electroanal. Chem. 2002, 520, 64.
- 24. Green, R. J.; Frazier, R. A.; Shakesheff, K. M.; Davies, M. C.; Roberts, C. J.; Tendler, S. J. B.; Biomaterials 2000, 21, 1823. 25. O'Sullivan. C. K.; Gilbault, G. G.; Biosens. Bioelectron. 1999, 14, 663.
- 26. Sauerbrey, G.; Z. Phys. 1958, 155, 206.
- King, W. H.; Anal. Chem. 1964, 36, 1735.
   Kanazawa, K. K.; Gordon, J. G.; Anal. Chem. 1985, 57, 1770.
   MacCallum, J. J.; Alder, J. F.; Analyst 1983, 108, 1169.
- 30. Alder, J. F.; Drew, P. K. P.; Fielden, P. R. A.; J. Chromatogr., A 1981, 212, 1981.
- 31. Konash, P. L.; Bastiaans, G. J.; Anal. Chem. 1980, 52, 1929.
- Nomura, T.; Okuhara, M.; Anal. Chim. Acta 1982, 142, 281.
   Schumacher, R.; Borges, G.; Kanazawa, K. K.; Surf. Sci. 1985, 163, L621.
- 34. Muramatsu, H.; Dicks, J. M.; Tamiya, E.; Karube, I.; Anal. Chem. 1987, 59, 2760.
- 35. Kurosawa, S.; Tawara, E.; Kamo, N.; Kobatake, Y.; Anal. Chim. Acta 1990, 230, 41.

- Yao, S.-Z.; Zhou, T.-A.; Anal. Chim. Acta 1988, 212, 61.
   Thompson, M.; Arthur, C. L.; Dhaliwal, G. K.; Anal. Chem. 1986, 58, 1206
   Cavic-Vlasak, B. A.; Rajakovic, L. J. V.; Fresenius J. Anal. Chem. 1992, 343. 339.
- 39. Rajakovic, L.; Ghaemmaghami, V.; Thompson, M.; Anal. Chim. Acta 1989, 217,111.
- 40. Duncan-Hewitt, W. C.; Thompson, M.; Anal. Chem. 1992, 64, 94.
- Ward, M. D.; Delawski, E. J.; Anal. Chem. 1991, 63, 886.
   Hillier, A. C.; Ward, M. D.; Anal. Chem. 1992, 64, 2539.
- 43. Sluyters-Rehbech, M.; Pure Appl. Chem. 1994, 66, 1931.

- 44. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley: New York, 1980.
- 45. Zoltowski, P.; J. Electroanal. Chem. 1994, 375, 45
- 46. Alves, V. A.; Brett, C. M. A.; Electrochim. Acta 2002, 47, 2081. Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H.; J. Electroanal. Chem. 1970, 26, 237. 47
- 48. Homola, J.; Yee, S. S.; Gauglitz, G.; Sens. Actuators, B 1999, 54, 3.
- 49.
- Kretschman, E.; Raether, H.; Z. Naturforsch., A: Phys. Sci. 1968, 23, 2135.
   Homola, J.; Koudela, I.; Yee, S. S.; Sens. Actuators, B 1999, 54, 16.
- 51. Bunde, R. L; Jarvi, E. J.; Rosentreter, J. J.; Talanta 1998, 46, 1223.
- 52. Rickert, J.; Weiss, T.; Kraas, W.; Jung, G.; Gopel, W.; Biosens. Bioelectron. 1996, 11, 591.
- 53. Caruso, F.; Furlong, D. N.; Niikura, K.; Okahata, K.; Colloids Surf., B 1998, 10, 199.
- 54. Palecek, E.; Fojta, M.; Tomschik, M.; Wang, J.; Biosens. Bioelectron. 1998, 13. 621.
- 55. Cosnier, S.; Perrot, H.; Wessel, R.; Electroanalysis 2001, 13, 971.
- 56. Oyama, N.; Kelly, A. J.; J. Phys. Chem. 1991, 95, 9579.
- 57. Komura, T.; Niu, G. Y.; Yamaguchi, T.; Asano, M.; Electrochim. Acta 2003, 48, 631. 58. Snook, G. A.; Bond, A. M.; Flatcher, S.; J. Electroanal. Chem. 2002, 526,
- 59. Mao, Y. A.; Wei, W. Z.; Zhang, J. Z.; Peng, H.; Wu, L.; Microchem. J. 2001, 70, 133.
- 60. Kim, H. J.; Kwak, S.; Kim, Y. S.; Seo, B. I.; Kim, E. R.; Lee, H.; Thin Solid Films 1998, 191, 327
- 61. Shen, D. Z.; Wu, X.; Liu, X. Y.; Kang, Q.; Chen, S. H.; Microchem. J. 1999, 63. 322.
- 62. Scendo M.; Malyszko, J.; Monatsh. Chem. 1997, 128, 123.
- 63. Shen, D. Z.; Huang, M. H.; Chow, L. M.; Yang, M. S.; Sens. Actuators, B 2001, 77, 664.
- 64. Fey, G. T.-K.; Weng, Z.-X.; Chen, J.-G.; Kumar, T. P.; Mater. Chem. Phys. 2003, 80, 309.
- 65. Wang, Q.; Li, N.; Talanta 2001, 55, 1219.
- Antoine, O.; Bullel, Y.; Durand, R.; J. Electroanal. Chem. 2001, 499, 85.
   Braun, A.; Bartsch, M.; Merlo, O.; Schnyder, B.; Schaffner, B.; Kotz, R.;
- Haas, O.; Wokaun, A.; Carbon 2003, 41, 759. 68. Salkind, A. J.; Singh, P.; Cannone, A.; Atwater, T.; Wang, X.; Reisner, D.;
- J. Power Sources 2003, 116, 174. 69. Mirabedini, S. M.; Thompson, G. E.; Morandian, S.; Scantlebury, J. D.;
- Prog. Org. Coat. 2003, 46, 112. 70. Angelini, E.; Grassini, S.; Rosalbino, F.; Fracassi, F.; d'Agostino, R.; Prog.
- Org. Coat. 2003, 46, 107. 71. Silva, L. M. da; Faria, L. A. de; Boodts, J. F. C.; J. Electroanal. Chem.
- 2002, 532, 141.
- Cheng, T.-J.; Lin, T.-M.; Chang, H.-C.; Anal. Chim. Acta 2002, 462, 261.
   Rickert, J.; Gopel, W.; Beck, W.; Jung, G.; Heiduschka, P.; Biosens.
- Bioelectron. 1996, 11, 757. 74. Farace, G.; Lillie, G.; Hianik, T.; Payne, P.; Vadgama, P.; Bioelectrochemistry 2002, 55, 1.
- 75. Ouerghi, O.; Senillou, A.; Jaffrezic-Renault, N.; Martelet, C.; Ben Ouada,
- H. J.; Cosnier, S.; Electroanal. Chem. 2001, 501, 62.
  Sakly, N.; Souiri, M.; Romdhane, F. F.; Bem Ouada, H.; Jaffrezic-Renault, N.; Mater. Sci. Eng., C 2002, 21, 47.
- 77. Cui, X. Q.; Pei, R. J.; Wang, X. Z.; Yang, F.; Ma, Y.; Dong, S. J.; Yang, X. R.; Biosens. Bioelectron. 2003, 18, 59.
- Diao, P.; Guo, M.; Tong, R. T.; J. Electroanal Chem. 2001, 495, 98. 78
- 79. Lillie, G.; Payne, P.; Vadgama, P.; Sens. Actuators, B 2001, 78, 249.
- Kasen, K. K.; Mater. Sci. Eng., B 2001, 83, 97.
   Suiseppi-Elie, A.; Gheorghe, M.; Biosens. Bioelectron. 2004, 19, 95. 82. Strasak, L.; Dvorak, J.; Hason, S.; Vetterl, V.; Bioelectrochemistry 2002, 56.37.
- 83. Munichandraiah, N.; Prasad, K. R.; Synth. Met. 2002, 126, 62.
- 84. Kim, Y.; Teshima, K.; Kobayashi, N.; Electrochim. Acta 2000, 45, 1549.
- 85. Liedberg, B.; Nylander, C.; Lundstrom, I.; Sens. Actuators, B 1983, 4, 299.
- Lundstron, I.; Biosens. Bioelectron. 1994, 9, 725 86.
- 87. Liedberg, B.; Lundstrom, I.; Stenberg, E.; Sens. Actuators, B 1993, 11, 63.
- Lofas, S.; Malmqvist, M.; Ronnberg, I.; Stenberg, E.; Liedberg, B.; Lundstrom, I.; Sens. Actuators, B 1991, 5, 79.
- Jonsson, U.; Malmqvist, M.; Adv. Biosens. 1992, 2, 291.
   Terrettaz, S.; Stora, T.; Duschl, C.; Vogel, H.; Langmuir 1993, 9, 1361
- 91. Lingler, S.; Rubinstein, I.; Knoll, W.; Offenhaussen, A.; Langmuir 1997, 13, 7085.
- 92. Luo, S. L.; Chen, J. H.; Kuang, Y. F.; Zhou, H. H.; Yao, S. Z.; Thin Solids Films 2003, 424, 208.
- 93. Kubono, A.; Yuasa, N.; Shao, H.-L.; Umemoto, S.; Okui, N.; Appl. Surf. Sci. 2002, 193, 195.

Vol 27 No 6

- 94. Stevenson, K.: Mivashita, N.: Smieja, J.: Mazur, U.: Ultramicroscopy 2003. 97, 271.
- 95. Stalgren, J. J. R.; Claesson, P. M.; Warnheim, T.; Adv. Colloid Interfaces Sci. 2001. 89, 383.
- 96. Miura, Y.; Sasao, Y.; Dohi, H.; Nishida, Y.; Kobayashi, K.; Anal. Biochem. 2002, 310, 27.
- 97. Qu, D.; Morin, M.; J. Electroanal. Chem. 2002, 524, 77.
- 98. Marxer, C. G.; Coen, M. C.; Schlapbach, L.; J. Colloid Interface Sci. 2003,

- 101. Feher, K.; Inzelt, G.; Electrochim. Acta 2002, 47, 3551.
- 102. Kanungo, M.; Kumar, A.; Contractor, A. Q.; J. Electroanal. Chem. 2002, 528, 46.
- Gou, W.; Wang, J.; Wang, C.; He, J.-Q.; He, X.-W.; Cheng, J.-P.; *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 5665.
   Wang, C.; Chen, F.; He, X.-W.; Anal. Chim. Acta 2002, 464, 57.
- 105. Schweiss, R.; Werner, C.; Knoll, W.; J. Electroanal. Chem. 2003, 540, 145. 106. Miyashita, T.; Aoki, A.; Abe, Y.; Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. 1999, 327, 77.
- 107. Saliba, R.; Ravaine, S.; Mingotaude, C.; Agricole, B.; J. Phys. Chem. B 1999, 103, 9712. 108. Subramanian, R.; Lakshminarayanan, V.; Electrochim. Acta 2000, 45, 4501.
- 109. Diao, P.; Guo, M.; Tong, R. T.; J. Electroanal. Chem. 2001, 495, 98.
- 110. Zhou, A.; Xie, Q.; Wu, Y.; Cai, Y.; Nie, L.; Yao, S.; J. Colloid Interface Sci. 2000, 229, 12.
- 111. Nahir, T. M.; Bowden, E. F.; Langmuir 2002, 18, 5283.
- Ita. Omanovic, S.; Rosce, S. G.; J. Colloid Interface Sci. 2000, 227, 452.
   Ita. Iroh, J. O.; Levine, K.; J. Power Sources 2003, 117, 267.

- 114. Mori, K.; Yamaguchi, T.; Takahashim, K.; Komura, T.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 2000, 73, 19.
- 115. Yan, J. C.; Dong, S. J.; Li, J. H.; Chen, W. Q.; J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 3858. 116. Zhou, M.; Otomo, A.; Yokoyama, S.; Mashiko, S.; Thin Solid Films 2001,
- 393. 114. 117. Georgiadis, R.; Peterlinz, K. P.; Peterson, A. W.; Rahn, J. R.; Grassi, J. H.;
- Langmuir 2000, 16, 6759.
- Hassan, A. K.; Nabok, A. V.; Ray, A. K.; Lucke, A.; Smith, K.; Stirling, C. J. M.; Davis, F.; *Mater. Sci. Eng.*, C 1999, 8, 251.
   Georgiadis, R.; Peterlinz, K. P.; Peterson, A. W.; *J. Am. Chem. Soc.* 2000,
- 122, 3166. 120. Willians, A. J.: Gupta, V. K.: Thin Solids Films 2003, 423, 228
- 121. Lee, M.; Kim, T.-I.; Kim, K.-H.; Kim, J.-H.; Choi, M.-S.; Choi, H.-J.; Koh,
- K.; Anal. Biochem. 2002, 310, 163. 122. Okumura, S.; Akao, T.; Mizuki, E.; Ohba, M.; Inouye, K.; J. Biochem.
- Biophys. Methods 2001, 47, 177.
- 123. Kang, X.; Jin, Y.; Cheng, G.; Dong, S.; Langmuir 2002, 18, 1713.
- 124. Nabok, A. V.; Hassan, A. K.; Ray, A. K.; Omar, O.; Kalchenko, V. I.; Sens. Actuators, B 1997, 45, 115. 125. Hassan, A. K.; Ray, A. K.; Nabok, A. V.; Davis, F.; Sens. Actuators, B 2001,
- 77.638. 126. Fusalba, F.; Belanger, D.; J. Mater. Res. 1999, 14, 1805.
- 127. Yang, F.; Cui, X.; Yang, X.; Biophys. Chem. 2002, 99, 99.
- Linder, M.; Szilvay, G. R.; Nakari-Setala, T.; Soderlund, H.; Penttila, M.; Protein Sci. 2002, 11, 2257.
- 129. Naumann, R.; Schiller, S. M.; Geiss, F.; Grohe, B.; Hartman, K. B.; Karcher, I.; Koper, I.; Lubben, J.; Vasilev, K.; Knoll, W.; Langmuir 2003, 19, 5435.

979

# Capítulo II

# Objetivos

# **II. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS**

Este trabalho tem como objetivo geral a aplicação da Ressonância de Plásmon de Superfície em concomitância, ou não, a técnicas eletroquímicas na investigação de processos interfaciais de filmes finos. Neste sentido, visa explorar as potencialidades da ressonância de plásmon de superfície (elevada sensibilidade, baixa interferência do sistema operacional na amostra e outros) no âmbito eletroquímico e não-eletroquímico. Para atingir o objetivo proposto os objetivos específicos estabelecidos foram:

- i) Investigar a sensibilidade da técnica SPR a processos eletroquímicos simultâneos e estabelecer a separação destes processos empregando a molécula de azul de metileno como modelo;
- Estudar o comportamento do ângulo de ressonância de plásmon de superfície frente a processos de dopagem em filmes finos orgânicos estabelecendo as características da técnica frente a tais sistemas incluindo sua sensibilidade aos processos de dopagem e desdopagem nestes filmes;
- iii) Explorar a elevada sensibilidade da ressonância de plásmon de superfície em sistemas de dimensões sub-nanométricas tais como monocamadas auto-organizadas de tióis orgânicos.

Capítulo III

# Parte Experimental

# **III. PARTE EXPERIMENTAL**

# III. 1. Reagentes utilizados e soluções

- Azul de metileno (cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)fenotiazina) (Sigma)
- Glicina (Sigma);
- Fosfato monobásico de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), fosfato dibássico de potássio (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) e sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Synth);
- Pirrol (98%) e Anilina (98%), p.a., destilados sob pressão reduzida e armazenados em baixas temperaturas, 4º C (destilados a cada 7 dias) (Aldrich);
- Cloreto de potássio (Mallinckrodt Chemicals);
- Ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (Aldrich);
- Carboximetil-β-ciclodextrina (Sigma);
- Ácido 11-mercapto-undecanóico (95%) (Aldrich);
- Etanol (99,5%) (Synth);
- β-ciclodextrina (Calbiochem);
- Cloreto de p-toluenosulfonila (Aldrich);
- Ácido clorídrico, hidróxido de sódio e acetonitrila (Nuclear);
- Tiouréia (Sigma);
- Metanol (J.T.Baker);
- Éter dietílico (Vetek);
- Bissulfito de sódio (Synth);
- Tricloroetileno (Merck).
- Todas as soluções foram preparadas usando água purificada em sistema Milli Q.
- O pH das soluções foram determinados com um pHmetro Corning analisador de pH e íons modelo 350.

# III. 2. Equipamentos

As medidas do ângulo SPR foram obtidas empregando um instrumento AUTOLAB ESPRIT da Eco Chemie B. V., Ultrech, Netherlands. Como fonte de radiação foi empregado um laser de diodo ( $\lambda$ =670nm) e um fotodiodo como detector. (**Figura III. 1a**). As medidas piezelétricas foram conduzidas empregando uma Microbalança de Quartzo PM-710 da Maxtek, inc (Califórnia, USA) e cristais piezelétricos com freqüência fundamental de 5MHz (**Figura III. 1b**). As medidas eletroquímicas foram conduzidas empregando um AUTOLAB PGSTAT 30 (Eco Chemie, Ultrech, Netherlands).



**Figura III. 1.** (*a*) AUTOLAB ESPRIT (Eco Chemie, Ultrech, Holanda) e (*b*) Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo PM-710 (Maxtek, California, EUA) – 5 MHz.

Todos os experimentos para RMN <sup>1</sup>H unidimensional foram realizados em um espectrômetro VARIAN INOVA-500 operando a 300,069 MHz para <sup>1</sup>H e 125,695 MHz para <sup>13</sup>C. As medidas de espectrometria de massas foram obtidas com um espectrômetro de massas Waters Micromass MALDI Micro MX (Waters Corporation, USA). Para controle de temperatura foi empregado um banho termoestático modelo Neslab RTE/7 (Thermo Electron Corporation) e o índice de refração das soluções utilizadas foram determinados com um refratômetro Abbe (ATTO instruments Co, Hong Kong).

# III. 3. Análise de Dados

Para a determinação da espessura e constante dielétrica dos filmes orgânicos foram usadas as equações de Fresnel para um sistema de três interfaces (prisma/filme de ouro/filme orgânico/liquido) (**Figura III. 2**) mediante o uso do programa para tratamento de dados Winspall, versão 2.20, Max Plank Institute for Polymer Research, Mainz, Germany<sup>48</sup>.



**Figura III. 2.** Representação esquemática de um sistema contendo três interfaces para SPR fundamentado na configuração de Kretschmann. Prisma (1), filme de ouro (2), filme investigado (3) e solução de trabalho (4).

De acordo com as equações de Fresnel, para uma radiação monocromática p-polarizada, a refletância da radiação ( $R(\theta)$ ) pode ser escrita como:

$$R(\theta) = |r_{i,4}(\theta)|^{2} \qquad \text{Equação III. 1(a)}$$

$$r_{i,4} = \frac{r_{i,i+1}(\theta) + r_{i+1,4}(\theta) \exp(2jd_{i+1}k_{zi+1}(\theta))}{1 + r_{i,i+1}(\theta)r_{i+1,4}(\theta) \exp(2jd_{i+1}k_{zi+1}(\theta))} \qquad \text{Equação III. 1(b)}$$

onde 
$$(i = 2, 1; j = \sqrt{-1})$$
, e  
 $r_{i,i+1}(\theta) = \frac{\varsigma_{i+1}(\theta) - \varsigma_i(\theta)}{\varsigma_{i+1}(\theta) + \varsigma_i(\theta)}$  (i = 1,2,3)  
 $k_{zi}(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_i - [(\omega/c)\sqrt{\varepsilon_0}sin(\theta)]^2}$ 

$$\varsigma_i(\theta) = \frac{\varepsilon_i}{k_{zi}(\theta)} \qquad (i = 1, 2, 3, 4)$$

sendo que  $k_{zi}$  é a componente do vetor de onda perpendicular à interface dentro do meio *i* (*i* = 1,2,3,4),  $r_{i,i+1}$  representa o coeficiente de reflexão na interface *i*–*i*+1,  $\varepsilon_i$  (*i*=1,2,3,4) é a constante dielétrica do meio,  $d_i$  (*i*=2,3) representa a espessura do filme de ouro e filme orgânico e  $\lambda$  representa o comprimento de onda usado durante as medidas.

Inicialmente, o efeito da espessura do filme de ouro do disco sensor sobre o ângulo de ressonância SPR foi verificado simulando o comportamento das curvas de refletância durante a excitação dos plásmons de superfície (*Equação III. 1a e Equação III. 1b*) (**Figura III. 3**). Conforme pode ser verificado, as variações na espessura do filme de ouro (entre 300 e 700 nm) alteram o ângulo de ressonância de plásmon de superfície como resultado da mudança na intensidade de atenuação da onda incidente.



**Figura III. 3**. Efeito da espessura do filme de ouro no espectro de refletância e ângulo SPR de acordo com a análise numérica. Inserida à **Figura III. 3** um gráfico  $\theta_{SPR}$  versus d<sub>3</sub> usando diferentes valores de d<sub>2</sub>. Os seguintes parâmetros foram usados para a simulação:  $\lambda = 670$  nm,  $\varepsilon_1 = 2,304$ ,  $\varepsilon_2 = -$ 11+1,9i,  $\varepsilon_3 = 2,1$ ,  $\varepsilon_4 = 1,85$  e d<sub>3</sub> = 0.

Para um melhor entendimento do efeito da espessura do filme de ouro sobre a relação entre a espessura do filme orgânico e o ângulo SPR foram realizadas simulações usando diferentes valores de d<sub>2</sub> (figura inserida à **Figura III. 3**). Conforme pode ser verificado há uma excelente relação linear quando os valores de  $\theta_{SPR}$  são plotados em função de d<sub>3</sub> para diferentes valores de d<sub>2</sub> bem como mostra que todas as linhas de regressão apresentam paralelismo, indicando o mesmo valor de sensibilidade. Assim sendo, o erro na espessura do filme de ouro não interfere na relação entre o ângulo SPR e a espessura do filme orgânico nas condições avaliadas.

De forma similar, com o propósito de avaliar o efeito da parte imaginaria da constante dielétrica do filme de ouro foram conduzidas simulações de curvas SPR para diferentes valores da componente imaginária da constante dielétrica,  $\varepsilon_{2i}$  (**Figura III. 4**).



**Figura III. 4.** Efeito da parte imaginaria da constante dielétrica do filme de ouro sobre o ângulo SPR. Os parâmetros usados para as simulações foram os mesmos apresentados na **Figura III. 3.** Os valores de  $\varepsilon_{2i}$  empregados foram: 0 ( $\circ$ ), 1,9 ( $\Box$ ) e 2,5 ( $\Delta$ ), respectivamente.

O ângulo de ressonância permaneceu inalterado com a variação de  $\epsilon_{2i}$  indicando que o deslocamento do ângulo de ressonância em função de d<sub>2</sub> é,

essencialmente, dependente da componente real da constante dielétrica do filme de ouro. Tendo em vista que apenas a componente real da constante dielétrica do filme de ouro apresentou efeitos sobre a posição do ângulo SPR, o efeito da componente real da constante dielétrica do filme de ouro foi estimado usando uma forma simplificada da equação de Fresnel<sup>49</sup>. Neste sentido, as seguintes considerações foram feitas nos valores dos coeficientes de refletância de Fresnel ( $r_{1,4}(\theta)$ ): (1) estão sendo abordados filme de pequena espessura e (2) filmes transparentes. Assim sendo, o coeficiente de reflexão de Fresnel (*Equação III. 1*) pode ser escrito na forma a seguir<sup>49</sup>

$$\Delta k_{\min} = d_3 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{(\varepsilon_r \varepsilon_4)^{3/2} (\varepsilon_3 - \varepsilon_4)}{\varepsilon_3 (\varepsilon_r - \varepsilon_4)^2} \qquad \qquad Equação III. 2$$

onde  $\Delta k_{min}$  representa a variação da posição do mínimo na curva de refletância SPR em função da constante dielétrica do meio,  $\varepsilon_4$ . Conforme pode ser verificado na *Equação III. 2* a variação de  $\Delta k_{min}$  depende de  $\lambda$ ,  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_4$ , d<sub>3</sub> e  $\varepsilon_3$ . Portanto, é possível que a espessura de filmes finos seja determinada mantendo as variáveis  $\lambda$ ,  $\varepsilon_r$  e  $\varepsilon_4$  constantes e estudando-se a dependência de  $\Delta k_{min}$  com d<sub>3</sub> e  $\varepsilon_3$  (método empregado nos Capítulos seguintes).

# Capítulo IV

Medidas de Ressonância de Plásmon de Superfície e Eletroquímicas de Filmes Finos de Poli(azul de metileno)

# IV. 1. Investigação dos processos redox em filmes finos empregando ressonância de plásmon de superfície.

Nas últimas décadas o interesse em filmes finos tem aumentado em vários campos da ciência como resultado de numerosas aplicações destes sistemas, incluindo o desenvolvimento de eletrodos para bateria<sup>50</sup>, diodos emissores de luz<sup>51</sup>, sensores e biosensores<sup>52</sup>, fotodiodos<sup>53</sup>, janelas eletrocrômicas<sup>54</sup>, entre outras. Neste sentido, várias técnicas, incluindo espectroscopia no UV-Vis<sup>55</sup>, infravermelho com transformada de Fourier<sup>55</sup>, microbalança eletroquímica de cristal de quartzo<sup>55</sup>, espectroscopia de fotoelétron de Raio-X<sup>56</sup> e, recentemente, a ressonância de plásmon de superfície<sup>48</sup>, têm sido usadas na investigação das propriedades ópticas, elétricas e estruturais destes materiais. Neste contexto, a técnica SPR tem adquirido um crescente interesse devido sua elevada sensibilidade (habilidade de monitoramento de variações milionésimas no índice de refração de um sistema) e possibilidade de aplicação in situ e em tempo real na caracterização de filmes finos em escala nanométrica<sup>48</sup>.

Como resultado desta elevada sensibilidade da técnica a processos superficiais e interfaciais, a ressonância de plásmon de superfície tem, também, sido aplicada à investigação de processos eletroquímicos considerando que a aplicação de um potencial elétrico a um eletrodo metálico (como ouro, prata, platina, entre outros) promove alterações nas propriedades dielétricas nas vizinhanças da interface metal-dielétrico conforme verificado nos trabalhos pioneiros de Abeles e cols.<sup>57</sup> e Kolb & Kotz <sup>58</sup>. Tais investigações têm por base o fato de a aplicação de um potencial elétrico a um eletrodo induzir alterações nas componentes: real e imaginária do índice da constante dielétrica do sistema investigado devido as alterações provocadas seja; na espessura, estados eletrônicos ou densidade eletrônica na superfície do eletrodo.

Resumidamente, a modulação do potencial do eletrodo ( $\Delta V$ ) pode deslocar o ângulo de ressonância de plásmon de superfície ( $\Delta \theta_{SPR}$ ) devido às alterações nas componentes real ( $\Delta \epsilon_{3r}$ ) e imaginária ( $\Delta \epsilon_{3i}$ ) da constante dielétrica, espessura dos filmes investigados ( $\Delta d_3$ ) bem como alterações na densidade de carga superficial do eletrodo ( $\Delta \sigma$ ), conforme pode ser observado na expressão a seguir<sup>59</sup>:

$$\Delta \theta_{\text{SPR}} \approx c_1 \Delta \varepsilon_3 + c_2 \Delta d_3 + c_3 \Delta \sigma \qquad \qquad Equação IV.1$$

onde c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub> e c<sub>3</sub> são constantes relacionadas com a relevância destes processos.

Desta forma, o primeiro termo da expressão anterior descreve mudanças nos estados eletrônicos de moléculas durante a mudança no potencial elétrico. O segundo termo descreve as mudanças na espessura dos filmes adsorvidos e o terceiro está associado com os efeitos da densidade eletrônica sobre os plásmons de superfície.

Como resultado, a combinação da ressonância de plásmon de superfície com técnicas eletroquímicas (SPR-EQ) tem se mostrado uma poderosa alternativa para a manipulação e caracterização simultânea da interface eletrodo-solução abrindo espaço para aplicação da técnica SPR a inúmeras áreas, incluindo: espectroscopia Stark, óptica não-linear, alterações conformacionais induzidas por aplicação de potencial elétrico, polímeros condutores orgânicos e inorgânicos, entre outras <sup>60-63</sup>. Além disto, um aspecto de grande relevância na aplicação da técnica SPR é o recente interesse da técnica no monitoramento, investigação e separação de processos ocorrendo simultaneamente durante eventos eletroquímicos <sup>64</sup>.

Neste contexto, o interesse na oxidação ou redução de moléculas próximas à superfície de eletrodos ou os processos redox do próprio eletrodo bem como as mudanças na interface eletrodo-solução têm aumentado significativamente uma vez que estes processos podem ocorrer simultaneamente provocando uma interferência entre si. Um sistema de elevado interesse devido tais características é a molécula de azul de metileno já que ela promove vários processos de eletrodo, incluindo: (1) a adsorção direta da molécula sobre a superfície do eletrodo, (2) o crescimento de filmes da forma "leuco" da molécula bem como a eletrodissolução destes filmes e, por fim, (4) a formação de filmes devido à eletropolimerização da molécula de azul de metileno. Neste sentido, inúmeras técnicas têm sido usadas

com o propósito de investigar tais processos incluindo, ópticas <sup>65</sup>, eletroquímicas <sup>66</sup> e piezelétricas <sup>67</sup>. Contudo, pouco tem sido feito no sentido de verificar os efeitos da escala experimental (como a concentração molar usada e a espessura dos filmes confeccionados) nas propriedades deste sistema.

Assim sendo, a técnica SPR foi aplicada em concomitância a técnicas eletroquímicas na investigação da eletropolimerização da molécula de azul de metileno sobre a superfície de um eletrodo de ouro. As propriedades dos filmes são discutidas considerando a espessura dos mesmos conforme, pormenorizadamente, apresentado no artigo anexo do presente capítulo (Damos, Luz & Kubota, *J. Electroanal. Chem.,* **2005**, *581*, 231).

Conforme foi verificado nesta etapa o filme confeccionado mostrou-se sensível à variação da concentração de ânions em solução como resultado de sua habilidade de interagir com espécies em solução. Neste sentido, com o propósito de quantificar tais efeitos a relação entre a variação do ângulo SPR como resultado da variação no volume do filme foram investigadas.

# IV. 2. Aplicação da SPR no monitoramento de processos em filmes finos com variações simultâneas na espessura e constante dielétrica

Tendo em vista os possíveis efeitos da variação da concentração de ânions em solução devido à interação dos filmes confeccionados com as espécies em solução as relações existentes entre as variações de espessura e as mudanças na constante dielétrica dos filmes foram estimadas através da relação de Lorentz-Lorentz<sup>68</sup>:

$$\Delta \varepsilon = -\frac{1}{6\varepsilon^{1/2}} (\varepsilon + 2)^2 \left[ \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) - \left( \frac{\varepsilon_w - 1}{\varepsilon_w + 2} \right) \left( \frac{V_p}{V_T} \right) \right] \frac{\Delta d}{d} \qquad \qquad \text{Equação IV.2}$$

onde  $\epsilon$  representa a constante dielétrica do polímero (cerne),  $\epsilon_w$  é a constante dielétrica do solvente empregado (água), d a espessura do polímero, V<sub>p</sub> e V<sub>T</sub> são

os volumes de polímero e volume total (polímero+contra-íons solvatados), respectivamente. Considerando a carga elétrica referente às espécies eletroquimicamente ativas em superfície obtidas da Figura 9, linha interrompida (*Ver artigo anexo do Capítulo VI*) bem como a carga prevista para uma monocamada vertical de moléculas de azul de metileno como sendo 49,9  $\mu$ C cm<sup>-2 67,69</sup> a espessura dos filmes obtidos no estado reduzido foi estimada em 17 monocamadas.

Considerando que o deslocamento da posição do ângulo SPR está associada, fundamentalmente, com as variações na espessura ( $\Delta d_3$ ) e constante dielétrica ( $\Delta \epsilon_3$ ) do filme, foram estimadas as constantes c<sub>1</sub> e c<sub>2</sub> da Equação IV.1. Neste sentido, foram simuladas curvas de refletância usando parâmetros teóricos e experimentalmente obtidos, variando a previsão de espessura (**Figura IV.1**) e constante dielétrica do sistema (**Figura IV.2**) em um intervalo contendo, não apenas a espessura e constante dielétrica dos filmes confeccionados bem como as possíveis variações associadas com o intumescimento dos filmes investigados.



**Figura IV.1**.(*a*) Representação de curvas de refletância simuladas. (*b*) Representação da variação do ângulo SPR a partir dos dados teóricos da Figura IV.1(*a*). Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda$ =670;  $\varepsilon_1$ =2,304;  $\varepsilon_2$ =-11+1,9i; d<sub>2</sub>=50 nm;  $\varepsilon_3$ =2,25; d<sub>3</sub>=10nm a 30nm e  $\varepsilon_4$ =1,77.

Conforme pode ser verificado na **Figura IV. 1**(*b*) o ângulo SPR variou linearmente com a variação da espessura simuladas para o filme de azul de metileno no intervalo de espessuras compreendidos entre 10 nm e 30nm.



**Figura IV.2.** (a) Representação de curvas de refletância simuladas. (b) Representação da variação do ângulo SPR a partir dos dados teóricos da Figura IV.2(a). Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda$ =670;  $\varepsilon_1$ =2,304;  $\varepsilon_2$ =-11+1,9i;  $d_2$ =50 nm;  $\varepsilon_3$ =1,8 a 2,3;  $d_3$ =20nm e  $\varepsilon_4$ =1,77.

De forma similar, a **Figura IV.2** (b) deixa evidente a correlação linear, também existente entre o ângulo SPR e a variação da constante dielétrica para o sistema investigado. Tendo em vista o comportamento essencialmente linear observado para a relação entre  $\Delta \theta_{SPR}$  e  $\Delta \varepsilon_3$  (coeficiente de correlação 0,999) bem como para  $\Delta \theta_{SPR}$  e  $\Delta d_3$  (0,997). Conforme observado nas **Figuras IV.1**(*b*) e **Figura IV.2**(*b*) a excelente linearidade entre as variáveis, foram simuladas variações do ângulo SPR com a espessura e constante dielétrica dos filmes conforme apresentado na **Figura IV.3** e na **Figura IV.4**. Neste sentido, foram considerados dois conjuntos de variações de espessura e constante dielétrica respeitando o intervalo de linearidade observado para o sistema.



**Figura IV.3**. (a) Representação de curvas de refletância simuladas. Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda$ =670;  $\varepsilon_1$ =2,304;  $\varepsilon_2$ =-11+1,9i; d<sub>2</sub>=50 nm;  $\varepsilon_3$ =1,8; d<sub>3</sub>=10nm e  $\varepsilon_4$ =1,77. (b) Representação de curvas de refletância simuladas. Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda$ =670;  $\varepsilon_1$ =2,304;  $\varepsilon_2$ =-11+1,9i; d<sub>2</sub>=50 nm;  $\varepsilon_3$ =2,2; d<sub>3</sub>=30nm e  $\varepsilon_4$ =1,77.



**Figura IV.4**. (a) Representação de curvas de refletância simuladas. Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda$ =670;  $\varepsilon_1$ =2,304;  $\varepsilon_2$ =-11+1,9i; d<sub>2</sub>=50 nm;  $\varepsilon_3$ =1,9; d<sub>3</sub>=15nm e  $\varepsilon_4$ =1,77. (b) Representação de curvas de refletância simuladas. Parâmetros empregados na simulação:  $\lambda$ =670;  $\varepsilon_1$ =2,304;  $\varepsilon_2$ =-11+1,9i; d<sub>2</sub>=50 nm;  $\varepsilon_3$ =2,1; d<sub>3</sub>=20nm e  $\varepsilon_4$ =1,77.

A partir das variações em d<sub>3</sub> e  $\varepsilon_3$  indicadas na **Figura IV.3** e na **Figura IV.4** foram obtidas variações na posição do ângulo de ressonância de plásmon de superfície de 6,78° e 2,26°, respectivamente. Assim sendo, construindo um sistema de equações empregando as variações de  $\Delta\theta_{SPR}$  obtidos bem como os valores de  $\Delta\varepsilon_3$  e  $\Delta d_3$  usados foram estimados valores para c<sub>1</sub> e c<sub>2</sub> de 5,63 e 0,23, respectivamente, tal que a *Equação IV.1* pode ser re-escrita como:

$$\Delta \theta_{\text{SPR}} = 5,63\Delta \varepsilon + 0,23\Delta d_3$$
 Equação IV.3

Com o propósito de empregar a expressão de Lorentz-Lorentz (*Equação IV.2*) para a quantificação das variações na espessura dos filmes de poli(azul de metileno) a partir das variações obtidas no ângulo SPR foi estimada a espessura do filme empregando o método de Bruijn e cols.<sup>49,70</sup> conforme apresentado na secção experimental. Neste sentido, foram construídas curvas com os pares d<sub>3</sub> e  $\epsilon_3$  obtidos usando a *Equação III.2* e empregando água com solvente ( $\epsilon_4 = 1,77$ ) e como segundo meio uma solução binária água/etanol (75/25, volume/volume) com ( $\epsilon_4 = 1,79$ ) conforme pode ser observado na **Figura IV.5**.



*Figura IV.* 5. Espessura e constante dielétrica para o filme de poli(azul de metileno) a partir dos dados obtidos dos espectros de refletância. Pares de espessura e constante dielétrica obtidos empregando os seguintes parâmetros para simulação:  $\lambda$ =670;  $\varepsilon_1$ =2,304;  $\varepsilon_2$ =-11+1,9i; d<sub>2</sub>=50 nm;  $\varepsilon_3$ =2,21 a 2,29 e  $\varepsilon_4$ =1,77 (**■**) e  $\varepsilon_4$ =1,79 (**●**).

Conforme pode ser observado na **Figura IV. 5** os filmes de poli(azul de metileno) apresentaram 20 nm de espessura baseado nas medidas de ressonância de plásmon de superfície, e considerando a espessura média para uma monocamada de moléculas de azul de metileno como sendo 0,76 nm<sup>67</sup>, a espessura determinada é equivalente a um filme contendo 26 monocamadas de moléculas de azul de metileno. Por outro lado, a comparação da carga elétrica associada com os processos redox do material imobilizado (ver Artigo anexo do presente *Capítulo VI* - Figura 8) com a equivalente a uma monocamada de moléculas de azul de metileno (49,9  $\mu$ Ccm<sup>-2</sup>)<sup>71-73</sup> indicando a presença de 17 monocamadas de moléculas de azul de metileno (49,9  $\mu$ Ccm<sup>-2</sup>), as medidas ópticas estão associadas com valores efetivos (polímero + solvente), as medidas eletroquímicas quantificam as espécies eletroativas (polímero eletroativo).

Assim sendo, considerando a espessura estimada a partir das técnicas óptica e eletroquímica, é possível empregar a relação de L-L para prever que a variação de volume do polímero deve resultar numa variação negativa de constante dielétrica e, conseqüentemente, de ângulo SPR tal que:

### $\Delta \varepsilon$ = -0,0168 $\Delta d$ Equação IV.4

Neste sentido, combinando as *E*quações *IV.3* e *IV.4* é possível verificar que uma variação de 0,2 graus corresponde a uma variação de espessura no filme equivalente a 1,4 nm. Com o propósito de corroborar a relação entre a variação de ângulo de ressonância de plásmon de superfície com a intumescência dos filmes o processo redox da molécula de azul de metileno foi acompanhado por microbalança de cristal de quartzo (**Figura IV.6**).



**Figura IV.6**. Voltamograma cíclico (---) e voltamassograma cíclico (---) obtidos para eletrodo modificado com filme de poli(azul de metileno) em solução de fosfato de potássio 0,1 molL<sup>-1</sup> a uma velocidade de varredura de 0,02 V s<sup>-1</sup>.

Neste sentido, foi observada uma variação microgravimétrica de 0,21  $\mu$ gcm<sup>-2</sup> o que vem a ser correspondente a uma variação de espessura de cerca de 1,4 nm em concordância com as medidas SPR levando em consideração a densidade dos filmes investigados (densidade = 1,5 g cm<sup>-3</sup>) estimada a partir da espessura (obtida por SPR) e massa (obtida por QCM) durante a deposição dos filmes.

# IV. 3. Conclusões parciais

A ressonância de plásmon de superfície em conjunção às técnicas eletroquímicas mostrou ser possível o monitoramento de processos de difusão, adsorção e polimerização bem como os processos de interação entre filmes finos com espécies em solução *in situ* e em *tempo real*. Neste sentido, a técnica SPR apresentou elevada sensibilidade aos processos difusionais e adsortivos, mesmo na concomitância dos mesmos. A aplicação da técnica SPR à investigação dos processos eletroquímicos dos filmes eletropolimerizados de azul de metileno deixou, também, evidente a importância da espessura dos mesmos sobre suas propriedades. Do exposto fica também evidente a possibilidade de aplicação da técnica SPR na investigação de processos de inserção iônica em materiais poliméricos mais pormenorizadamente explorado no próximo capítulo.

# IV. 4. Artigo anexo do Capítulo IV



Available online at www.sciencedirect.com

Journal of Electroanalytical Chemistry

Journal of Electroanalytical Chemistry 581 (2005) 231-240

www.elsevier.com/locate/jelechem

# Study of poly(methylene blue) ultrathin films and its properties by electrochemical surface plasmon resonance

Flavio S. Damos, Rita C.S. Luz, Lauro T. Kubota \*

Institute of Chemistry, UNICAMP, P.O. Box 6154, 13084-971 Campinas, SP, Brazil Received 10 February 2005; received in revised form 13 April 2005; accepted 22 April 2005 Available online 17 June 2005

### Abstract

This paper describes the investigation of the methylene blue electropolymerization as well as changes in the optical properties of these films on a gold sensor disk, monitoring in situ and in real time by using electrochemical surface plasmon resonance (ESPR) and cyclic voltammetry (CV). Initially, the effects of the methylene blue (MB) concentration were investigated by using the changes in the surface plasmon resonance angle in order to verify the better concentration to be used without promoting the leuco-MB film formation at electrode–solution interface. The methylene blue was electropolymerized and the first derivative of the surface plasmon resonance angle obtained during the MB polymerization showed that the ESPR technique presents a high sensitivity comparable to the cyclic voltammetric experiments. Finally, the effects of the film thickness and supporting electrolyte were verified by ESPR. In this sense, this paper describes the possibility of the optical properties control as well as uptake and release of anionic species in ultrathin poly(methylene blue) films considering the size of these films on their properties.

Keywords: Diffusion; Adsorption; Polymerization; Methylene blue; Electrochemical surface plasmon resonance

### 1. Introduction

Nowadays the interest on ultrathin films have increased in several branch of science as a result of their numerous applications as battery electrodes [1], holeinjecting layers for organic light-emitting diodes [2], sensors [3], photodiodes [4], electrochromic windows [5] and others. Thus, several techniques, such as in situ UV–Vis spectroscopy [6], Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) [6], electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) [6], X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [7], and surface plasmon resonance technique (SPR) [8], have been used in investigation of their optical, electrical and structural properties. Among them, the SPR has acquired increasing interest due to its high sensitivity, in situ and real time applications for characterizing ultrathin films at nanometric scale [8].

The sensitivity of the SPR technique is based on a trapped surface mode (surface plasmon wave, SPW) living at the interface of two media. Briefly, the SPW is an electromagnetic charge-density wave that may exist along the interface between two media with dielectric constants of opposite signal, such as a metal and a dielectric [9]. In principle, SPW can receive energy from incident light at the interface. However, the momentum of SPW is greater than that the incident electromagnetic wave from bulk dielectric and, therefore, it cannot be coupled to SPW directly [10]. In this sense, the surface plasmon resonance effect is observed enhancing the momentum of the incident light.

Several approaches have been employed for increasing the momentum of the incident light, such as prism coupler, grating coupler and optical waveguide-based systems [10]. In a prism-coupled system, the incident

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +55 19 3788 3127; fax: +55 19 3788 3023.

E-mail address: kubota@iqm.unicamp.br (L.T. Kubota).

<sup>0022-0728/</sup>S - see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.jelechem.2005.04.021

optical wave is totally reflected at the interface prism/ metal layer and can, evanescently, penetrate through the metal layer and excites SPW. Thus, SPW can retain electromagnetic energy of the incident light due to a resonant energy transfer. The momentum of the incident wave and the surface plasmon wave are represented by the following expressions, respectively:

$$k_x = (\varepsilon_1)^{1/2} (2\pi/\lambda) \sin(\theta), \qquad (1)$$

$$k_{\text{SPW}} = (2\pi/\lambda)[\epsilon_2\epsilon_4/(\epsilon_2 + \epsilon_4)]^{1/2},$$
 (2)

where  $k_x$  represents the wavevector of the incident light,  $\varepsilon_1$  is the dielectric constant of the prism coupler,  $\theta$  is the angle of incident light inside the prism,  $\lambda$  represents the wavelength of incident light,  $\varepsilon_2$  is the dielectric constant of the metal and  $\varepsilon_4$  is the dielectric constant of the semiinfinite dielectric media. The coupling condition may be represented as shown in the following expression:

$$k_{x} = (\varepsilon_{1})^{1/2} (2\pi/\lambda) \sin(\theta) = k_{SPW}$$
  
=  $(2\pi/\lambda) [\varepsilon_{2}\varepsilon_{4}/(\varepsilon_{2} + \varepsilon_{4})]^{1/2}.$  (3)

Therefore, changes in the dielectric constant of the semiinfinite dielectric media ( $\varepsilon_4$ ) can affect the coupling conditions for a specific angle of incident light  $\theta_{SPR-1}$ , requiring a new angle of the incoming light  $\theta_{SPR-2}$  to excite a surface plasmon to occur.

This relation between the surface plasmon angle and the refractive index has been applied to electrochemical field due to the effects of an applied potential on the optical properties at electrode/solution interface since the pioneering works of Tadjeddine et al. [11] and Kolb and Kotz [12]. The application of the potential on the electrode surface may induces changes of the real and imaginary parts of the dielectric constants of electroactive layers at the electrode surface due to changes in the layer thickness, electronic states of the molecules in the layer as well as changes in the surface charge density of the electrode.

Thus, the modulation in the electrode potential  $(\Delta V)$  can shift the resonant angle  $(\Delta \theta_{\text{SPR}})$ , via changes in the real and imaginary parts of refractive index  $(\Delta \varepsilon_{3r})$ , and  $\Delta \varepsilon_{3i}$ , average thickness  $(\Delta d_3)$  of the absorbing layer of the electrode, as well as changes in the surface charge density  $(\Delta \sigma)$  as following [13,14]:

$$\Delta \theta_{\rm SPR} \approx c_1 \Delta \varepsilon_{3r} + c_2 \Delta \varepsilon_{3i} + c_3 \Delta d_3 + c_4 \Delta \sigma, \tag{4}$$

where  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  and  $c_4$  are constants.

As a result, the combination of the surface plasmon resonance with the electrochemical measurements has been demonstrated to be a powerful technique for the simultaneous characterization and manipulation of the electrode–electrolyte interface. In addition, the ESPR technique has shown an excellent ability to separate the simultaneous processes during electrochemical experiments [15]. The interest in the oxidation or reduction of molecules close to the electrode surface or the electrode itself as well as changes in the electrode–solution interface have increased since these processes can occur simultaneously promoting an interference among them.

A system that has presented a high interest is the methylene blue molecule since it can promote several electrode processes. Among them, the adsorption of these molecules onto gold electrodes through a direct binding to the surface, growth of leuco-methylene blue films, its electro-dissolution and the electropolymerization has been exploited. In this way, several techniques as optical [15], electrochemical [16] and piezoelectric [17] have been used to investigate these processes. However, there is no information about the effect of the experimental scale (e.g., concentration and film thickness) on the properties of these systems.

In this context, the electrochemical surface plasmon resonance measurements were applied to investigate the electropolymerization of methylene blue on gold electrode surface. The optical and electrical properties of the polymer films are also discussed considering the effects of the thickness of these films on their properties. At least to our knowledge, this is the first example of an ESPR application to investigate the electrochemical growth and properties of methylene blue thin films. Thus, these studies show that in situ and real time ESPR technique is possible to control the films properties with their thickness as well as the formation of passive leuco-MB films.

### 2. Experimental

### 2.1. Chemicals

All used chemicals were analytical grade. Methylene blue (3,7-bis(dimethylamino)phenothiazin-5-ium chloride) and glycine were purchased from Sigma, (Steinheim, Germany) and ethanol (99.5%) from Synth, (São Paulo, Brazil) was used as received. Monopotassium phosphate (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), disodium phosphate (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) and sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) were also acquired from Synth, São Paulo, Brazil. The solutions were prepared with water purified in Milli-Q/Millipore system and the actual pH of the buffer solution was determined with a Corning pH/ion analyzer model 350.

A bare gold disk composed by a gold sensing surface deposited onto a glass microscope slide was acquired from Xantec bioanalytics, Muenster, Germany. In order to avoid the formation of oxides on gold disk the sensors were maintained under ultrapure nitrogen (N<sub>2</sub>) before immersing in solution. The sensor disk was optically attached to the prism using an index-matching fluid  $(n_d^{25} = 1.518)$ , Cargille Laboratories, Cedar Grove, NJ, USA).

# 2.2. Electrochemical surface plasmon resonance measurements

The cyclic voltammetry measurements were carried out with a potentiostat µAUTOLAB model from Echo Chemie (Utrecht, Netherlands), and an ESPRIT instrument (Eco Chemie B. V., Ultrech, Netherlands) was used to perform the optical measurements of the SPR angle. It is based on Kretschmann configuration [18], thus it measures the intensity of reflection of the monochromatic p-polarized incident light (wavelength = 670 nm) on the back side of a gold-coated glass slide. In addition, changes in the angle, which the intensity of reflected light is minimum, are related to the changes in refraction index in the region near to the gold-solution interface. Therefore, the SPR angle was used to obtain information about the system. In the experiments, a gold sensor disk containing hemicylinder was mounted into a precleaned SPR cuvette. In order to obtain a high inertless it was Teflon<sup>®</sup> made. The solutions were injected into the cuvette using a syringe with stainless steel needle (Fig. 1) and the reflectivityincident angle data were collected as a time function.

The procedure adopted to avoid contamination on gold surface between the polymerization experiments is briefly described. Initially, before polymerizing, the bare gold disk was exposed to a freshly prepared  $H_2SO_4/H_2O_2$  solution (piranha solution) for about 5 min and intensely rinsed with water purified in a Milli-Q Milli-



Fig. 1. Schematic diagram of the surface plasmon resonance spectroscopy using the Kretschmann (ATR) configuration. The SPW represents the surface plasmon wave. The light source (LASER) of the SPR system is composed of the laser diode with the emission wavelength of 670 nm. A scanning mirror with a frequency of 76 Hz was used to obtain an angle scan of 4000 millidegrees (m°) in approximately 13 milliseconds (ms).  $\theta$  represents the angle of incident light,  $k_x$  and  $k_z$  are the components of the wavevector of the incident light. The prism material was BK7.

pore system until the SPR spectra for a cleaned gold disk presents a good repeatability. The repeatability for six successive measurements was evaluated using a relative standard deviation (RSD < 4%). In order to promote the better accuracy of the measurements the temperature was kept constant (25°C) using a cooled water recirculating bath RTE/7 model from Neslab (Thermo Electron Corporation). The refraction index of the bulk solution (ethanol/water, ethanol or buffer) was measured with an Abbe-refractometer (ATTO instruments Co, Hong Kong).

The following procedure was adopted to monitor the electropolymerization process in situ by electrochemical surface plasmon resonance. After mounting the sensor disk in the cell,  $100 \ \mu L$  of 0.1 M phosphate buffer (pH 7) containing 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.1 mM methylene blue was added into the cell. After this, consecutive cyclic voltammograms were taken between -0.7 and 1 V at a scan rate of 20 mV/s. After finishing the electropolymerization procedure, the modified gold disk electrodes were thoroughly rinsed with background buffer solution to remove the non-polymerized material. The solutions were purged with oxygen-free nitrogen before using. Then, the simultaneous surface plasmon resonance angle and current measurements were performed.

### 3. Results and discussion

### 3.1. Electrochemical surface plasmon resonance measurements

At first, the oxidation process of the gold electrode surface was verified performing measurements of ESPR and CV, simultaneously, for bare gold disk in a phosphate buffer solution, pH 7, looking for information about the relation between the SPR angle position and the changes in the gold substrate. The SPR curves obtained for oxidation of the gold surface and reduction of oxides on the bare gold electrode were differentiated and compared with the cyclic voltammograms (Fig. 2). As can be seen, the derivative-SPR curves and cyclic voltammograms presented similar behavior. However, from -0.7 up to -0.3 V was verified a significant difference between the derivative-SPR and cyclic voltammogram. At this region the cyclic voltammogram presented a current due to the dissolved oxygen reduction [19]. On the other hand, the surface plasmon resonance presented low sensitivity for oxygen reduction since the changes of the refractive index due to the oxygen reduction are relatively low to be detected using surface plasmon resonance [19]. Thus, the dissolved oxygen was removed of the buffer and MB solution in order to avoid its effects on cyclic voltammograms during the faradaic processes investigations of the methylene blue as well as its polymerization process. In the more anodic



Fig. 2. Current (dashed line) and first derivative of the SPR angle position (solid line) dependence on the gold electrode potential in  $0.1 \text{ mol } 1^{-1}$  phosphate buffer (pH 7). Scan rate:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

region, *E* vs. Ag/AgCl > 0 mV can be observed two peaks attributed to oxide formation on gold surface and its reduction. The peak referring to the gold oxide formation, in the anodic sweep (peak potential,  $E_p$  vs. Ag/AgCl at 800 mV), and, in the reverse sweep, the peak referring to the oxide reduction at 300 mV were observed in similarity to several other coupled techniques as EQCM, UV–Vis reflectance spectroscopy and ellipsometry [20,21]. The obtained behavior of the surface plasmon resonance angle can be attributed to changes in the optical properties of gold surface during the oxide formation and its reduction [20] since the electrode oxidation should promote changes in its optical properties [22] as well as changes in the refractive index of the gold film.

As can be seen, the used one-color angle resolved approach SPR system presented excellent sensitivity in simultaneous monitoring of the gold electrode processes during the cyclic voltammetric experiments and it was used in the investigation of the effects of simultaneous processes that occur during the oxidation and reduction of the methylene blue (MB).

Thus, the gold surface was investigated with ESPR and CV in the buffer and methylene blue solution to find the MB concentration necessary to avoid the MB adsorption at the gold surface as well as its effects on the poly(methylene blue) films. As is well known, the adsorption of methylene blue on the metal surfaces results in formation of leuco-MB films, which present poor conductivity [23–25]. In this sense, the influence of the MB concentration on the gold surface processes was investigated by using 0.05, 0.1 and 0.5 mmol  $1^{-1}$  MB solution.

Firstly, the effects of the faradaic processes for methylene blue on SPR angle were investigated (Fig. 3). For  $0.05 \text{ mmol } l^{-1}$  MB solution, the cyclic voltammogram did not indicate the adsorption of the reduced nor oxi-





Fig. 3. (a) ESPR voltammograms and (b) current cyclic voltammograms for MB concentrations of 0.05 mmol l<sup>-1</sup> (1), 0.1 mmol l<sup>-1</sup> (2) and 0.5 mmol l<sup>-1</sup> (3) in 0.1 mmol l<sup>-1</sup> phosphate buffer, pH 7. Scan rate 10 mV s<sup>-1</sup>.

dized methylene blue molecules on the electrode surface, since postwaves or prewaves due to the adsorption of electroactive species were not observed (Fig. 3(a), curve 1).

The SPR angle studies indicated an abrupt change of the refractive index into the interfacial region (Fig. 3(b)). The shift in the angle position can be attributed to changes in the refractive index into the evanescent field due to changes in the diffusion-layer at the electrode surface during MB oxidation and reduction, since the cationic MB molecules are colored and the reduced form (leuco-MB) is colorless [26].

The potential-dependent SPR angle position was differentiated in order to show a better correspondence between the optical and electrochemical processes for MB

234

oxidation and reduction (Fig. 4, curve 1). As can be seen, the time-differential of the SPR angle position  $(d\theta_{SPR}/dt^{-1})$  presented a similar behavior to the cyclic voltammograms. However, the oxidation and reduction peak potential from time-differential SPR angle position presented the same position ( $E_a$ , anodic peak potential =  $E_c$ , cathodic peak potential = -375 mV vs. Ag/AgCl). This behavior can be explained by the insensitivity of the surface plasmon resonance technique to limitations due to mass transportation in diffusionally controlled MB processes.

In the attempt to induce the MB adsorption a more concentrated solution of MB containing  $0.1 \text{ mmol } 1^{-1}$  of monomer was used. As can be seen, the behavior of the ESPR voltammogram in more concentrated MB solution was different from those observed for  $0.05 \text{ mmol } 1^{-1}$  MB (Fig. 3(b), curve 2). Although the use of  $0.1 \text{ mmol } 1^{-1}$  of MB resulted in a more accentuated variation of the angle position, the MB redox processes showed in ESPR voltammogram was shifted toward more negative values of potential. Furthermore, the SPR curve for  $0.1 \text{ mmol } 1^{-1}$  of MB presented an accentuated hysteresis due to the effects of the leucoMB film on the gold surface.

Increasing the MB concentration a little more an abrupt change of the expected behavior of the SPR angle position is observed, when it depends only on the diffusional processes [27]. The first derivative of the ESPR curve for 0.1 mmol  $1^{-1}$  MB solution shows these processes in a more clearly form (Fig. 4, curve 2). As can be seen, the first derivative of the ESPR voltammogram presents two peaks sets, one due to the diffusionally controlled MB processes and the other attributed to the growth and dissolution of the leuco-MB film at more



Fig. 4. First derivative of the ESPR voltammograms for MB solution 0.05 mmol  $l^{-1}$  (1), 0.1 mmol  $l^{-1}$  (2) and 0.5 mmol  $l^{-1}$  (3). The scan rate was 10 mV  $s^{-1}.$ 

positive potentials. Therefore, the angle position does not depend only on the MB diffusion in the evanescent field, but also of the adsorption process of the leuco-MB. At this concentration  $(0.1 \text{ mmol } 1^{-1})$  the abrupt change in the SPR angle for anodic scan can be attributed to the oxidation of the dissolved MB and the slight decrease in the SPR angle beyond -0.45 V is attributed to the dissolution of the leuco-MB film at the gold surface [28,29].

In order to obtain a more detailed information about the growth of the leuco-MB film a 0.5 mmol  $1^{-1}$  MB solution was also investigated (Fig. 3, curve 3). An abrupt decrease of the SPR angle in anodic scan was observed in the ESPR curve. In addition, cyclic voltammogram for 0.5 mmol  $1^{-1}$  MB presented a prepeak due to the oxidation of the cationic MB adsorbed on the gold electrode preceding the diffusion-controlled wave for MB in the solution, as have already been related by other researchers [17]. At this concentration the effects of the growth and dissolution of the leuco-MB film on the changes of the refractive index are more important than the oxidation and reduction of the dissolved MB.

The decrease of the SPR angle position at the anodic scan due to the dissolution of the leuco-MB films is attributed to changes in the relative value of the refractive index (effective refractive index –  $\varepsilon_{eff}$ ) at the electrode–solution interface. In the anodic scan, the  $\varepsilon_{eff}$  decrease since the dissolution of the leuco-MB film promotes the water molecules accumulation close to the electrode surface.

Therefore, the behavior of the SPR angle position during the potential scan for high concentrations depends on four phenomena: (i) adsorption of methylene blue cation, (ii) growth of leuco-methylene blue films, (iii) their electrodissolution [17] and (iv) change of the refractive index of the MB molecule due to the effect of the applied potential [30,31]. Thus, the change of the refractive index can be associated to the changes in the diffusion layer or/and with the adsorption processes at the surface. In this sense, in order to avoid the effects of the leuco-MB film on the poly(methylene blue) properties high concentrations of MB solution in the polymerizing experiments were not used.

# 3.2. ESPR measurements of methylene blue electropolymerization

In order to investigate the polymerization of the methylene blue on the gold surface, successive cyclic voltammograms between -0.7 and 1 V were carried out in aqueous solution containing  $0.1 \text{ mmol } 1^{-1}$  MB,  $0.1 \text{ mol } 1^{-1}$  sodium phosphate (buffer, pH 7.0) and  $0.1 \text{ mol } 1^{-1}$  sodium sulfate. The SPR angle and current data about the polymerization process were obtained (Fig. 5). From cyclic voltammograms in Fig. 5(a), a new peak (peak 1) indicating the film growth [30] can

#### F.S. Damos et al. | Journal of Electroanalytical Chemistry 581 (2005) 231-240



Fig. 5. (a) Cyclic voltammograms recorded during the electropolymerization of methylene blue in phosphate buffer (pH 7) containing 0.1 mmol  $1^{-1}$  methylene blue. Scan rate: 20 mV s<sup>-1</sup>. (b) ESPR Voltammograms for MB electropolymerization in the same conditions.

be seen and a decrease in the peak at more negative potentials assigned to the redox reaction of the MB monomer-type redox activity [30] (peak 2).

The simultaneous measurements of ESPR and CV reveal how the formation of the electroactive surface film takes place. The currents of the oxidation peaks at -0.1 V increased when the number of potential cycles increased and the SPR angle showed one abrupt increase from 0.7 V up to 1 V due to the film growth as well as oxide formation on the gold surface. The SPR angle increases continuously even on the reversal potential scan as long as the applied potential was sufficient to reduce the gold oxides. Finally, the SPR angle shows an abrupt decrease beyond -0.3 V, in the cathodic scan. In order to obtain a direct correlation between the current and the optical measurements the SPR angle curves were differentiated (Fig. 6). As can be seen, the derivative of the SPR angle curve shows clearly the decrease of the monomer-type activity at the interface as observed from



Fig. 6. First derivative of the ESPR voltammogram  $(d\theta/dt^{-1})$  for MB electropolymerization obtained from data presented in Fig. 5(b).

cyclic voltammograms as well as indicated the growth of the polymer film.

### 3.3. ESPR measurements of polymethylene blue on gold surface

Firstly, the properties of the poly(methylene blue) thin films in monomer free solutions were investigated by CV and ESPR. Two polymer films were constructed in aqueous solution of  $0.1 \text{ mol } 1^{-1}$  phosphate buffer containing  $0.1 \text{ mmol } 1^{-1}$  of MB and  $0.1 \text{ mol } 1^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  by potential scanning between -0.7 and 1 V. The number of potentials cycles was employed to control the film thickness, one using 5 and other 20 successive cyclic voltammograms. The electrochemical properties of the PMB films were investigated by potential cycling in a phosphate buffer and glycine solution, respectively. The PMB films polymerized by 5 cycles of potential presented the same electrochemical behavior and its cyclic voltammograms obtained from glycine and phosphate solution were equal (data not shown).

In order to obtain information about the changes of the conductivity during the potential scanning the SPR reflectivity curves were obtained at cathodic and anodic limits during the cyclic voltammogram for PMB modified electrode into the glycine as well as phosphate solution for films constructed by 5 cycles of potential (Fig. 7). As can be seen, the SPR reflectivity curve at the cathodic limit showed a lower value of the minimum reflectivity ( $R_{\min}$  close to 10%) than for the anodic limit (Rmin close to 13%). In addition, the SPR angle shift toward more positive values and the half width of the SPR curves are broader at the anodic limit. The SPR curves obtained during the potential scanning for PMB modified gold disk at 0.1 mol 1-1 sodium phosphate solution did not show a significant difference of these obtained only in glycine solution for these thin films. Thus, it



Fig. 7. SPR curves for MB polymer modified electrode after 5 cycles of polymerization at (a) phosphate solution in applied potential of -700 mV and 0.4 V, (b) glycine solution in applied potential of -0.7 and 0.4 V. Scan rate: 20 mV s<sup>-1</sup>.

can be possible to affirm that changes between the insulating and the conducting state suffer low influence of the supporting electrolyte as well as indicate that these films present lower dependence of the adsorption processes than other conducting polymer film such as polypyrrole [32] and polyaniline [33]. Therefore, the shift of SPR angle can be attributed, mainly to change in the refractive index of these films referring to monomer species trapped in the film [25,30].

Fig. 8 shows cyclic voltammograms of the PMB film modified gold electrode in  $0.1 \text{ mol } l^{-1}$  glycine solution



Fig. 8. Cyclic voltammogram for MB polymer modified electrode after 20 cycles of polymerization. 0.1 mmol  $1^{-1}$  phosphate buffer (pH 7) and (b) 0.1 mmol  $1^{-1}$  glycine solution. Scan rate: 20 mV s<sup>-1</sup>.

and 0.1 mol 1<sup>-1</sup> sodium phosphate solutions using a film constructed by 20 potential cycles. The exchange of the supporting electrolyte promoted a significant change of the cyclic voltammogram due to the effects of the adsorption process attributed to phosphate species as well as the effects of the conductivity of the solution. The absence of the peak in the glycine solution suggests that it is necessary the diffusion of the electrolyte species into the film to occur the redox processes. In the presence of sodium phosphate two pairs of redox peaks were clearly observed as verified by other researchers [32]. The more negative couple has been attributed to a monomer-type activity which is present in the polymer. In contrast, the more positive couple can be assigned to the redox processes of the polymer. The optical behavior of the films was also compared by ESPR looking for information about the interaction of the anionic species and the PMB film.

Fig. 9 shows the dependence of the shift of surface plasmon resonance angle on the applied potential within the range -0.7 to 0.4 V for the films constructed by 5 and 20 cycles of potential in a  $0.1 \text{ mol } 1^{-1}$  glycine solution and  $0.1 \text{ mol } 1^{-1}$  sodium phosphate solutions. As can be seen in Fig. 9(a), the ESPR was insensitive to changes of the electrolyte solution in the more thin film (deposited by 5 cycles). On the other hand, the ESPR curves (Fig. 9(b)) for sodium phosphate solution showed a lower change in the SPR angle between the cathodic and anodic potentials for more thick film (20 cycles of polymerization). The insensitivity of the SPR technique to buffer exchange for more thin films can be explained with the film structure where the swelling is not

237
#### F.S. Damos et al. | Journal of Electroanalytical Chemistry 581 (2005) 231-240



Fig. 9. SPR voltammograms for PMB film of (a) 5 cycles of potential and (b) 20 cycles of potential PMB modified electrode in a phosphate buffer (dashed line) and glycine buffer (solid line).

significant in the refractive index since the changing of SPR angle is promoted only by the changes in the oxidation state of MB. Hence, the size and hydration degree of the anionic species do not affect the redox process of the thin film of MB.

The lower variation of the SPR angle for more thick films in phosphate buffer than with glycine can be explained considering that the PMB is an inhomogeneous film due to the monomer free and ions incorporated into the film [34]. The shift of the SPR angle can be associated with the change of the refractive index due to its dependence on the film thickness or adsorption/desorption processes. As expected from the Maxwell–Garnett relation [34,35] the effective refractive index of the film should change due to the effect of the other components such as swelling to solvated ions. Using a simple approach of the inclusion into the polymer host (adsorption processes), a Lorentz–Lorentz relation can be seen that the variation of the refractive index will be related to the total volume of the polymer as following:

$$\Delta n = -\frac{1}{6n} (n^2 + 2)^2 \left[ \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) - \left( \frac{n_w^2 - 1}{n_w^2 + 2} \right) \left( \frac{V_{\rm p}}{V_{\rm T}} \right) \right] \frac{\Delta d}{d},\tag{5}$$

where *n* represents the refractive index of full polymer film,  $n_w$  is the refractive index of the water, d is the thickness of the polymer film,  $V_{\rm p}$  and  $V_{\rm T}$  are the polymer and total volumes, respectively. Therefore, the adsorption process should promote a swelling of the PMB film, and thus, a decrease in the refractive index of the film is expected due to the adsorption process as observed by other researchers [34,35]. On the other hand, the increase in the SPR angle with the anodic scan can be attributed to the change in the state of MB in the polymer films since the oxidized state of the MB molecule presents a higher refractive index than the reduced form. Based on these aspects, it is possible to affirm that the effects of the adsorption and desorption processes on the SPR angle are important only for thick films and for thinner, of the MB films, the SPR angle depends only on the films properties. Thus, the size and hydration degree of the anionic species have an important role in the changing on the refractive index during the redox process.

The sensitivity of the more thick films was tested to phosphate ions based on the capacity of the buffer solution to change the oxidation level of the polymer film and promote its adsorption and desorption. Different concentrations of the phosphate solutions, pH 7, were tested in order to verify the reversibility of the polymer properties.

In Fig. 10, a sensorgram for adsorption and desorption processes of the phosphate species by the PMB film is presented. Firstly, the polymer film was maintained at an electrode potential of -0.7 V during 100 s in a glycine solution (0.1 mol1<sup>-1</sup>) in order to reduce the film. Secondly, the opto-electrochemical cell was filled with phosphate buffer (0.01 mol 1<sup>-1</sup>) and electrode potential was exchanged to +0.4 V during 100 s in order to oxidize the polymer film. At this point, the anionic species at the buffer solution are incorporated into the film in order to neutralize the positive charged sites on the polymer chains [33]. Consequently, these procedures were performed using the following concentrations of phosphate buffer:  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  and  $10^{-6}$  mol  $1^{-1}$ . The charge was monitored simultaneously to the SPR angle during the potential-induced adsorption step as indicated in the curves, inset (a) in Fig. 10. As can be verified, the charge curves indicate that a decrease in the phosphate concentration results in a lower redox polymer activity and, consequently, a minor change in the refractive index of the film. The response ( $\Delta \theta_{SPR}$ ) of the modified optical-electrochemical disk (inset (b), Fig. 10) was linearly dependent on log([phosphate buffer/mol 1<sup>-1</sup>) in a concentration range from 10<sup>-2</sup> up to  $10^{-6}$  mol1<sup>-1</sup> indicating an interaction between the



Fig. 10. Sensorgram of adsorption and desorption of sodium phosphate at the PMB film. Desorption potential -0.7 V (glycine buffer, pH 7) and adsorption in phosphate buffer, pH 7 at +0.4 V at different concentrations: (1)  $10^{-2}$ , (2)  $10^{-3}$ , (3)  $10^{-4}$ , (4)  $10^{-5}$ , (5)  $10^{-6}$  mol  $1^{-1}$ . Inset (a) Charge vs. time curves during the potential step for the polymer oxidizing in different phosphate concentrations as indicated in the sensorgram; (b) linear calibration plot between SPR angle position and phosphate concentration.

polymer film and the anionic species expressed according to the following equation:

$$\Delta \theta_{\rm SPR}/\rm{mdeg} = 450 - 58 \log([\rm{phosphate \ buffer}]/\rm{mol}\,l^{-1})$$
(6)

with a correlation coefficient of 0.999 (for n = 5).

This behavior suggests that the anionic species are necessary to be present close to the redox site to oxidize the polymer. Therefore, the change in the SPR angle position during the redox process depends on the size and concentration of the anionic species as well as its hydration degree.

#### 4. Conclusions

According to the results presented the ESPR and CV techniques can be used in monitoring diffusion, adsorption, polymerization and adsorption/desorption processes of thin films of poly(methylene blue) on gold surface in situ and in real time. In this sense, the effects of the solution containing methylene blue were investigated in order to verify the better MB concentration to be used in its polymerization. These results indicated that the use of high MB concentration resulted in the leuco-MB film formation on the gold electrode which presents poor conductivity. Finally, the ESPR technique showed that the thickness of the poly(methylene blue)

film presents a high importance for the film properties such as in its capability of ions exchange during the redox process. In the thicker films the size and hydration degree of the anionic species have an important effect on the redox process.

#### Acknowledgments

The authors thank financial support from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FA-PESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). F.S.D. and R.C.S.L. are indepted to FAPESP for fellowships.

#### References

- A.G. MacDiarmid, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Mu, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 121 (1985) 187.
- [2] S. Karg, J.C. Scott, J.R. Salen, M. Angelopoulos, Synth. Meth. 80 (1995) 111.
- [3] H. Yamato, M. Ohwa, W.J. Wernet, J. Electroanal. Chem. 397 (1995) 163.
- [4] A.C. Arias, M. Granstorm, K. Petrisch, K.R.H. Friend, Synth. Met. 87 (1997) 171.
- [5] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H.J. Tamura, J. Electroanal. Chem. 161 (1984) 419.
- [6] C. Kvarnstron, H. Newgebauer, S. Blomquivist, H.J. Ahonen, J. Kankare, A. Ivaska, Electrochim. Acta 44 (1999) 2739.
- [7] K.Z. Kang, M. Fahlman, X.W. Chon, O. Inggnas, W.R. Salaneck, Synth. Met. 89 (1997) 161.
- [8] F.S. Damos, R.C.S. Luz, L.T. Kubota, Langmuir 21 (2005) 602.
   [9] J. Homola, S.S. Yee, G. Gauglitz, Sensors Actuators B 54 (1999)
- [10] J. Homola, I. Koudela, S.S. Yee, Sensors Actuators B 54 (1999) 16.
- [11] F. Abeles, T. Lopezrios, A. Tadjeddine, Solid State Commun. 16 (1975) 843.
- [12] R. Kotz, D.M. Kolb, Surf. Sci. 97 (1980) 575.
- [13] S. Boussaad, J. Pean, N.J. Tao, Anal. Chem. 72 (2000) 222.
- [14] S. Wang, S. Boussaad, S. Wong, N.J. Tao, Anal. Chem. 72 (2000) 4003.
- [15] D.D. Schlereth, A.A. Karyakin, J. Electroanal. Chem. 395 (1995) 221
- 221. [16] J. Liu, S. Mu, Synth. Met. 107 (1999) 159.
- [17] M. Hepel, W. Janusz, Electrochim. Acta 45 (2000) 3785.
- [17] M. Hepel, W. Janusz, Electrochim. Acta 45 (2000)
   [18] E. Kretschmann, Z. Phys. 241 (1971) 313.
- [19] Y. Iwasaki, T. Horiuchi, M. Morita, O. Niwa, Electroanalysis 9 (1997) 1239.
- [20] Y.M.E. Hwang, D.A. Scherson, Anal. Chem. 67 (1995) 2415.
- [21] M.E. Vela, J.O. Zerbino, A.J. Arivia, Thin Solid Films 233 (1993)
- 82. [22] J.E. Garland, K.A. Assiongbon, C.M. Pettit, D. Roy, Anal.
- Chim. Acta 475 (2003) 47. [23] V. Svetlicic, V. Zutic, J. Clavilier, J. Chevalet, J. Electroanal.
- Chem. 195 (1985) 307. [24] V. Zutic, V. Svetlicic, J. Clavilier, J. Chevalet, J. Electroanal.
- Chem. 219 (1987) 183. [25] V. Svetlicic, V. Zutic, J. Clavilier, J. Chevalet, J. Electroanal.
- Chem. 233 (1987) 199. [26] D.D. Schlereth, W. Schuhmann, H.-L. Schmidt, J. Electroanal.
- [26] D.D. Schlereth, W. Schuhmann, H.-L. Schmidt, J. Electroanal Chem. 381 (1995) 63.

F.S. Damos et al. | Journal of Electroanalytical Chemistry 581 (2005) 231-240

- [27] D.D. Schlereth, J. Electroanal. Chem. 464 (1999) 198.
  [28] S. Toyama, O. Takei, M. Tsuge, R. Usami, K. Horikoshi, S. Kato, Electrochem. Commun. 4 (2000) 540.
  [29] Z. Salamon, H.A. Macleod, G. Tollin, Biochim. Biophys. Acta 1331 (1997) 117.
  [30] A.A. Karyakin, A.K. Strakhova, E.E. Kariakina, S.D. Varfolomeyev, A.K. Yatsimirsky, Bioelectrochem. Bioenerg. 32 (1993) 35.
  [31] J. Liu, S. Mu., Synth. Met. 107 (1999) 159.

- [32] S. Wang, S. Boussaad, N.J. Tao, Rev. Sci. Instrum. 72 (2001)
- [32] S. Wang, S. Boussaad, N.J. Tao, Rev. Sci. Instrum. 72 (2001) 3055.
  [33] V. Kertzsz, J. Bacskai, G. Inzelt, Electrochim. Acta 41 (1996) 2877.
  [34] H.G. Tompinkins, A User's Guide to Ellipsometry, Academic Press, San Diego, 1993.
  [35] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara (Eds.), Ellipsometry and Polarized Light, Elsevier, Amsterdam, 1999.

# Capítulo V

Investigações de Filmes finos de Polipirrol e Polianilina empregando Ressonância de Plásmon de Superfície e Microbalança de Cristal de Quartzo

# V. 1. Investigações de Filmes finos de Polipirrol e Polianilina empregando Ressonância de Plásmon de Superfície e Microbalança de Cristal de Quartzo

Nas últimas décadas os polímeros condutores (PCs) orgânicos têm atraído muita atenção de inúmeras áreas científicas devido suas promissoras aplicações incluindo o desenvolvimento de materiais para eletrodos de bateria<sup>50</sup>, sensores e biosensores<sup>54</sup>, dispositivos eletrocrômicos<sup>74</sup>, sistemas de liberação controlada de fármacos<sup>75</sup>, entre outras como resultado das propriedades ópticas, elétricas e estruturais<sup>76</sup>. Dentre estes PCs o polipirrol e a polianilina têm sido amplamente explorados devido a alta estabilidade destes materiais, fácil síntese e elevada condutividade<sup>77,78</sup>.

Como resultado do elevado interesse nestes materiais, inúmeras técnicas acopladas a técnicas eletroquímicas têm sido empregadas na investigação das propriedades ópticas e elétricas destes, incluindo ressonância de spin de elétron<sup>78,79</sup>, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourrier<sup>79,80</sup>, microbalança de cristal de quartzo<sup>82,83</sup> e, mais recentemente, a ressonância de plásmon de superfície<sup>84,85</sup>.

O interesse na aplicação da técnica SPR ao campo da investigação de processos eletroquímicos em filmes de polímeros condutores está associado a sua alta sensibilidade a processos superficiais e interfaciais<sup>86</sup>. Desta forma, a relação entre o ângulo de ressonância e a constante dielétrica tem sido aplicada ao campo eletroquímico devido os efeitos do potencial elétrico aplicado a uma superfície sobre suas propriedades ópticas.

A aplicação de um potencial sobre a superfície de um eletrodo pode induzir mudanças nas componentes real e imaginária das camadas eletroativas na superfície do eletrodo devido mudanças na espessura, estados eletrônicos bem como mudanças na densidade de carga do próprio eletrodo<sup>86</sup>. Assim, a modulação do potencial do eletrodo ( $\Delta V$ ) pode deslocar o ângulo de ressonância ( $\Delta \theta_{SPR}$ ) mediante alterações das componentes real e imaginária da constante dielétrica ( $\Delta \epsilon_{3r}$  e  $\Delta \epsilon_{3i}$ ), espessura do filme sobre a superfície eletródica ( $\Delta d_3$ ) bem como mudanças na densidade de carga de superfície ( $\Delta \sigma$ ) como apresentado anteriormente (*ver Equação IV. 1*)<sup>44,87-89 1</sup>.

Uma vez que o primeiro termo desta expressão descreve as alterações em estados eletrônicos de moléculas adsorvidas sobre a superfície metálica ( $\Delta \epsilon_{3r}$  e  $\Delta \epsilon_{3i}$ ). O segundo descreve as mudanças na espessura da camada adsorvida e o terceiro termo está associado com os efeitos da densidade eletrônica da superfície metálica sobre o ângulo de ressonância de plásmon de superfície, a combinação da técnica de ressonância de plásmon de superfície com medidas eletroquímicas têm resultado numa poderosa ferramenta de caracterização e manipulação simultânea de interface eletrodo-solução para aplicação na investigação de polímeros condutores orgânicos (artigos em anexo do *Capítulo V*).

Assim sendo, no presente Capítulo, a técnica de SPR é empregada na investigação do efeito de espécies aniônicas como agentes de dopagem de polipirrol uma vez que estes dopantes são conhecidos por emprestarem caracteristicas bem conhecidas e peculiares aos polimeros condutores. Neste sentido, a QCM foi empregada com o propósito de avaliar e corroborar os efeitos dos agentes dopantes sobre as propriedades de transporte molecular nestes filmes com as alterações nas suas propriedades ópticas. Os Estudos pormenorizados de processos de dopagem e intumescimento da polianilina são apresentados no segundo artigo anexo do Capítulo.

# V. 2. Medidas de Ressonância de Plásmon de Superfície e Eletroquímicas para Filmes finos de Poli(pirrol) dopado com diferentes espécies aniônicas

# V. 2. 1. Crescimento dos filmes de P(Py/CMβCD): monitoramento eletroquímico, óptico e microgravimétrico

Com o propósito de construir os filmes finos inicialmente foram conduzidas varreduras de potencial entre –100 e 760 mV vs Ag/AgCl mediante o emprego de uma velocidade de varredura de 20 mVs<sup>-1</sup>. Na **Figura V. 1** é apresentada a

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Equação IV. 1:  $\Delta \theta_{SPR} \approx c_1 \Delta \epsilon_{3r} + c_2 \Delta d_3 + c_3 \Delta \sigma$ 

variação do ângulo SPR e a variação de carga elétrica obtidas durante o processo de polimerização do pirrol dopado com carboximetil-β-ciclodextrina sobre a superfície de ouro.



**Figura V. 1**. Variações do ângulo SPR (a) e carga (b) obtidos durante os cíclicos voltamétricos referentes ao crescimento potenciodinâmico do filme de  $P(Py/CM\beta CD)$ .

Como pode ser observado o ângulo de ressonância de plásmon de superfície ( $\theta_{SPR}$ ) desloca-se para valores mais altos à medida que os ciclos voltamétricos são executados. A variação na carga elétrica referente ao processo de crescimento do filme de poli(pirrol/CM $\beta$ CD) são apresentados na **Figura V. 1***b*. O deslocamento do ângulo SPR em direção a valores mais positivos pode ser atribuído a mudanças na espessura do filme (d<sub>3</sub>) bem como alterações na constante dielétrica dos mesmos ( $\epsilon_3$ )<sup>90</sup>. Considerando que os polímeros condutores apresentam constante dielétrica complexa tanto a parte real ( $\epsilon_{3r}$ ) como a imaginária ( $\epsilon_{3i}$ ) da constante dielétrica pode contribuir para o deslocamento do ângulo de ressonância <sup>91</sup>. Neste sentido, pode ser observado que as curvas de refletância apresentam uma significativa alteração em seu perfil indicando os efeitos da componente imaginária da constante dielétrica destes filmes (Figura 4 do artigo 1 anexo do presente capítulo).

Tendo em vista o crescimento dos filmes poliméricos e com o propósito de obter informações adicionais sobre os processos de polimerização do pirrol foram conduzidas medidas empregando uma microbalança de cristal de quartzo (QCM)

sob condições similares às usadas para a obtenção das informações usando a ressonância de plásmon de superfície (**Figura V. 2**).



**Figura V. 2**. Variação da massa obtida durante o crescimento potenciodinâmico do filme de  $P(Py/CM\beta CD)$ .

Conforme pode ser observado na **Figura V. 2**, o aumento na massa sobre o cristal foi coincidente com a região de potencial onde foi verificado um aumento significativo da carga elétrica (**Figura V. 1**) correspondendo à oxidação do monômero, e subseqüentemente, sua polimerização. Para aplicação da modelagem microgravimétrica ao sistema foi verificado se o mesmo seguia a equação de Sauerbray<sup>92</sup> mediante a verificação de um comportamento típico para um sistema rígido.

Neste sentido, a massa (m) referente à quantidade de filme depositado foi correlacionada graficamente com a carga (q) usada durante a deposição em cada ciclo de potencial. Assumindo que "m" representa a massa de polímero depositado e q a carga usada na deposição a correlação gráfica obtida deve ser linear com intersecção com o ponto de encontro dos eixos referente a massa e carga (**Figura V. 3**) conforme previsto pela equação de Sauerbray<sup>92</sup>. Conforme pode ser observado o sistema apresentou comportamento linear indicando que as alterações na freqüência do cristal podem ser correlacionadas ao crescimento do polímero e não às propriedades viscoelásticas do filme depositado.



**Figura V. 3.** Representação gráfica da relação entre a variação massa e carga para o filme de *P*(*Py*/*CM*β*CD*).

Considerando a rigidez observada para o sistema, as alterações na carga e na massa durante o crescimento do polímero foram empregadas no controle da espessura dos filmes formados. A determinação da espessura do filme formado através do uso da carga de eletrodeposição foi determinada a partir do valor de massa de filme depositado em conjunção com o valor típico de densidade para estes filmes ( $d_{Py} = 1.5$  g cm<sup>-3</sup>). Como resultado foi obtido um valor de 31 nm de espessura para estes filmes na ausência do dopante bem como filmes de 120 nm na presença dos mesmos.

A partir destes valores de espessura foi estimado que um deslocamento de 32 mgraus no ângulo SPR corresponde a uma variação de 1nm na espessura do filme. Considerando que a variação do ângulo SPR bem como a de massa sobre o cristal podem ser relacionadas com o crescimento do filme, a relação gráfica entre o ângulo SPR e a variação de massa sobre o cristal foi investigado por ser linear indicando que a densidade do polímero independe da espessura do filme (**Figura V. 4**).

A análise comparativa das medidas de SPR e QCM deixam evidente a alta correlação entre os dados obtidos. Como pode ser observado no primeiro ciclo o aumento na massa e o deslocamento de ângulo SPR para valores mais positivos (**Figura V. 1** *e* **Figura V. 2**) corresponde ao inicio da formação do filme de P(Py/CMβCD) devido a oxidação do pirrol monomérico conforme verificado no voltamograma cíclico (**Figura V. 1**).



**Figura V. 4**. Representação gráfica da relação entre a variação de massa e a variação de ângulo SPR para o filme de P(Py/CMβCD).

Este comportamento pode ser observado para potenciais superiores a 0,55 V até 0,76 V como indicativo da oxidação do monômero resultando na formação do filme de polipirrol. Neste intervalo de potencial o crescimento do filme de P(Py/CMβCD) promoveu um aumento no ângulo SPR devido o maior valor de constante dielétrica para os filmes de polímeros condutores quando comparados aos seus monômeros<sup>93</sup>. De forma similar, a massa apresentou um significativo aumento na mesma região de potencial, ou seja de 0,55 V até o limite anódico, indicando o crescimento do filme como resultado de seu comportamento rígido.

Na varredura catódica de potencial ainda no primeiro ciclo a massa continua a aumentar até alcançar um potencial de 0,55 V. O incremento de massa durante a varredura catódica (0,76 até 0,55 V) tem sido associado ao crescimento do filme já que o potencial ainda é suficientemente alto para promover o crescimento do filme. Este comportamento pode ser explicado pela existência de oligômeros em solução após a varredura anódica<sup>93</sup>. Uma vez que estes materiais oligoméricos são mais oxidáveis que os monômeros podem se polimerizar formando filmes. De forma similar, o ângulo SPR apresentou aumento na varredura catódica de potencial apenas até que o potencial de cerca de 0,55 V fosse alcançado indicando o crescimento do filme.

# V. 2. 2. Monitoramento eletroquímico, óptico e microgravimétrico das propriedades dos filmes formados.

Uma vez polimerizados, os filmes de PPy e P(Py/CM $\beta$ CD) foram investigados comparativamente em termos de seus processos de compensação de carga bem como os efeitos destes processos nas propriedades ópticas destes filmes. As **Figuras V. 5** *e* **Figura V. 6** apresentam as variações na densidade de corrente (a), massa (b) e ângulo SPR (c) obtidos para eletrodos modificados com PPy e P(Py/CM $\beta$ CD), respectivamente. Conforme pode ser observado a dopagem do polímero condutor com carboximetil- $\beta$ -ciclodextrina provocou uma supressão do par redox E<sub>oxi,2</sub>/E<sub>red, 2</sub> associado com o transporte aniônico.



**Figura V. 5.** Variação da densidade de corrente (a), massa (b) e ângulo SPR (c) obtidos para o filme de PPy em KCl 0,1 mol  $L^{-1}$ .



**Figura V. 6.** Variação da densidade de corrente (a), massa (b) e ângulo SPR (c) obtidos para o filme de  $P(Py/CM\beta CD)$  em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Tais alterações no perfil voltamétrico dos sistemas investigados deixam claro o efeito das espécies aniônicas dopantes nas propriedades dos filmes confeccionados. O filme de PPy apresentou dois pares redox ( $E_{oxi,1}/E_{red, 1}$  e  $E_{oxi,2}/E_{red,2}$ ) indicando que o sistema investigado apresenta transporte misto (processos catiônicos e aniônicos) de cargas em similaridade à literatura<sup>55</sup>. Neste filme, o primeiro pico de oxidação está associado com o movimento de cátions (K<sup>+</sup>) para fora do filme e o segundo pico de oxidação é atribuído ao movimento de ânions para dentro do polímero devido ao excesso de cargas positivas na cerne do polímero que por sua vez encontra-se parcialmente oxidado<sup>99</sup>.

Os picos voltamétricos e o voltamassograma (-50 mV a +300 mV, varredura anódica) deixaram evidente a relevância dos processos redox associados com o transporte aniônico (pico II) nos filmes de PPy. Este comportamento pode ser explicado pela pequena dimensão dos ânions cloreto que podem ser substituídos com facilidade na cerne do filme polimérico de forma diferente dos dopantes aniônicos de dimensões consideráveis em comparação à rede dos poros do polímero<sup>87</sup>. As variações de massa obtidas por QCM corroboram o transporte misto de cátions e ânions no filme de polipirrol. Na região do primeiro par redox (E<sub>oxi,1</sub>/E<sub>red,1</sub>) o filme apresentou uma perda de massa expressiva e, na região do segundo par redox ( $E_{oxi,2}/E_{red,2}$ ) o comportamento de massa do sistema foi oposto. Por outro lado, o filme de PPy/CMβCD apresentou apenas um par redox devido a natureza aniônica do íon dopante indicando que os pares redox observados estejam associados principalmente com o transporte de cátions no filme (par redox E<sub>oxi.2</sub>/E<sub>red.2</sub>). Neste caso, a dopagem do polipirrol promoveu uma completa supressão do pico associado com os processos de transporte aniônico. As espécies aniônicas CMBCD na cerne do polímero são suficientes para a neutralização de carga positiva do polímero durante sua oxidação. Portanto, as variações na massa negativa sobre o cristal de guartzo são atribuídas ao fluxo de cátions para fora do polímero.

Os grupos carboxila destas macromoléculas apresentam um pKa de 4,5<sup>94</sup>. Desta forma, considerando o pH da solução de deposição (pH 7) a natureza aniônica deste grupo deve predominar sobre sua forma protonada. Justificando a dopagem do polipirrol bem como, a predominância do transporte catiônico.

A partir dos voltamassogramas obtidos para os filmes confeccionados foram observados dois comportamentos distintos, ou seja, os filmes dopados com espécies aniônicas (CM $\beta$ CD) foram diferentes do obtido para o PPy. Por outro lado, as curvas de SPR obtidas para os filmes poliméricos apresentaram comportamentos distintos. Conforme pode ser observado, os perfis exibidos pelas curvas de  $\theta_{SPR}$  vs *E* para os filmes de PPy foram similares às curvas de  $\Delta m$  vs *E* correspondentes.

A explicação para os efeitos do processo de dopagem e desdopagem dos filmes sobre o comportamento do ângulo SPR pode ser feito considerando que na região de predominância do transporte catiônico há uma acentuada redução na magnitude do comportamento real da constante dielétrica dos filmes investigados. Por outro lado, a região de aumento do ângulo SPR (região de dopagem aniônica) corresponde ao aumento na componente imaginária da constante dielétrica dos filmes. Do exposto, o aumento do ângulo SPR na varredura anódica obtidos para os filmes de P(Py/CM $\beta$ CD), indicam que estes filmes aumentam os valores de  $\epsilon_{3i}$  mais significativamente que a redução no valor de  $\epsilon_{3r}$ . Neste sentido, se considerarmos a relação entre a componente imaginária da constante dielétrica dos se se a condutividade do mesmo conforme pode ser notado na equação a seguir:

### $ε_{3i}=2λσ/c$ (Equação V. 1)

onde,  $\lambda$  representa o comprimento de onda de excitação,  $\sigma$  é a condutividade do material e c a velocidade da luz no vácuo.

O entendimento do comportamento observado pode ser feito considerando a natureza dos materiais usados como dopantes na construção destes filmes de P(Py/CMβCD). Considerando a habilidade de formar compostos de inclusão com diferentes moléculas é provável que o dopante usado deva estar funcionando como suporte para o crescimento do polímero (como "template"). Neste sentido, tem sido investigada a habilidade da ciclodextrina em reorganizar e melhorar as

propriedades de diferentes materiais poliméricos. Assim sendo, é possível que esta súbita aumento no ângulo SPR dos filmes de P(Py/CMβCD) esteja associado com a formação de uma rede polimérica mais organizada na cavidade da molécula de ciclodextrina melhorando as propriedades de transporte de massa e carga no material.

Conforme pode ser observado, a massa diminui durante a varredura anódica e aumenta na varredura catódica para o eletrodo modificado com P(Py/CM $\beta$ CD). Por outro lado, a perda de massa no eletrodo modificado com PPy foi limitada ao intervalo de –900 a –50 mV e adquiriu massa até que o potencial limite anódico fosse alcançado (**Figura V. 5**b). A inserção de espécies de natureza aniônicas nos filmes alterou significativamente o comportamento dos filmes poliméricos. A princípio fica aparente que o transporte catiônico é dominante nos filmes poliméricos dopados com CM $\beta$ CD enquanto que o transporte misto (catiônico + aniônico) é dominante nos filmes de PPy. Como resultado, os filmes dopados com as espécies aniônicas perdem massa na varredura anódica enquanto que os filmes polimerizados apenas na presença do eletrólito de suporte adquirem massa.

Por outro lado, os filmes de polipirrol dopados com CM $\beta$ CD apresentaram um aumento no ângulo SPR em toda a região de transporte de cátion. Este comportamento pode ser atribuído a um aumento significativo na componente imaginária da constante dielétrica dos filmes investigados como previsto na *Equação V. 1*, considerando que o aumento em  $\varepsilon_{3i}$  dos filmes deve promover um deslocamento do ângulo SPR para valores mais positivos. Tal efeito da ciclodextrina nos filmes de polipirrol pode ser o resultado de uma melhora no transporte iônico e, conseqüentemente, nas propriedades condutoras dos filmes. Com o propósito de testar esta hipótese foram avaliados os processos de conversão no polímero redox dopado com CM $\beta$ CD.

### V. 2 .3. Direção do processo de "abertura" do polímero

Com o propósito de simular a distribuição espacial dos estados reduzido e oxidado nos filmes poliméricos investigados foram considerados modelos de

conversão não-uniforme entre os estados redox do material conforme apresentado na **Figura V. 7** <sup>95</sup>.



**Figura V. 7.** Diagrama esquemático para o modelo de conversão não-homogêneo da interface filme-solução para a interface eletrodo-filme (a) e conversão não-homogênea da interface eletrodo-filme para a interface filme/solução (b).

Três modos de conversão oxidativa ou redutiva de filmes são freqüentemente considerados<sup>96</sup>. Estes modos de conversão dependem da velocidade de propagação de cargas (elétrons e íons) através dos filmes, embora sejam também influenciados pelas condições experimentais de aplicação do potencial e do tempo de amostragem de dados.

Neste último caso, a combinação de parâmetros pode induzir a interpretação errônea a respeito do processo de conversão de tal forma que um sistema que apresente uma alta mobilidade de cargas (ex. polímeros condutores) e um longo tempo de amostragem pode parecer como um processo uniforme de conversão. Por outro lado, em sistemas em que o tempo de amostragem é suficientemente curto, como no caso da técnica SPR, a distribuição de estados oxidado (O) e reduzido (R) apresenta os seguintes casos limites: (1) mobilidade eletrônica superior à mobilidade iônica (hipótese 1 ou modelo 1) ou mobilidade iônica superior à eletrônica (hipótese 2 ou modelo 2). Com o propósito de avaliar os processos de conversão nos filmes confeccionados com elevado nível de fidedignidade, foi adotado, então, a conversão em etapas do filme <sup>97</sup>.

Para o modelo adotado os diferentes graus de conversão foram fragmentados em 20 etapas representando a redução e foram indexadas por, i. Considerando a difusão de espécies iônicas no interior dos filmes e, conseqüentemente, o desenvolvimento de uma camada de difusão dentro do mesmo, cada estágio de conversão (i) foi dividido em camadas discretas indexadas por j tal que cada fragmento de conversão pudesse ter a espessura e a constante dielétrica representadas por, d<sub>ij</sub> e  $\varepsilon_{ij}$  conforme tem sido adotado em medidas elipsométricas<sup>95</sup>. Desta forma, o índice de refração em cada estágio de conversão da forma oxidada e reduzida, f<sub>O,ij</sub> e f<sub>R,ij</sub>, respectivamente.

Neste sentido, considerando os valores de espessura (d<sub>O</sub> e d<sub>R</sub>) e constante dielétrica ( $\epsilon_O$  e  $\epsilon_R$ ) correspondentes às formas oxidada e reduzida dos filmes, os valores da constante dielétrica, para cada estágio de conversão ( $\epsilon_{ij}$ ), podem ser representados por<sup>95-97</sup>:

$$\varepsilon_{ij} = f_{o,ij}\varepsilon_{O} + (1 - f_{o,ij})\varepsilon_{R} \qquad (Equação V. 2)$$

Considerando que nos estágios intermediários de conversão ocorre a redução parcial do filme, a fração de conversão do estado oxidado, O, na i-ésima etapa e j-ésima camada discreta foi calculada por:

$$f_{o,ij} = 1; \text{ (para j = 1) e i = 1 a 9} \qquad (Equação V. 3)$$
  
$$f_{o,ij} = [1-(2j-3)/16]; \text{ (para j = 2 - 9)} \qquad (Equação V. 4)$$

onde a espessura correspondente (d<sub>ii</sub>) foi considerada como apresentado a seguir:

$$d_{ij} = [1-(i/10)]d_0 + (i/10)d_R; (para j = 1)$$
 (Equação V. 5)

$$d_{ij} = f_{o,ij}(i/10)d_0/8 + (1-f_{o,ij})(i/10)d_R/8]; \text{ (para j = 2-9)} \qquad (Equação V. 6)$$

A partir deste procedimento, foram conduzidas simulações dos valores de ângulo de ressonância de plásmon de superfície ( $\theta_{SPR}$ ) de forma semelhante ao empregado para o método elipsométrico<sup>95-97</sup> empregando os valores de  $\varepsilon_{ij}$  e d<sub>ij</sub>

estimados mediante o emprego de simulação computacional [mediante o uso do software SPR Winspall, versão 2.20, Max Plank Institute for Polymer Research, Mainz, Germany].

Assim sendo, foram testadas duas hipóteses sobre a direção do processo de "abertura" do polímero como sendo da interface filme-solução para a eletrodo-filme (modelo 1), bem como da interface eletrodo-filme para a interface filme-solução (modelo 2) conforme descrito por Lee e cols.<sup>96</sup> Para este fim, os valores de d<sub>ij</sub> e n<sub>ij</sub>, estimados pelo modelo empregado, (**Tabela V. 1**) foram usados na simulação das curvas de refletância (**Figura V. 8**) considerando a Hipótese 1 bem como a Hipótese 2 (**Tabela V. 2** e **Figura V. 9**).

*Tabela V. 1*. Simulação de dados ópticos SPR via modelo 1 para variação do índice de refração do filme e espessura para primeira camada (i=1, j=1-9). Parâmetros usados:  $d_0 = 37,6$  nm;  $\varepsilon_0 = 1,7$ ;  $d_R = 30$  nm e  $\varepsilon_R = 2,2$ .

i	j	f <sub>o,ij</sub>	ε <sub>ij</sub>	d <sub>ij</sub>
1	1	1	1,7	33,84
1	2	0,9375	1,73125	0,464063
1	3	0,8125	1,79375	0,452188
1	4	0,6875	1,85625	0,440313
1	5	0,5625	1,91875	0,428438
1	6	0,4375	1,98125	0,416563
1	7	0,3125	2,04375	0,404688
1	8	0,1875	2,10625	0,392813
1	9	0,0625	2,16875	0,380938
				<i>∑dij=37,22</i>



**Figura V. 8.** Representação de curvas de refletância simuladas a partir do "modelo 1". Dados apresentados na Tabela 1.

*Tabela V. 2.* Simulação de dados ópticos SPR via modelo 1 para variação do índice de refração do filme e espessura para primeira camada (i=1, j=1-9). Parâmetros usados:  $d_0 = 37,6$  nm;  $\varepsilon_0 = 1,7$ ;  $d_R = 30$  nm e  $\varepsilon_R = 2,2$ .

i	j	f <sub>o,ij</sub>	ε <sub>ij</sub>	d <sub>ij</sub>
1	1	0,0625	2,16875	0,380938
1	2	0,1875	2,10625	0,392813
1	3	0,3125	2,04375	0,404688
1	4	0,4375	1,98125	0,416563
1	5	0,5625	1,91875	0,428438
1	6	0,6875	1,85625	0,440313
1	7	0,8125	1,79375	0,452188
1	8	0,9375	1,73125	0,464063
1	9	1	1,7	33,84
				<i>∑dij=37,22</i>



**Figura V. 9**. Representação de curvas de refletância simuladas a partir do "modelo 2". Dados apresentados na Tabela 2.

Conforme pode ser observado na figura anterior, a hipótese de conversão redox do filme da interface filme-solução para a interface eletrodo-filme foi coerente com os dados obtidos experimentalmente (**Figura V. 6**). Neste sentido, os dados obtidos a partir do modelo apresentado na **Tabela V. 2** e **Figura V. 9** foram expandidos (i=1 a 20 e j=1 a 9) e empregados na simulação dos valores experimentalmente obtidos da variação de  $\theta_{SPR}$  durante a conversão redox no filme (**Figura V. 10**). Conforme foi observado, a adequação entre os dados teóricos e experimentais obtidos mostra que os filmes dopados com CM<sub>β</sub>CD

apresentam uma conversão da interface externa para a interna indicando a relevância do transporte de íons nestes filmes<sup>104</sup>.



**Figura V. 10**. Variação do ângulo SPR teórico (O) e experimental ( $\blacksquare$ )obtidos para o filme de P(Py/CM $\beta$ CD) em KCI 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Com o propósito de validar a hipótese de conversão, verificada através da técnica de SPR, foi estimado o coeficiente de difusão D dos contra-íons a partir dos dados ópticos considerando que os processos eletroquímicos e eletrocrômicos ocorrem em concomitância. A figura a seguir mostra a variação de corrente e ângulo em função do potencial elétrico aplicado ao sistema. Os dados ópticos e eletroquímicos obtidos durante a conversão redox do filme de polipirrol dopado com carboximetil-β-ciclodextrina apresentam excelente correspondência (**Figura V. 11**a). Neste sentido, para testar a correlação entre os processos ópticos e elétricos a variação de ângulo SPR foi plotada em função da variação de carga elétrica verificada no sistema (**Figura V. 11**b). Conforme pode ser observado há uma pequena histerese entre as varreduras anódica e catódica o que pode ser resultado da pequena contribuição do intumescimento dos filmes sobre a variação do ângulo SPR e, conseqüentemente, das variações da espessura dos mesmos.



*Figura V. 11.* (a) Corrente (linha contínua) e primeira derivada das curvas SPR (linha tracejada) referente ao processo redox do filme de P(Py/CM $\beta$ CD) em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. (b) Variação do ângulo SPR versus variação da carga elétrica elétrica em função do potencial elétrico aplicado.

Assim sendo, tendo em vista a boa correlação entre o modelo e os dados experimentais bem como a pequena contribuição do intumescimento dos filmes sobre a variação do ângulo SPR, os dados obtidos teórico-experimentalmente foram empregados para estimar D. Para este fim, foi considerada a aproximação de Nernest para a camada de difusão no filme conforme a expressão a seguir<sup>97</sup>:

$$\delta(t) = 2(Dt)^{1/2}$$
 (Equação V. 7)

onde  $\delta(t)$  representa a espessura da camada de difusão, D o coeficiente de difusão e t o tempo de amostragem. Na **Figura V. 12** é apresentado um gráfico de  $\delta(t)$  vs.t<sup>1/2</sup> a partir do qual foi estimado um valor de D equivalente a 3 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> para o filme de polipirrol dopado com CM<sub>β</sub>CD.



**Figura V. 12**. Gráfico de espessura da camada de difusão dentro do filme vs. tempo obtidos dos dados experimentais e teóricos combinados.

Com o propósito de corroborar os valores de D obtidos a partir das medidas ópticas foram conduzidas medidas de impedância eletroquímica dos filmes de polipirrol dopados com carboximetil-β-ciclodextrina interpretadas a partir do circuito equivalente apresentado a seguir:



Conforme pode ser observado, na região de alta freqüência a resposta impedimétrica está associada com os processos na interface filme-eletrólito tal que o diagrama de Nyquist apresenta um semicírculo típico para processos limitados pelo transporte de carga<sup>97</sup> vindo a ser caracterizado por uma resistência ao transporte de carga, Rtc e uma capacitância desenvolvida na dupla camada elétrica, Cdc.

Na região de baixas freqüências a impedância é controlada pela difusão de íons no filme e assim a resposta impedimétrica é representativa dos parâmetros associados ao transporte de massa durante os processos de dopagem. No diagrama de Nyquist a resposta assume um comportamento linear com ângulo de fase independente da freqüência equivalendo a  $\pi/4$  e representado no circuito equivalente pela impedância de Warburg, Zw. Finalmente, na região de baixíssimas freqüências é observada uma limitação dos processos difusionais devido o acúmulo de cargas tal que a impedância do sistema comporta-se como puramente capacitiva com um ângulo de fase de  $\pi/2$  de forma que a capacitância do sistema esteja associada com a capacitância redox do material, C<sub>L</sub>. Desta forma, a resistência associada com os processos de saturação de cargas R<sub>L</sub> foi estimada por:

$$C_L = L^2/3DR_L$$
 (Equação V. 8)

onde, L representa a espessura do filme investigado. As Figuras V. 13 e Figura V.14 ilustram os processos de transporte de carga, difusão e saturação de cargas para os filmes de polipirrol dopado com carboximetil-β-ciclodextrina e cloreto. Conforme pode ser observado a dopagem aniônica do polímero com CMβCD reduziu a resistência à transferência de carga do material sugerindo uma melhor permeabilidade iônica nestes filmes.



**Figura V. 13.** (a) Diagramas de Nyquist obtidos em potencial de circuito aberto para eletrodo de ouro modificado com filme de (Py/CMbCD). (b) Diagramas de Nyquist obtidos em potencial de circuito aberto para eletrodo de ouro modificado com filme de (I) PPy e (O) P( $Py/CM\beta CD$ ).



**Figura V. 14.** Diagramas de Bode obtidos em potencial de circuito aberto para eletrodo de ouro modificado com filme de PPy (a) e  $P(Py/CM\beta CD)$  (b). ( $\mathbb{I}$ ) log **Z** vs. log(f) e (O)  $\varphi$  vs. log(f).

Neste sentido, considerando a relação entre a componente imaginária da impedância do sistema e a freqüência angular do sinal aplicado ao sistema ( $2\pi$ f) como sendo:

$$Z'' = 1/(2\pi fC_L)$$
 (Equação V. 9)

fica evidente como é possível estimar a capacitância redox dos filmes (CL).

Na **Figura V. 15** é verificado que a relação entre a freqüência angular e a componente imaginária da impedância é linear de forma que os valores de  $C_L$  foram estimados para polipirrol dopado com cloreto e dopado com CM $\beta$ CD, bem como foi verificado que a dopagem com CM $\beta$ CD melhorou significativamente o transporte de espécies nestes filmes. Do exposto foram obtidos valores de D para o filme de PPy/CM $\beta$ CD de 2,8 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> a partir da Equação V. 8.



**Figura V. 15**. Diagramas de Z" vs.  $1/(2\pi f)$  obtidos para eletrodo de ouro modificado com filme de (**•**) PPy e (O)  $P(Py/CM\beta CD)$ .

Conforme pode ser observado, a correspondência entre os valores de D obtidos por SPR e EIS são perfeitamente concordante indicando a relevância da dopagem dos filmes de polipirrol com moléculas de ciclodextrina visando à melhoria das propriedades de transporte iônico nestes filmes.

### V. 3. Conclusões Parciais

Um estudo comparativo do processo de polimerização dos filmes de polipirrol indica que os filmes finos confeccionados sob condição potenciodinâmica apresentaram maior reversibilidade que os filmes confeccionados sob condições potenciostáticas ou galvanostáticas. A dopagem dos polímeros por espécies aniônicas mostrou ser uma alternativa promissora no controle do tipo de dopagem do polipirrol tal que o transporte catiônico venha ser predominante. A dopagem com moléculas de ciclodextrina mostrou ser uma alternativa interessante na redução da resistência ao transporte de carga do filme bem como controle do processo de dopagem.

Os dados ópticos, microgravimétricos e eletroquímicos do sistema são concordantes e indicativos da influência da CM<sub>β</sub>CD nas propriedades ópticas, elétricas e de transporte dos filmes de polipirrol. As curvas de refletância indicaram que as alterações nas propriedades ópticas do substrato metálico são insignificantes quando comparadas àquelas devido as alterações nas propriedades ópticas do polímero. O teste dos modelos de abertura do polímero bem como as medidas impedimétricas indicam que a incorporação de CM<sub>β</sub>CD no filme de PPy melhora o transporte de ions no material, o que deve estar associado com o uso da cavidade da molécula de ciclodextrina como suporte para o crescimento dos filmes ("template").

## V. 4. Artigo 1 anexo do Capítulo V



Available online at www.sciencedirect.com

Electrochimica Acta 51 (2006) 1304-1312



www.elsevier.com/locate/electacta

## Investigations of ultrathin polypyrrole films: Formation and effects of doping/dedoping processes on its optical properties by electrochemical surface plasmon resonance (ESPR)

Flavio S. Damos, Rita C.S. Luz, Lauro T. Kubota\*,1

Institute of Chemistry, UNICAMP, P.O. Box 6154, 13084-971 Campinas, SP, Brazil Received 17 March 2005; received in revised form 29 April 2005; accepted 25 June 2005 Available online 1 August 2005

#### Abstract

In the present work an investigation of the effects of the electropolymerization mode on the optical properties associated to the doping/dedoping processes of nanometric films of polypyrrole (PPy) is reported, monitoring in situ and in real time using simultaneously surface plasmon resonance and electrochemical techniques (ESPR). The electropolymerization of pyrrole was performed by potentiostatic, potentiodynamic and galvanostatic methods and the use of the ESPR technique showed that the electropolymerization mode is essential to the stability of polymer and the reversibility of its optical properties during the doping and dedoping processes. Thus, the optical properties of oxidized and reduced film were obtained by nonlinear least square fitting using Fresnel equations for a four-layer system. Then, the values of the real and imaginary parts of the complex dielectric constant for PPy fims were correlated with the polymer doping level. Finally, quartz crystal microbalance measurements were also applied to obtain correlation between doping/dedoping processes in the polypyrrole film and imaginary parts of the dielectric constant of the polypyrrole film, showing that the doping and dedoping processes in the polypyrrole film can act directly on its optical properties while the ESPR technique can give the same information indirectly. © 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Pyrrole; Electrochemical surface plasmon resonance; Electrochemical quartz crystal microbalance; Doping; Dedoping

#### 1. Introduction

In recent years, conducting polymers (CPs) have attracted much attention due to their promising applications, including battery electrodes [1], sensors and biosensors [2], electrochromic displays [3], light-emitting devices [4], controlled release drug systems [5], etc. The applicability of these conducting polymers is based on their unique optical, electrical and structural properties [6]. Among these conducting polymers, polypyrrole (PPy) is especially promising for commercial applications due to its good stability, facile synthesis, and higher conductivity than many other conducting polymers [7].

Several techniques coupled to electrochemistry have been used for in situ investigation of optical and electrical properties of polypyrrole conducting films, for example, quartz crystal microbalance (QCM) [8], Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) [9], electron spin resonance (ESR) [10], scanning probe microscopy (SPM) [11] and, more recently, electrochemical surface plasmon resonance (ESPR) [12–16]. The interest in ultrathin films of these polymers has proportioned a growing interest on the ESPR technique due to its high sensitivity, in situ and real time measurements in characterizing films [14]. In the ESPR technique, the modulation in the electrode potential ( $\Delta V$ ) induces changes in the real ( $\Delta \varepsilon_{real}$ ) and imaginary ( $\Delta \varepsilon_{imaginary}$ ) parts of the dielectric constant, and the average thickness of the adsorbed layer

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +55 19 3788 3127; fax: +55 19 3788 3023 *E-mail address:* kubota@iqm.unicamp.br (L.T. Kubota).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> ISE member.

<sup>0013-4686/\$ -</sup> see front matter © 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.electacta.2005.06.019

 $(\Delta d)$  as well as changes in the surface charge density  $(\Delta \delta)$  as follows [17,18]:

$$\frac{\Delta \theta_{\text{SPR}}}{\Delta V} \approx c_1 \left(\frac{\Delta \varepsilon_{\text{real}}}{\Delta V}\right) + c_2 \left(\frac{\Delta \varepsilon_{\text{imaginary}}}{\Delta V}\right) + c_3 \left(\frac{\Delta d}{\Delta V}\right) + c_4 \left(\frac{\Delta \delta}{\Delta V}\right)$$
(1)

where  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  and  $c_4$  are constants.

The first and second terms in the above equation describe changes in the electronic states of the adsorbed molecules upon electrode potential shift. The third term describes the change of the average thickness of the adsorbed layer and the fourth term is associated with the effects of the electron density on the surface plasmon resonance angle.

Based on the above considerations, it can be seen that the combination of surface plasmon resonance with electrochemical measurements is a powerful technique for the simultaneous optical characterization and electrochemical manipulation of the electrode-electrolyte interface and, consequently, has been applied in the investigation of ultrathin polymer films [19], protein monolayers [20], charge transfer reactions [21], sequential multilayer electropolymerization [22], electrochemically induced orientation of molecules [23], etc. Consequently, the application of electrochemical surface plasmon resonance in the investigation of conducting polymer processes has generated considerable information about electropolymerization [24], layer-by-layer assembly [25], doping and dedoping processes [26], etc. Although the growing interest in the investigation of conducting properties is due to their broad fields of applications, there are few studies of the effects of the polymerization mode and film thickness on its properties in the initial stages of polymerization as well as the effects of doping/dedoping processes on its optical processes. In this paper, the effects of the polymerization mode on the optical and electrical properties of polypyrrole thin films by the combined electrochemicalsurface plasmon resonance (ESPR) technique are presented. The ESPR technique was used to monitor the doping and dedoping processes of these conducting ultrathin polymer films in initial stages of polymerization and the effects of the dopant on its optical properties were investigated.

#### 2. Experimental

#### 2.1. Reagents and materials

All chemicals used were analytical grade. Pyrrole (98%) from Aldrich (Milwalkee, USA) was destilled prior to use. The pyrrole aqueous solution was stored in a dark flask at a low temperature. Potassium chloride (KCl) and sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) were from Synth (São Paulo, Brazil) and were used as received. Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) was acquired from Merck (Darmstadt, Germany). All solutions were prepared

with water purified in a Milli-Q system and the actual pH of the solutions were determined with a Corning pH/ion analyser model 350.

A gold sensor disk composed of a gold sensing surface (thickness of 50 nm) deposited onto a glass microscope slide using a titanium adhesion layer (thickness of 1.5 nm) was acquired from Xantec Bioanalytics (Muenster, Germany). The titanium adhesion layer was used in order to avoid the peeling of gold during the ESPR experiments. The sensor disk was optically attached to the prism using an indexmatching fluid  $n_d$  (25 °C)=1.518, Cargille Laboratories (Cedar Grove, NJ, USA). The quartz crystals, AT-cut with a fundamental frequency of 5 MHz sandwiched between gold electrodes, were acquired from Maxtek Inc., CA, USA.

## 2.2. Electrochemical surface plasmon resonance measurements

An ESPRIT instrument (Echo Chemie B.V., Ultrech, The Netherlands) was used to perform the optical measurements of the SPR angle and cyclic voltammetry was carried out with a potentiostat µAUTOLAB model from Echo Chemie (Ultrecht, The Netherlands). The ESPRIT instrument is based upon the Kretschmann configuration [27] with a scannning-angle setup. The intensity of the reflected light (p-polarized,  $\lambda = 670$  nm) is measured over a range of 4° by using a photodiode detector. The incidence angle was varied by using a vibrating mirror (rotating over a angle of 5° at 77 Hz in approximately 13 ms), which directs p-polarized laser light (wavelength = 670 nm) onto a  $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ spot of the sensor disk via a hemicylindrical prism of BK7 glass. In each cycle the reflectivity curves were scanned on both forward and backward moviments of the mirror. In this vibrating mirror setup, the resolution is 1 millidegree (m°).

In the experiments, a gold sensor disk containing a glass hemicylinder was mounted into a precleaned SPR cuvette. In order to obtain high inertless it was made of Teflon<sup>®</sup>. The solutions were injected into the cuvette using a syringe with a stainless steel needle (Fig. 1). In order to avoid contamination on gold surface between the polymerization experiments the following procedure was adopted. Initially, before polymerizing, the bare gold disk was exposed to a freshly prepared H2SO4/H2O2 solution (piranha solution) for about 5 min and intensely rinsed with water purified in a Millipore Milli-Q system until the SPR spectra for a cleaned gold disk presented good repeatability. The repeatability for six successives measurements was evaluated using a relative standard deviation (R.S.D. < 4%). In order to promote better accuracy of the measurements the temperature was kept constant (25 °C) using a RTE/7 model cooled water recirculating bath from Neslab (Thermo Electron Corporation). The refractive index of the bulk solution was measured with an Abbe-refratometer (ATTO Instruments Co., Hong Kong).



Fig. 1. Schematic diagram of surface plasmon resonance spectroscopy using the Kretschmann configuration. SPW represents the surface plasmon wave. The light source (laser) of the SPR system is composed of a laser diode with an emission wavelength of 670 nm. A scanning mirror with a frequency of 76 Hz was used to obtain an angle scan of 4000 m° in approximately 13 ms.  $\theta$  represents the angle of incident light,  $k_x$  and  $k_z$  are the components of the wavevector of the incident light. The prism material was BK7.

# 2.3. Electrochemical quartz crystal microbalance measurements

After film formation, electrodes were placed in a conventional one-compartment cell containing 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl aqueous solution. A platinum wire counter electrode and a Ag/AgCl reference electrode were used. Working electrodes were 5 MHz overtone polished At-cut quartz crystals of 1.37 cm<sup>2</sup> area (Maxtek Inc., CA, USA). Both sides of the quartz crystals were coated with thin gold films over a titanium adhesion layer, but only one of the faces (working electrode) was exposed to the electrolyte solution. A Maxtek Plating Monitor (PM-700 model, Maxtek, CA, USA), interfaced with a microcomputer was used in the EQCM measurements. It drives the quartz crystal at its resonance frequency, while serving to display and record the value of this frequency. Experiments were performed by fully immersing the crystal into the solutions. Potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic measurements were carried out with a PGSTAT 12 model potentiostat from Echo Chemie (Ultrecht, The Netherlands).

Before and after using, the quartz crystal was immersed into the freshly prepared Piranha solution ( $H_2SO_4:H_2O_2, 3:1$ ) for 5 min (*caution*: such solution should be handled with extreme care). The crystal was then washed thoroughly with copious amounts of purified water.

#### 2.4. Preparation of polypyrrole film

After mounting the sensor disk in the cell,  $100 \,\mu\text{L}$  of deoxygenated  $0.1 \,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$  aqueous potassium chloride

solution containing  $0.025 \text{ mol L}^{-1}$  pyrrole was added into the cell. The electropolymerization of pyrrole was performed potentiostatically, imposing a constant potential of 0.76 V(versus Ag/AgCl) during 60 s, potentiodynamically in the potential range of -0.1 and 0.76 V at a scan rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$  and, galvanostatically using a constant current of  $10 \,\mu\text{A}$  during 60 s.

#### 2.5. Data analysis

For the optical parameter determinations of the polymer film the Fresnel equations for a four-layer system (prism/gold film/polymer film/solution) were used since the use of the five-layer system (prism/adhesion layer/gold film/polymer film/solution) did not produce a significant change in the optical parameters obtained as seen for others [15,16]. This behavior can be attributed to the very low absorption of the titanium layer due to its thickness as compared with the gold film thickness [28]. In the Fresnel equation for p-polarized light the value of the reflectivity of the light ( $R(\theta)$ ) for a four-layer system can be written as [29]:

$$R(\theta) = |r_{1,4}(\theta)|^2 \tag{2a}$$

$$r_{i,4} = \frac{r_{i,i+1}(\theta) + r_{i+1,4}(\theta) \exp\left(2jd_{i+1}k_{z_i+1}(\theta)\right)}{1 + r_{i,i+1}(\theta)r_{i+1,4}(\theta) \exp\left(2jd_{i+1}k_{z_i+1}(\theta)\right)},$$
 (2b)

where  $i = 2, 1; j = \sqrt{-1}$ , and

$$r_{i,i+1}(\theta) = \frac{\varsigma_{i+1}(\theta) - \varsigma_i(\theta)}{\varsigma_{i+1}(\theta) + \varsigma_i(\theta)}, \quad i = 1, 2, 3$$

$$k_{zi}(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_i - \left[(\omega/c)\sqrt{\varepsilon_0} \sin(\theta)\right]^2}$$

$$\varsigma_i(\theta) = \frac{\varepsilon_i}{k_{zi}(\theta)}, \quad i = 1, 2, 3, 4$$

where  $k_{zi}$  is the wavevector component perpendicular to the interface in the medium *i* (*i*=1, 2, 3, 4),  $r_{i,i+1}$  represents the reflection ratio for the interface between the medium *i* and i+1,  $\varepsilon_i$  (*i*=1, 2, 3, 4) is the dielectric constant of the media,  $d_i$  (*i*=2, 3) represents the thickness of the gold and polymer films and  $\lambda$  the wavelength used during the measurements. On the other hand, the dielectric constant of the gold film at the wavelength used (670 nm) was determined by using the Fresnel equation in a three-layer system experiment carried out for this purpose in a prism/gold layer/aqueous solution system.



Fig. 2. Sensorgram obtained in the: (a) potentiodynamic (scan rate:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ); (c) potentiostatic (applied potential: 760 mV); and (d) galvanostatic (applied current:  $10 \,\mu\text{A}$ ) polymerization of  $0.025 \,\text{mol L}^{-1}$  pyrrole in  $0.1 \,\text{mol L}^{-1}$  aqueous KCl solution. (b) Potential ramp vs. time. The SPR angle data presented with 13% of uncertainty.

#### 3. Results and discussion

#### 3.1. Electropolymerization of pyrrole under potentiostatic, potentiodynamic and galvanostatic conditions

Fig. 2a–d show the optical and electrical measurements obtained during potentiodynamic (top), potentiostatic (middle) and galvanostatic (bottom) electropolymerization of  $0.025 \text{ mol } L^{-1}$  pyrrole in a  $0.1 \text{ mol } L^{-1}$  aqueous KCl solution. For the potentiodynamic polymerization mode (Fig. 2a) the surface plasmon resonance angle begins to increase at about 30 s after starting the potential scan, which corresponds



Fig. 3. Simultaneous observation of the current (solid line) and surface plasmon resonance angle (dashed line) during polymerization of 0.025 mol L<sup>-1</sup> pyrrole in a 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl solution using potential cycling between -100 and 760 mV at a scan rate of  $20 \, \text{mV s}^{-1}$  (first cycle). The SPR angle data presented with 13% of uncertainty.

to an applied potential of 500 mV versus Ag/AgCl, similar to Chung et al. [30]. As can be seen, the SPR angle increases and follows a discontinuous form in a different way for potentiostatic and galvanostatic polymerization. This behavior can be attributed to the effects of the doping and dedoping processes on the optical properties of the polymer film grown by the potentiodynamic mode, as discussed below. The SPR angle increases even on the reversal potential scan as long as the applied potential is sufficient to oxidize the pyrrole monomers (500 mV versus Ag/AgCl) in agreement with the results obtained with a quartz crystal microbalance [30]. The increase in the SPR angle is expected because the polypyrrole film has a higher dielectric constant than pyrrole monomer [31]. In order to show the effects of the doping and dedoping processes on the changes of the SPR angle, the first potential cycle of the SPR angle was plotted as a potential function (Fig. 3). The current and surface plasmon resonance angle were recorded during the first potential cycling between -100 and +760 mV at potentiodynamic electropolymerization. As in Fig. 2a, the SPR angle begins to increase when the electrode potential reaches 500 mV. For the cathodic scan of the first cycle, the surface plasmon resonance angle (Fig. 3) continues to increase up to 500 mV, then shows a slight decrease to  $0 \,\mathrm{mV}$  and then subsequently increases again up to  $-100 \,\mathrm{mV}$ . At this region the PPy films undergoes reduction which promotes a slight decrease in the SPR angle, since the dielectric constant decreases or due to a change in the film thickness.

The reflectivity curves (reflectivity versus  $\theta_{SPR}$ ) were also recorded at the cathodic and anodic limits of each potential scan, respectively (Fig. 4a), during the pyrrole polymerization, looking for information about the changes in the optical conductivity of the film. The minimum of the reflectivity curves show a shift toward higher angles increasing the cycles, as well as a change in their shape (both the ressonance depth and width). The change in the shape of the reflectivity curve is mainly determined by the variation in the measurement of light absorption in the media, i.e. the change in the imaginary part of the complex dielectric constant ( $\varepsilon_{imaginary}$ ) [15,16]. In addition, the value of  $\varepsilon_{imaginary}$  is related to film



Fig. 4. (a) Reflectivity vs. surface plasmon resonance angle curves recorded for different potential scans at anodic and cathodic limits in a  $0.1 \text{ mol } \text{L}^{-1}$ aqueous solution containing  $0.025 \text{ mol } \text{L}^{-1}$  pyrrole. The solid line corresponds to the bare gold film. (b) Reflectivity curves obtained during the potentiostatic and (c) galvanostatic polymerization mode at indicated times.

conductivity. At optical frequencies, a conducting material is characterized by a complex dielectric function.

For a light of wavelength  $\lambda$ , incident on a material with conductivity  $\sigma$ , the dielectric constant can be expressed as:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{real}}(\lambda) + i\left(\frac{2\sigma\lambda}{c}\right) \tag{3}$$

where *c* is the speed of light. The imaginary part of the dielectric constant is  $\varepsilon_{\text{imaginary}} = 2\sigma\lambda/c$ . Eq. (3) shows that the variation of the polypyrrole film conductivity can cause a change in the imaginary part of the dielectric constant. This effect can be observed in Fig. 4a. The differences between the reflectivity curves obtained at cathodic and anodic limits increase with the successive cycles. This behavior corroborates that changes in the conducting state of the polypyrrole film due to its doping and dedoping processes are pronounced with thicker polymer films, in similar way to those observed by Baba et al. [26].

The reflectivity curves obtained during the potentiostatic and galvanostatic measurements are also considered in order to compare these polymerization methods with the potentiodynamic one (Fig. 4b and c). As can be seen, the reflectivity curves show changes in their shapes during the polymerization processes, indicating that these growth processes are also efficient in producing polymer films with high conductivity. In addition, for both galvanostatic and potentiostatic methods of the pyrrole polymerization the resonance angle shifted toward higher values which can be related with the polymer growth, since during the application of the current or potential to the system the polymer growth and change the optical properties at the electrode-solution interface. Therefore, these curves shows that both potentiostatic and galvanostatic methods are efficient as the potentiodynamic. In order to obtain more detailed information about the films formed, their optical properties were monitored by SPR measurements during potential scan experiments.

#### 3.2. Doping/dedoping properties of ultrathin polypyrrole films deposited under potentiostatic, potentiodinamic and galvanostatic conditions

After polymerizing Py, the stability and reversibility of the polypyrrole films were verified by successive potential cycling in monomer free electrolyte solutions containing  $0.1 \text{ mol } L^{-1} \text{ KCl}$  (Figs. 5 and 6). Fig. 5 shows the changes in the surface plasmon resonance angle as a function of time for films polymerized by potentiodynamic (b), potentiostatic (c) and galvanostatic (d) conditions. This figure shows that significant changes in the SPR angle position are included during the cyclic voltammetry measurements. The bottom panel in Fig. 5a shows the potential ramp versus time applied during the surface plasmon resonance experiments and the top panel shows the current versus time. As can be seen, the changes in the SPR angle position as a function of time imply that the changes of the dielectric constant (including its real and imaginary part) of the polypyrrole film at each



Fig. 5. Observation of surface plasmon resonance angle under reversible anodic and cathodic cycling: (a) potential ramp vs. time; (b-d) surface plasmon resonance angle change for ultrathin films obtained by potentiodynamic, potentiostatic and gavalnostatic polymerization mode, respectively; and (e) current vs. time. The SPR angle data presented with 13% of uncertainty.

potential cycling are identical and reversible for films polymerized by potential cycling (potentiodynamic). On the other hand, the SPR angle position changes were not identical in potential cycling for polypyrrole films polymerized by potentiostatic or galvanostatic conditions when compared with the potentiodynamic method. The peak "1" gradually decreases, almost disappearing after the fifth potential cycle for potentiostatic and galvanostatic polymerization methods which can be attributed to the poor ability for the ions exchange of these films when compared with those polymerized by using potentiodynamic mode which can be attributed to the better quality of these films [32,33]. In addition, the SPR angle increase with the number of cyclic scans was more accentuated for polymer films polymerized by potentiostatic and galvanostatic methods than those obtained potentiodynamically. This behavior can be associated with the well-known "break in"



Fig. 6. SPR angle voltammograms for ultrathin films obtained by (a) potentiodynamic; (b) potentiostatic; and (c) gavalnostatic during potential cycling between -900 and  $300 \,\mathrm{mV}$  in 0.1 mol L<sup>-1</sup> KC1 solution at  $20 \,\mathrm{mV} \,\mathrm{s}^{-1}$ . The SPR angle data presented with 13% of uncertainty.

effect in conducting polymer films [34]. According to this effect, a substantial number of ions and solvent molecules enter into the film and it remains in a swollen state, i.e. it contains solvent molecules and ions even in the reduced form [35]. Therefore, swelling the film an increase in the polymer film thickness should be observed, as well as the remained ions in the film can alter the optical properties of the polymer films and, consequently, shift the SPR angle position.

Fig. 6 shows the SPR angle curve and cyclic voltammograms referring to the first and fifth potential cycles. As can be seen in Fig. 6a–c, the SPR angle position decreases between -900 and -100 mV and increases from -100 up to 300 mV for the anodic scan of the first cycle. In the cathodic scan of the same cycle, the SPR angle position decreases until -200 mV and then increases up to -900 mV. Fig. 6a–c shows that the changes in the optical properties are more reversible for films polymerized by the potentiodynamic mode than for films prepared by the potentiostatic or galvanostatic.



Fig. 7. SPR angular scan curves for bare gold electrode at cathodic (–900 mV) (curve 1) and anodic (+300 mV) (curve 2) limits and polypyrrole film modified electrode obtained at cathodic (–900 mV) (curve 4) and anodic (+300 mV) (curve 3) limits in 0.1 mol $L^{-1}$  KCl solution.

Another point to be considered is the possible influence of the change in the electron density due to the potential scan on the SPR angle position, as shown in Eq. (1). Electrochemical studies can produce high electric fields and large surface charges at metal surfaces due to an applied potential [36]. In this sense, one important question to be considered is the extention of the electronic properties of the electrode that are changed by the applied potential. To exclude the possible influence of the change in the electron density of the electrode during the potential scan on the SPR angle position, SPR scan curves for a bare gold electrode in  $0.1 \text{ mol } L^{-1}$  KCl solution at cathodic and anodic limits were carried out (Fig. 7). No faradaic reactions are verified in the potential range used in this electrolyte solution and only a slight drift of the resonance angle was observed similar to Xia et al. [37] attributed to the double-layer effects. Therefore, the shift in the resonance angle should be readily associated with the changes in dielectric constant (real and imaginary parts) and the increase of the polypyrrole film thickness. In this way, the optical properties of oxidized and reduced polypyrrole films were obtained by nonlinear least-squares fitting using the Fresnel equations (Eqs. (2a) and (2b)) for a four-layer system. However, it was necessary to know the complex dielectric constants of the gold film ( $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2real} + \varepsilon_{2imaginary}$ ) at 670 nm to use the four-layer system. The value of -12.57 + 1.09iwas determined by fitting the reflectivity curves with the Fresnel equation obtained for three-layer system experiment (prism/gold layer/water) [29]. The value obtained for the optical constants of the gold layer is in agreement with published values of the real component of the dielectric constant for gold films, which varies from -10 up to -13.29 and the imaginary component from 0.2 up to 2.4259 [38,39]. After forming the PPy film the experimental SPR reflectivity curves were fitted to extract the optical constants for the polypyrrole film modified gold electrode by setting the above gold parameters constants obtained. In this sense, the film thickness was determined independently by using two different approaches, one based on the mass of polymer deposited on the surface and the other based on the charge used in the pyrrole electropolymerization [16,40]. Thus, the average thickness of the polypyrrole film obtained was  $31 \pm 2$  nm. Considering this obtained thickness, the dielectric constants were founded to be 2.37 + 0.06i and 1.7 + 1.32i for reduced and oxidized forms of polypyrrole film, respectively. As is well known, the values of the real and imaginary parts of the dielectric constant for polypyrrole films depends on several parameters including: film thickness, polymerization mode, doping level and conducting state [31]. On the other hand, all these parameters can be modulated by applying potential to the polymer film [31,37]. Thus, the published values of the dielectric constants for polypyrrole films vary by several orders of magnitude [31,36]. In this sense, the optical parameters obtained for reduced and oxidized polypyrrole films were compared with optical properties of films produced under similar parameters. Optical constant values of N=2.4+0.12i and N=1.9+1.38i for the reduced and oxidized polypyrrole film have been obtained by ellipsometry under the same experimental conditions [41,42].

As can be seen, the potential switch between the reduced and oxidized states of the polypyrrole films resulted in a change of both the real and imaginary parts of the complex dielectric constant of the polymer film. Thus, as presented in of Fig. 7, it can be seen that real part of the dielectric constant shows a slight decrease from 2.37 up to 1.7 at the wavelength used and the imaginary part of the dielectric constant increased.

The decrease of the value of " $\varepsilon_{real}$ " due to the potential change could be attributed to the consequence of the increasing " $\varepsilon_{imaginary}$ " value, as expected by the Kramers–Kronig relation [43,44]. However, the value of " $\varepsilon_{imaginary}$ " is small and presents a small change to be considered effective for changes of " $\varepsilon_{real}$ " at the wavelength used and, thus, it has been attributed to the increase of the degree of hydration of the polymer with film oxidation [45,46].

The changes in the imaginary part of the dielectric constant with the applied potential can be associated with changes of the electronic energy states of the polypyrrole in accordance to the polaron/bipolaron (P/B) model [47]. According to the P/B model, the oxidation of polypyrrole [47] involves the formation of electronic states in the polymer bandgap with the energies depending on the electrode potential and electrolyte composition. As a result, the polymers under higher electrodes potential can exhibit an increasing conductivity and, therefore, high values of " $\varepsilon_{imaginary}$ " which result in a decrease in the real part of the complex dielectric constant. As a result, the real and imaginary parts of the dielectric constant present opposite behavior and, consequently, the real part should decrease the SPR angle position and the imaginary should increase it. However, the changes in the imaginary part of the complex dielectric constant do not shift the position of the SPR angle and the shift of the SPR angle is essentially determined by the real part of the dielectric constant [48].

Several approaches have been used to explain the changes in the electronic states of the polymer films. Among them, the existences of the faradaic processes in these polymer films have acquired an increasing interest as indicated by numerous techniques, including quartz crystal microbalance [8]. For this study of charge compensation processes in the polypyrrole films by the ion uptake/release capability the electrochemical quartz crystal microbalance combined with cyclic voltammetry was used. In this sense, the freshly deposited polypyrrole films on an EQCM electrode were immersed in monomer-free  $0.1 \text{ mol } L^{-1}$  aqueous KCl solution and their mass change were recorded by potential sweep for the range from -900 up to 300 mV, in similar way to the ESPR measurements. The mass change control was performed using the changes in the resonant frequency of the EQCM according to the Sauerbray equation [8]. These film formed were very thin and their behavior can be considered rigid and one can assume that there are no viscoelastic changes during the faradaic processes [46].

The simultaneously recorded mass and current responses are shown in Fig. 8. As can be seen, the polypyrrole/chloride film presented cation ( $K^+$ ) and anion ( $Cl^-$ ) transport in a similar way to that reported by Syritsky et al. [49] due to insertion/expulsion of ions. There are clearly distinguishable negative and positive mass shifts both in cathodic and anodic mass–potential curves. In order to obtain more detailed information about ion flux in these films a correlation between the mass change and charge passed was performed. Therefore, for a scan in the anodic direction the polypyrrole film lost mass up to -100 mV and then acquired it so that the anodic limit was found (Fig. 8). In KCl solutions the mass flux processes have been attributed to K<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ion expulsion/capture by film [49]. In order to obtain more detailed information about the ion flux in these films a correlation



Fig. 8. Mass change (dashed line) and cyclic voltammogram (solid line) vs. potential for the polypyrrole films in 0.1 mol  $L^{-1}$  aqueous KCl solution. The scan rate was 20 mV s<sup>-1</sup>.

between the mass change and the corresponding charge passed was done. First, the doping level by Cl<sup>-</sup> of the potentiostatically deposited pyrrole films was found to be 30%, comparing the theoretical and experimental values of  $\Delta m/\Delta q$  (mass–charge ratio). Finally, the values of the molar mass associated with the doping/dedoping processes were obtained by using the following expression derived from Faraday's law:

$$M_{\rm APP} = -zF\left(\frac{\Delta m}{\Delta q}\right) \tag{4}$$

where  $M_{\text{APP}}$  is the apparent molar mass of the anionic species, z the electric charge of the charge compensating species and F represent the Faraday's constant.

The apparent molar mass for the species that take part in these processes were "98 g mol-1" and "48 g mol-1" at the cathodic and anodic regions, respectively. The values found for apparent molar mass were higher than those which exist in the case of pure K<sup>+</sup> (39.1 g mol<sup>-1</sup>) and Cl<sup>-</sup> (35.5 g mol<sup>-1</sup>) mass transportation. The explanation for this discrepancy is that the ion taking part in these processes possesses a hydration shell [46] and both ion and solvent are transported during the oxidation and reduction of the film. As can be seen, the change of the crystal frequency presents a similarity with the evolution of the surface plasmon resonance angle as a potential function in the investigated potential range. As well, both techniques indicated the increase of the hydration degree of the polymer film during the anodic scan. Another point to be considered from SPR angle and mass voltammograms is that the hysteresis from the mass voltammogram is more significant than that obtained for the SPR angle voltammogram. Thus, the minima in the mass change for the anodic and cathodic scan, respectively, were founded later when compared with the SPR angle change. For example, in the anodic scan the minima for mass and SPR angle were +100 mV versus Ag/AgCl and -100 mV versus Ag/AgCl, respectively. This discrepancy can be attributed to the effects of the effective diffusion coefficient of charge transport in the film (ions) during the potential sweep and, therefore, it is probable that the polypyrrole film presents a structural change due to charge repulsion during polymer oxidation and then presents the doping processes. Thus, the doping and dedoping processes of the polypyrrole films can be characterized by this ESPR technique using angular interrogation with high sensitivity.

#### 4. Conclusion

Using the surface plasmon resonance technique it was possible to monitor the electropolymerization and doping/dedoping processes of thin polypyrrole films on flat gold surfaces. The changes in the electrochemical and optical properties of the thin polypyrrole films upon potential sweeps produces a significant change in the surface plasmon angle position due to changes in the real and imaginary parts of the complex dielectric constant during

doping/dedoping processes. However, it should be emphasized that the changes in the SPR angle position are related to the doping/dedoping processes indirectly and directly with the changes of the optical properties of the polymer films (changes in the complex dielectric constant). Thus, we have demonstrated the ability of ESPR to obtain information about the doping/dedoping processes of polypyrrole films.

#### Acknowledgements

The authors are grateful for financial support from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). F.S.D. and R.C.S.L. are indebted to FAPESP and CAPES, respectively, for fellowships.

#### References

- A.G. MacDiarmid, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Mu, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 121 (1985) 187.
- [2] S.L. Mu, H.G. Xue, B.D. Qian, J. Electroanal. Chem. 304 (1991) 7.
   [3] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, J. Electroanal. Chem. 161
- (1984) 419. [4] H.L. Wang, A.G. MacDiarmid, Y.Z. Wang, D.D. Gebler, A.J.
- Epstein, Synth. Met. 78 (1996) 33. [5] B. Massoumi, A. Entezami, Eur. Polym. J. 37 (2001) 1015.
- [5] B. Massoumi, A. Entezami, Eur. Polym. J. 37 (2001) 1015
   [6] V. Saxena, B.D. Malhotra, Curr. Appl. Phys. 3 (2003) 293.
- [6] V. Saxena, B.D. Manoura, Curi. Appl. Phys. 5 (2005) 295.
   [7] L.X. Wang, X.G. Li, Y.L. Yang, React. Funct. Polym. 47 (2001)
- 125.
- [8] C. Zhao, Z. Jiang, Appl. Surf. Sci. 229 (2004) 372.
- [9] S. Lamprakopoulos, D. Yfantis, A. Yfantis, D. Schmeisser, J. Anastassopoulou, J. Theophanides, Synth. Met. 84 (1997) 105.
- [10] B.H. Kim, S.H. Hong, J. Joo, I.W. Park, A.J. Epstein, J.W. Kim, H.J. Choi, J. Appl. Phys. 95 (2204) 2697.
- [11] R.J. Nichols, D. Schroers, H. Meyer, Electrochim. Acta 40 (1995) 1479.
- [12] A. Baba, J. Lubben, K. Tamada, W. Knoll, Langmuir 19 (2003) 9058.
- [13] L.E. Bailey, D. Kambhampati, K.K. Kanazawa, W. Knoll, C.W. Frank, Langmuir 18 (2002) 479.
- [14] A. Bund, A. Baba, S. Berg, D. Johansmann, J. Lubben, Z. Wang, W. Knoll, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 6743.

- [15] X. Kang, Y. Jin, G. Cheng, S. Dong, Langmuir 18 (2002) 10305.
- [16] X. Kang, Y. Jin, G. Cheng, S. Dong, Langmuir 18 (2002) 1713.
- [17] J.E. Garland, K.A. Assiongbon, C.M. Pettit, D. Roy, Anal. Chim. Acta 475 (2003) 47.
- [18] S. Wang, S. Boussaad, N.J. Tao, Anal. Chem. 72 (2000) 4003.
- [19] A. Baba, S. Tian, F. Stefani, C. Xia, Z. Wang, R.C. Advincula, D. Johannsmann, W. Knoll, J. Electroanal. Chem. 562 (2004) 95.
- [20] D.D. Schlereth, J. Electroanal. Chem. 464 (1999) 198.
- [21] J. Oslonovitch, Y.-J. Li, C. Donner, K. Krischer, J. Electroanal. Chem. 541 (2003) 163.
- [22] T.T. Ehler, J.W. Walker, J. Jurchen, Y. Shen, K. Morris, B.P. Sullivan, L.J. Noe, J. Electroanal. Chem. 480 (2000) 94.
- [23] X. Yao, J. Wang, F. Zhou, J. Wang, N. Tao, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 7206.
- [24] C. Li, T. Imae, Macromolecules 37 (2004) 2411.
- [25] S.J. Tian, J.Y. Liu, T. Zhu, W. Knoll, Chem. Mater. 16 (2004) 4103.
   [26] A. Baba, R.C. Advincula, W. Knoll, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 1581.
- [27] E. Kretschmann, Z. Phys. 241 (1971) 159.
- [28] S. Ekgasit, C. Thammacharoen, W. Knoll, Anal. Chem. 76 (2004) 561.
- [29] F.S. Damos, R.C.S. Luz, L.T. Kubota, Langmuir 21 (2005) 602.
- [30] S.-M. Chung, W.-K. Paik, I.-H. Yeo, Synth. Met. 84 (1997) 155.
- [31] C. Lee, J. Kwak, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 3720
- [32] S.K. Mondal, K.R. Prasad, N. Munichandraiah, Synth. Met. 148 (2005) 275.
- [33] Y.T. Kim, H. Yang, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 71.
- [34] N. Oyama, T. Ohsaka, Prog. Polym. Sci. 20 (1995) 761.
   [35] G. Inzelt, J. Bacskai, Electrochim. Acta 37 (1992) 647.
- [36] R. Kotz, D.M. Kolb, J.K. Sass, Surf. Sci. 69 (1992) 047.
- [37] C. Xia, R.C. Advincula, A. Baba, W. Knoll, Langmuir 18 (2002) 3555.
- [38] K.A. Peterlinz, R. Georgiadis, Langmuir 12 (1996) 4731.
- [39] P.B. Johnson, R.W. Christy, Phys. Rev. B 6 (1972) 4370.
- [40] Y. Li, Electrochim. Acta 42 (1997) 203.
- [41] M.T. Giacomini, L.M.M. de Solza, E.A. Ticianelli, Surf. Sci. 409
- (1998) 465.
- [42] D.R. Kim, W. Cha, W.-K. Paik, Synth. Met. 84 (1997) 759.
- [43] C. Kittle, Solid State Physics, John Wiley & Sons, New York, 1996, p. 390.
- [44] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 1977, p. 269.
- [45] E.L. Kupila, J. Lukkari, J. Kankare, Synth. Met. 74 (1995) 207.
- [46] R. Torresi, S. Torresi, T. Matencio, M.A. De Paoli, Synth. Met. 72 (1995) 283.
- [47] Y. Li, R.J. Qian, Electroanal. Chem. 362 (1993) 267.
- [48] H. Varela, M. Malta, R.M. Torresi, J. Power Sources 92 (2001) 50.
- [49] V. Syritski, A. Opik, O. Forsen, Electrochim. Acta 48 (2003) 1409.

## V. 5. Artigo 2 anexo do *Capítulo V*





Journal of Electroanalytical Chemistry

Journal of Electroanalytical Chemistry 589 (2006) 70-81

\_\_\_\_\_

www.elsevier.com/locate/ielechem

## Investigations of nanometric films of doped polyaniline by using electrochemical surface plasmon resonance and electrochemical quartz crystal microbalance

Flavio Santos Damos<sup>a</sup>, Rita de Cássia Silva Luz<sup>a</sup>, Auro Atsushi Tanaka<sup>b</sup>, Lauro Tatsuo Kubota<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Institute of Chemistry, UNICAMP, P.O. Box 6154, 13084-971, Campinas, SP, Brazil
<sup>b</sup> Department of Chemistry, UFMA, Avenida dos Portugueses sln, 65085-040, São Luís, MA, Brazil

Received 22 June 2005; received in revised form 31 August 2005; accepted 12 January 2006 Available online 28 February 2006

#### Abstract

In the present work, the ionic transport in copper tetrasulfonated phthalocyanine doped polyaniline (PANI/CuTsPc) film and its effects on the optical properties of the polymer is presented. The studies were performed in situ and in real time by using electrochemical surface plasmon resonance (ESPR) and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The electropolymerization was performed by potentiodynamic method and the EQCM experiments showed that the PANI/CuTsPc films behave rigidly validating the use of the Sauerbray equation. Both protonic and anionic participation in the charge compensation process were calculated and showed that the presence of the CuTsPc in the PANI film suppress the anionic transportation. Finally, the ESPR experiments showed that changes in the optical properties of the PANI/CuTsPc film were more expressive in the same potential range where the protonic transport was dominant.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Aniline; Copper tetrasulfonated phthalocyanine; Electrochemical surface plasmon resonance; Electrochemical quartz crystal microbalance

#### 1. Introduction

The electrochemical, optical and structural investigations of conducting polymers (CPs) upon doping/dedoping processes present a high interest to a broad field of applications, including controlled drug release systems [1], battery electrodes [2], sensors [3], electrochromic displays [4], lightemitting devices [5], etc. Among these conducting polymers, polyaniline has acquired a special attention due to their high conductivity and its easy preparation from aqueous solution [6].

Nowadays, the interest on development of polymers films with improved properties have attracted great attention on composite materials based on conducting polymers doped with calixarenes, crown ethers, cyclodextrin, polyoxometalates, ion exchanger function like alkyl ammonium, carboxylate or sulfonate, phthalocyanines and others. Among them, the metal tetrasulfonated phthalocyanines doped conducting polymers have attracted much attention in many field of applications including electrocatalytic systems, potentiometric devices and amperometric systems [7,8]. In addition, the anionic nature of these metal tetrasulfonated phthalocyanines can be efficiently used as a counter-anion to neutralize the polymer backbone such as these films become useful for applications in battery cathodes, as it appears to be preferentially controlled by the transport of cations [9].

As a result, some in situ techniques, such as the optical beam deflection (OBD) [10], scanning tunneling microscopy (STM) [11], Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) [12], electron spin resonance (ESR) [13], quartz

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +55 19 3788 3127; fax: +55 19 3788 3023. *E-mail address:* kubota@iqm.unicamp.br (L.T. Kubota).

<sup>0022-0728/</sup>S - see front matter @ 2006 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.jelechem.2006.01.012

crystal microbalance (QCM) [14], and more recently surface plasmon resonance (SPR) [15] have been used in combination with electrochemistry for in situ investigation of the polymer formation, surface structure change, and charge compensation process upon doping/dedoping. Among them, SPR has been shown to be a technique with high sensitivity in charactering ultrathin films at nanometer thickness scale [16]. SPR is a surface characterization technique that takes advantage due to the enhanced evanescent field at the surface of a thin noble metal film for probing thin dielectric film deposited on its surface. Near the resonance angle, an extremely strong evanescent field (EF) is generated at the metal/dielectric interface by the surface plasmon wave (SPW). On the other hand, the properties of EF are governed by the experimental parameters such as dielectric constant of prisms, metal film and dielectric medium, and the thickness of the metal film. Thus, changes of the dielectric constants and/or thickness of the dielectric medium at the vicinity of the metal surface shift the resonance position of the SPR angle ( $\theta_{SPR}$ ) [17].

The SPR technique has been applied in the investigation of electrochemical processes at surfaces since this technique presents high sensitivity for in situ and real time characterization of the solid/liquid interface. As the electrochemical reactions are inherent surface processes, the SPR technique has been employed in the studies of adsorption on an electrode surface [18], electrochemical films deposition [19], charge transfer reactions [20], electrochemical induced molecules orientation [21], etc.

Thus, considering the ESPR application in a system composed by three-boundary, i.e., a metal (thickness  $d_2$ , dielectric constant  $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2r} + i\varepsilon_{2i}$ ), which is coated with a thin layer on one surface  $(d_3, \varepsilon_3 = \varepsilon_{3r} + i\varepsilon_{3i})$  and embedded into two lossless halfspaces characterized by the dielectric constants  $\varepsilon_1$  (prism) and  $\varepsilon_4$  (solution), the modulation in the electrode potential ( $\Delta E$ ) induces changes in the real and imaginary parts of the dielectric constant ( $\Delta \varepsilon_{3r}$ , and  $\Delta \varepsilon_{3i}$ ), average thickness of the adsorbed layer ( $\Delta d_3$ ) and surface charge density ( $\Delta \sigma$ ) as follow [22]:

$$\begin{aligned} (\Delta \theta_{\rm SPR} / \Delta E) &\approx c_1 (\Delta \varepsilon_{3\rm r} / \Delta E) + c_2 (\Delta \varepsilon_{3\rm i} / \Delta E) \\ &+ c_3 (\Delta d / \Delta E) + c_4 (\Delta \sigma / \Delta E) \end{aligned} \tag{1}$$

where  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  and  $c_4$  are constants.

The first and second terms in the above equation describes changes in the electronic states of the adsorbed molecules upon electrode potential changing. The third term describes the change of the average thickness of the adsorbed layer and the fourth is associated with the effects of the electron density on the surface plasmon resonance angle.

As a result, the combined use of the SPR technique with electrochemical approaches have been applied in a variety of studies, including investigations of changes in the electronic states of the molecules adsorbed on electrode surfaces [22], monitoring the first and second terms at the right hand of Eq. (1), changes in film thickness [23] upon modulation of the electrode potential monitoring the third term, and changes in the surface charge [24] monitoring the fourth term.

In this paper, some these abilities of the ESPR technique are used in order to investigate the influence of the incorporation of copper tetrasulfonated phthalocyanine upon the redox process in polyaniline electropolymerized films as well as its effects on the optical properties of these thin films. In this sense, the quartz crystal microbalance (QCM) was employed to promote a better correlation between the changes of the optical properties of these films and the doping/dedoping processes.

#### 2. Experimental

#### 2.1. Reagents and materials

All used chemicals were analytical grade. Aniline (98%) from Aldrich (Milwaukee, USA) was distilled prior to use. The aniline aqueous solution was stored in a dark flask at low temperature. Sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) from Synth (São Paulo, Brazil), hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) acquired from Merck (Darmstadt, Germany) and copper tetrasulfonated phthalocyanine tetrasodium salt (CuTsPc) from Aldrich (Milwaukee, USA) were used as received. All solutions were prepared with water purified in a Milli Q system and the actual pH of the solutions was determined with a Corning pH/ion analyser 350 model.

A gold sensor disk composed of a gold sensing surface (thickness of 50 nm) deposited onto a glass microscope slide using a titanium adhesion layer (thickness of 1.5 nm) was acquired from Xantec Bioanalytics (Muenster, Germany). The sensor disk was optically attached to the prism using an index-matching fluid  $n_d(25^{\circ}C) = 1.518$ , Cargille Laboratories (Cedar Grove, NJ, USA). The quartz crystals, AT-cut with a fundamental frequency of 5 MHz sandwiched between gold electrodes, were acquired from Maxtek, Inc., CA, USA.

## 2.2. Electrochemical surface plasmon resonance measurements

An ESPRIT instrument (Echo Chemie B.V., Ultrech, The Netherlands) was used to perform the optical measurements of the SPR angle and cyclic voltammetry was carried out with a potentiostat ( $\mu$ AUTOLAB) from Echo Chemie (Utrecht, Netherlands). The ESPRIT instrument is based on the Kretschmann configuration [25] with a scanning-angle setup. In this system, the intensity of reflected light is minimum in the resonance angle. This angle can be measured over a range of 4° in this equipment by using a photodiode detector. The incidence angle was varied by using a vibrating mirror (rotating over a angle of 5° at 77 Hz in 13 ms), which directs p-polarized laser light onto a 1 mm × 2 mm spot of the sensor disk via the hemicylindrical prism of BK7 glass. In each cycle, the reflective curves were scanned on both forward and

backward movements of the mirror. In this vibrating mirror set-up, the resolution was  $1 \text{ m}^\circ$ . The light source (LASER) of the system is composed of the laser diode with emission wavelength of 670 nm. In the experiments, a gold sensor disk containing a hemicylinder was mounted into a precleaned SPR cuvette. In order to obtain high inertless, it was made of Teflon<sup>®</sup>. The solutions were injected into the cuvette using a syringe with a stainless steel needle (Fig. 1). In order to avoid contamination on gold surface between the polymerization experiments was adopted the procedure previously reported [16]. The determination of the optical parameters of the polymer film was done by using the fresnel equation for a fourlayer system as recently described [16].

# 2.3. Electrochemical quartz crystal microbalance measurements

After film formation, the electrodes were placed in a conventional one-compartment cell containing 0.1 mol  $L^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution. A platinum wire was used as counter electrode and all potential are referred to Ag|AgCl reference electrode. Working electrodes were 5 MHz over-

tone polished at-cut quartz crystals of 1.37 cm<sup>2</sup> area (Maxtek, Inc., CA, USA). Both sides of the quartz crystals were coated with thin gold films over a titanium adhesion layer, but only one of the faces (working electrode) was exposed to the electrolyte solution. A Maxtek Plating Monitor (Model PM-710, Maxtek, USA), interfaced with a personal computed was used in the EQCM measurements. It drives the quartz crystal at its resonance frequency while serving to display and record the value of the frequency. Experiments were performed by fully immersing the crystal into the solution. Potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic measurements were carried out with a potentiostat (PGSTAT 12) from Echo Chemie.

Before and after using, the quartz wafer was immersed into the freshly prepared Piranha solution  $(H_2SO_4:H_2O_2,$ 3:1) for 5 min. The crystal was then washed thoroughly with copious amounts of water purified in a Milli-Q Millipore system.

#### 2.4. Preparation of PANI/CuTsPc and PANI films

After mounting the sensor disk in the cell,  $100 \,\mu\text{L}$  of deoxygenated 0.1 mol L<sup>-1</sup> aqueous sulfuric acid solution



Fig. 1. Schematic diagram of the surface plasmon resonance spectroscopy using the Kretschmann configuration. The light source (LASER) of the SPR system is composed of the laser diode with the emission wavelength of 670 nm. A scanning mirror with a frequency of 76 Hz was used to obtain an angle scan of 4000 millidegrees (m<sup>o</sup>) in approximately 13 ms. A photodiode was used as a detector.  $\theta$  represents the angle of incident light,  $k_x$  and  $k_z$  are the components of the wavevector of the incident light. The prism material was BK7.
73

containing 0.0125 mol  $L^{-1}$  aniline was added to the cell or this solution containing plus 1 mmol  $L^{-1}$  of CuTsPc for construction of PANI and PANI/CuTsPc, respectively. The electrochemical synthesis of polyaniline and doped polyaniline were performed potentiodynamically in the potential range of -0.1 and 0.9 V at a scan rate of 20 mV/s.

#### 3. Results and discussion

#### 3.1. Electropolymerization of PANI/CuTsPc

Fig. 2a–c shows the SPR angle (top), current density (middle), and the reflectivity curves (bottom) recorded during the potentiodynamic growth of the PANI/CuTsPc film on the gold surface. The electropolymerization was carried out by potential cycling between -0.1 and 0.9 V vs. Ag|AgCl at 0.02 V s<sup>-1</sup> and the electrolytic solution consisting of 0.0125 mol L<sup>-1</sup> aniline and 0.001 mol L<sup>-1</sup> CuTsPc in 0.1 mol L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As can be observed, the SPR angle position shifted toward more positive values during the voltammetric experiments. The cyclic voltammograms (CVs) obtained during the electropolymerization are shown in Fig. 2b up to tenth cycle. The first and the last cyclic voltammograms for the electropolymerization showed distinct behavior due to the effects of the polymer growth as well as the doping/dedoping processes, as posteriorly discussed.

The reflectivity curves taken at the anodic limit of each cycle of potential scan showed a typical broadening for effects of doping processes [26,27]. Here, a point which should be emphasized is the possible interfering effect of the applied potential on the profile of the SPR reflectivity curves due to the changes of the electron density at the gold surface. In order to exclude this effects, the reflectivity curves were taken at cathodic (-100 mV) and anodic limit potential (+900 mV) for bare gold electrode in supporting electrolyte solution and showed to be similar in terms of depth of the minimum resonance, half-width and SPR angle position. In addition, the changes of the reflectivity curves for the bare electrode were much smaller than the changes of the reflectivity curves taken for PANI/CuTsPc modified gold surface. Therefore, the effects of the applied potential on the charge electron density at the gold surface were considered to be insignificant when compared to those observed for conducting polymer film, such as considered by Kang et al. [15,26].

As is well known, the change in the shape of the SPR curve is mainly determined by the variation in the imaginary part of the dielectric constant of the film, i.e., their extinction coefficient (k), which is a measurement of the light absorption in a medium or due to the surface roughness effects [28]. The light scattering at the polymer/electrolyte interface due to the presence of surface inhomogenities (such as roughness) is well known to promote shift of the SPR angle position as well as increase the half-width of the reflectivity curves. However, the effects of the roughness on the shift of the SPR angle and changes in the profile



Fig. 2. (a) The increase in SPR angle simultaneously recorded to the CVs during the polymer growth. (b) Cyclic voltammograms (CVs) recorded during potentiodynamic growth of the PAN/CuTsPc film in a solution containing  $0.0125 \text{ mol } L^{-1}$  of aniline,  $0.010 \text{ mol } L^{-1}$  of CuTsPc and 0.1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a scan rate of 0.02 V s<sup>-1</sup>. (c) Reflectivity curves measured at the cathodic limits after each potential cycle. Note that the showed least (at the right hand) reflectivity curve was updated at the anodic scan. The SPR angle data have 5% of uncertainty.

of the reflectivity curves were not significant, since a single model for non-rough surface fitted well the experimental curves [29,30]. Thus, the shift of the surface plasmon resonance angle ( $\theta_{SPR}$ ) toward higher angle with increasing

cycle number cannot be attributed to the surface roughness effects, which have also been verified by other researchers [16,26].

In order to obtain more information about the relation of the SPR shift and the polymer growth, a series of reflectivity curves were recorded at the cathodic limit after each voltammetric sweep and only one reflectivity curve was taken at the anodic limit for the tenth scan. As can be seen, when it was taken at the cathodic limit, did not present changes in its shape (resonance depth and width). On the other hand, as can be verified in Fig. 2c, the last reflectivity curve (obtained at the anodic potential) shows a very distinct change in its shape relative to the reflectivity curves taken at cathodic limit. This change in the  $\varepsilon_{3i}$  value can be explained by its relation with the film conductivity, since in optical frequencies a conducting material can be characterized by a complex dielectric constant. As is known, for incident light with a wavelength  $(\lambda)$  impinging on a conducting polymer film with conductivity  $(\delta_{3r})$ , the complex dielectric constant can be expressed as [31,32]

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_{3r} + (2\lambda\delta_{3r}/c)\mathbf{i} \tag{2}$$

where *c* represents the speed of light and  $2\lambda \delta_{\rm 3r}/c$  is the imaginary part of the dielectric constant. As can be seen, from this equation, the variation of the conductivity of the polymer film can cause a change in the imaginary part of the dielectric constant. Thus, the increase of the polymer thickness during potential sweep in the potentiodynamic growth is followed by an increase in the oxidation level of the polymer and, consequently, an increase in the film conductivity.

Considering that the effects of the roughness as well as the changes in the electrode surface charge density were not significant, the reflectivity curves taken at the cathodic limit (Fig. 2c) were fitted from the first up to the last curve and was verified that the extinction coefficient were lower than 0.03 indicating that the growth polymer become a transparent film in the cathodic limit of potential [33]. Thus, the shift of the SPR angle at the cathodic limit with the cycle number can be attributed to the increase of the polymer film thickness and, as a consequence, the increase of the dielectric constant can be explained by effective medium theories [16]. The polymer growth promotes an increasing in the water molecules displacement from the gold surface and the effective value of the dielectric constant become high.

The transparent form of the polyaniline film can be attributed to leuco form of PANI (as insulating form) founded under a potential of -100 mV [34]. Under this applied potential came out an absorption band at 330 nm assigned to a  $\pi$ - $\pi^*$  transition of the aromatic (benzene B band) structure, red shifted by auxochromic effect of lone pairs on the nitrogen heteroatom [35]. In addition, at this potential, the band at 800 nm for conducting PANI do not occur as verified by other researchers [34]. Another important aspect to be emphasized is the known shift of the Q band of the phthalocyanines under negative-going voltammetric scan shifts toward lower wavelength regions, [36,37] justifying the transparent aspect of the films when it was polarized in -100 mV.

In order to verify the effects of the real part of the dielectric constant and film thickness on the shift of the SPR angle as above discussed, a four-layer system [16] was used in order to simulate the behavior of the reflectivity curves for different values of  $\varepsilon_{3r}$ , and  $d_3$  (Fig. 3a and b), since, in principle, these parameters can shift the SPR angle position. The used value of thickness of 20 nm was determined by charge and mass approaches as posteriorly presented and  $\varepsilon_{3r}$  used according to the literature [38]. As can be seen, increasing the real part of the dielectric constant a positive shift in the SPR angle position can be observed. In addition, the increase in the film thickness also shifted the SPR angle toward higher values. Thus, in principle, the changes of the SPR angle position (displacement of the reflectivity curves - Fig. 2c) due to the polymer growth can really associated with the increase of the real part of the dielectric constant and due to the increase in the film thickness, while, during the potential sweep the effects of ε3i become more important as a result of the doping/dedoping processes [27].



Fig. 3. Effects of the real part of the dielectric constant (a) and thickness (b) of the PAN/CuTsPc film on the SPR spectra shape and resonance angle ( $\theta_{\text{SPR}}$ ) according to the numerical analysis. The following parameters were used:  $\lambda = 670 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon_1 = 2.304$ ,  $\varepsilon_2 = -11 + 1.9i$  and  $\varepsilon_4 = 1.77$ .

Therefore, in the first potential scan, the shift of the SPR angle should only be related with the film growth and for further cycles the increase in the SPR angle is also related to the changes in the imaginary and real parts of the dielectric constant which occur due to the doping/dedoping processes in the polymer film, simultaneously to the polymer growth. The shift of the SPR angle with the polymer thickness due to the polymer growth can be interpreted by considering this system as an heterogeneous dielectric mixture and, therefore, modeled using a simple effective medium theories [39]. Thus, considering the higher value of the dielectric constant of the polymer film than that of the water molecules at the interface electrode solution, the value of the effective dielectric constant should increase during the film growth and, therefore, the SPR angle.

In order to obtain more information about the PANI/ CuTsPc film formation, it was deposited on a quartz crystal in the same potential range and the same used conditions in the previous ESPR experiments (Fig. 4). As can be seen, the mass begin to increase at the same region of the large current seen at the end of the positive scan (Figs. 2b and 4a) due to the monomer oxidation and subsequently the polymerization [40]. In order to apply the Sauerbrey equation [41] to the deposition of polyaniline, it was verified if the polymer behaves as a rigid layer. It was done plotting the mass change (m) upon deposition of the film measured at the cathodic limit vs. the charge consumed in the electropolymerization from -0.1 up to +0.9 V (vs. Ag|AgCl). Assuming that "m" is the mass of deposited polyaniline and the charge measures the total amount of deposited film, then this plot should give a straight line with a zero intercept (Fig. 4c) as expected by the Sauerbray equation. Linearity indicated that the mass obtained from the crystal frequency change is only related with the polymer growth and does not with the viscoelastic properties of the PANI/CuTsPc film as well as roughness contribution [42,43].

Thus, these mass (m) and charge (q) changes during the polymer growth were considered on the polymer thickness control and the film thickness was estimated by using the electrodeposition charge, and the mass of the deposited polymer were used. The film thickness from electropolymerization charge was determined according Li [44] and Pei [45] by using the following expression: Thickness(nm) =  $q(M_{An} + \gamma M_{Counterion})/(2 + \gamma)Fd$  where, q(C) $cm^{-2}$ ) is the polymerization charge density,  $M_{An}$  the molecular weight of aniline monomer,  $\gamma$  represents the doping degree for polyaniline films and  $M_{\rm Counterions}$  is the molecular weight of the counterions (CuTsPc), F is the Faraday's constant and d represents the PANI density being obtained a film thickness of 20 nm where the value of the doping was calculated according with Syritski et al. [46]. In order to corroborate this value of the film thickness obtained from the polymerization charge, the polymer mass deposited on the quartz crystal was also used considering the typical value of the polyaniline film density, which has been founded to be 1.5 g cm<sup>-2</sup> [44]. As a result, the values of film



Fig. 4. (a) Mass/potential and (b) charge/potential curves recorded during the potentiodynamic growth of the PAN/CuTsPc film in a solution containing 0.0125 mol  $L^{-1}$  of aniline, 0.010 mol  $L^{-1}$  of CuTsPc and 0.1 mol  $L^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a scan rate of 0.02 V s<sup>-1</sup>. (c) Representation of the mass change as a potential function obtained during the potentiodynamic polymerization of the PAN/CuTsPc. Data calculated from the curves (a) and (b).

thickness founded from charge and mass approaches were 20 and 19 nm, respectively. With this mean value of film thickness obtained from both approaches can expected that a shift of 80 m° should corresponds to a PANI/CuTsPc layer thickness of 1 nm. Considering that the SPR angle and the mass shift obtained at the cathodic limit are related with the film growth a plot of mass change against the SPR

angle at the cathodic limit potential was obtained and indicate that the density of the polymer film was constant and independent of the film thickness (data do not shown) suggesting that did not occur morphological changes during the growth of this ultrathin films.

In order to obtain a better description of the PANI/ CuTsPc film growth, the EQCM and ESPR experiments were compared for first, fifth and tenth cycles. For the first cycle, the mass and SPR angle (Fig. 5, full line) increase correspond to the start of the PANI/CuTsPc film formation due to the aniline oxidation as seen in the cyclic voltammogram (Fig. 5a). This behavior was observed beyond 0.75 up to 0.9 V as an indicative of the monomer oxidation to form polyaniline [47].

At this potential range, the growing of PANI/CuTsPc film promoted an increase in the SPR angle position, since the conducting polymers have a higher dielectric constant than its monomers [48]. In similar way, the mass also presented a pronounced increase from the same applied potential (E = +0.75 V vs. Ag|AgCl) up to the anodic limit, indicating the polymer growth, since the system behaves as a rigid film as discussed above. As can be seen, in this first potential cycle, the mass and the SPR angle starts to increase beyond the peak 2 and therefore depends on the doping/dedoping processes.

For the cathodic scan in the first cycle, the mass (Fig. 5b, full line) continued to increase up to 0.3 V and then, showed a slightly decrease up to the cathodic limit. The mass increase at the cathodic scan (from 0.9 up to 0.3 V) can be associated to the film growing [40,49], since the potential is still sufficiently high to promote the film growth due to the existence of oligomers in the solution after the anodic scan which are easier to be oxidized than the monomer. On the other hand, the SPR angle continued to increase only up to 0.75 V in the cathodic scan of the first cycle (Fig. 5c, full line) and then decreasing until 0.3 V suggesting that the region from 0.75 up to 0.3 V at the cathodic scan the doping/dedoping processes should happen during the polymer growth.

The decrease of the SPR angle at this potential range could also be attributed to a change in the real part of the dielectric constant or a change in the film thickness during the polymer reduction occurring, simultaneously, to doping/dedoping processes [50,51]. As is well known, the ionic transport (doping/dedoping processes) in PANI films should promote a structural change of the polymer resulting in three different polymer forms with different optical properties. These are a leuco form absorbing at 330 nm (leucoemeraldine), a radical cation (emeraldine) at 635 and a quinoid form absorbing at 540 nm (pernigraniline) [52]. The changes in the conducting polymer form are known to be accompanied the ionic doping and dedoping of these films. In the anodic scan, the polymer become half oxidized (emeraldine form) since were not used large overpotentials such as the broad absorption band at 635 nm become larger. As a result, the polymer can absorb light from the laser ( $\lambda = 670$  nm) justifying the changes in the



Fig. 5. (a) Cyclic voltammograms (CVs) (b) mass change, and (c) SPR angle curves, recorded during potentiodynamic growth of the PAN/CuTsPe film in a solution containing 0.0125 mol  $L^{-1}$  of aniline, 0.010 mol  $L^{-1}$  of CuTsPe and 0.1 mol  $L^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a scan rate of 0.02 V s<sup>-1</sup>. The SPR angle data have 5% of uncertainty.

SPR angle in the potential range of the voltammetric peaks.

As can be verified for the fifth and tenth cycles of potential the mass change was verified to be expressive when the potential passes by the CV peak 1, which can be attributed to the doping processes by CuTsPc. Thus, the mass increase can be divided into two regions, one from about 0.1 up to about 0.55 V associated with the anion uptake

and the other from 0.55 up to 0.9 V with the polymer growth. Moreover, the mass increase in the anodic and cathodic scan for the fifth cycle were more accentuated than that observed in the first cycle as a result of the more significant effect of the doping processes, since the polymer film being more thicker [53]. The SPR angle also increases in the anodic scan of the fifth cycle and can also be verified two regions, one attributed to the ionic uptake/release and the other for the film thickness growing.

In the anodic scan of the tenth cycle (Fig. 5, dotted line), the SPR angle and the mass change presented a greater slope (from about 0.2 up to 0.5 V) compared with those of the first and fifth cycles indicating the more expressive effects of the doping/dedoping processes on the optical properties of the PANI/CuTsPc film. Thus, the polymer was investigated in a monomer free solution to obtain information about the anionic and protonic uptake/release during the redox processes and were compared to those obtained for PANI films. It is, therefore, thought that the changes of the mass and SPR angle curves in the two related regions should correspond to: (1) polymer doping process and (2) oxidation of the monomer and, subsequently, polymer growth.

## 3.2. Doping/dedoping properties of ultrathin PANI/CuTsPc and PANI films

After polymerizing PANI/CuTsPc and PANI, the effects of the charge compensation processes and its effect on the optical properties of these films were investigated. Figs. 6 and 7 shows the current (a), mass (b) and SPR angle curves (c) for a PANI/CuTsPc and PANI modified electrode, respectively. These data are for steady state scan, i.e., voltammetric shape was invariant with respect to the cycle number. As can be seen, the mass decrease monotonically in the positive scan and increase in the negative scan for PANI/CuTsPc modified electrode (Fig. 6b). On the other hand, the PANI film acquired mass at the anodic scan and lost mass at the cathodic scan (Fig. 7b). This abrupt change in the behavior of the PANI/CuTsPc in comparison to the PANI film can be explained by the effects of the CuTsPc dopant in the films. The protonic transport is dominant over the whole scan range for PANI/CuTsPc films and the anionic transport is dominant for PANI films. As a result, the phthalocyanine doped PANI film losses mass in the anodic scan and the PANI film acquires mass. As a whole, these behavior can be compared with previous information about the polyaniline films, where the initial oxidation process (Fig. 6a, peak 1) is followed by simultaneous proton expulsion and anion insertion, indicating the partial protonation of the polymer (amine nitrogen). Posteriorly, a second peak (Fig. 6a, peak 2) is knowing to lead only to the deprotonation of nearly all of the nitrogen at the polymer backbone [49]. Therefore, the CuTsPc doped PANI film improve the ability of the polyaniline film to the protonic exchange and suppress the anionic exchange.



Fig. 6. (a) Cyclic voltammograms (CVs), (b) mass change, and (c) SPR angle curves for a PAN/CuTsPc film in a aqueous solution containing 0.1 mol  $L^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a scan rate of 0.02 V s<sup>-1</sup>. The SPR angle data have 5% of uncertainty.

In similarity to the EQCM experiments, the SPR angle was also dependent of the redox processes for both CuTsPc/PANI and PANI polymer films. As above discussed, this change in the SPR angle can be attributed to the changes in the dielectric constant of the polymer films due to changes in the polymer form (leucoemeraldine to emeraldine), which results in changes of the light absorption nature of the film. As can be seen, the increase in the SPR angle in depends on the kind of ionic process. Thus, in order to obtain a more detailed information about ion flux in these films, the ionic transport in these conducting polymers/copper tetrasulfonated phthalocyanine were investigated.

## 3.3. Redox processes in PANI/CuTsPc and PANI modified electrodes

In order to obtain a more detailed information about ion flux in these films a correlation between the mass change provided by the quartz crystal frequency change and the corresponding charge passed through the corresponding cyclic voltammograms were taken. It allowed finding an apparent molar mass of species involved in the redox reaction under the potential cycling. The plots of  $m_{\rm EOCM}$  vs.  $q_{\rm CV}$  during the redox reaction of a PANI/



Fig. 7. (a) Cyclic voltammograms (CVs), (b) mass change, and (c) SPR angle curves for a PAN film in an aqueous solution containing 0.1 mol  $L^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a scan rate of 0.02 V s<sup>-1</sup>. The SPR angle data have 5% of uncertainty.

CuTsPc and a PANI film (electropolymerized under the same condition of PANI/CuTsPc) are shown in Fig. 8a,b. From the slope of these plots, the apparent molar mass  $(M_{app})$  of charge compensating species were calculate according to a modified Faraday law [47]:

$$M_{\rm app} = -zF(m_{\rm EQCM}/q_{\rm CV}) \qquad (3)$$

where F represents the Faraday constant and z is the electric charge of the compensating species.

The apparent molar mass obtained for the PANI and PANI/CuTsPc were 94 and  $-25 \text{ gmol}^{-1}$ , respectively, considering that the PANI films present only protonic exchange and that the PANI/CuTsPc only shows anionic exchange. The negative sign "–" can represents the positive charge expelling from the film. As can be seen, the  $M_{\text{app}}$  obtained for the PANI/CuTsPc was higher than that expected for protonic transport. On the other hand, the  $M_{\text{app}}$  for PANI film was lower than that expected for pure HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> and/or SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in agreement to Lee et al. [47]. Three explanations are possible for the difference between  $M_{\text{app}}$  and the expected real value of the molar mass: (1) the neu-



Fig. 8. Mass change as a function of charge density for a (a) PAN/CuTsPc and (b) PAN films in an aqueous solution containing 0.1 mol  $L^{-1}$  H<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>. Data calculated from the potentiodynamic profile as shown in Figs. 6 and 7

tral salt transport, (2) solvent transport and/or simultaneously (3) protonic and anionic transport.

In order to provide a better understanding of the ionic transport in the PANI/CuTsPc and PANI films, plots of number of moles of protons  $(\eta_C^+)$  and anions  $(\eta_A^-)$  exchanged in these redox processes were obtained as following [46]:

$$\eta_{\rm H^+} = \frac{\Delta m}{(M_{\rm HA} + bM_{\rm S})} - \frac{qM_{\rm A^-}}{F(M_{\rm HA} + bM_{\rm S})} \tag{4}$$

$$\eta_{\mathrm{A}^{-}} = \frac{\Delta m}{(M_{\mathrm{HA}} + bM_{\mathrm{S}})} - \frac{q(M_{\mathrm{H}^{+}} + bM_{\mathrm{S}})}{F(M_{\mathrm{HA}} + bM_{\mathrm{S}})}$$
(5)

where,  $M_{\rm HA}$ ,  $M_{\rm A^-}$ ,  $M_{\rm H^+}$  and  $M_{\rm S}$  are molar mass of the electrolyte, anion, proton and solvent;  $\eta_{\rm H}^+$  and  $\eta_{\rm A}^-$  are number of moles for these cations and anions involved in these redox processes; b is the hydration number of the protons which was calculated according to the literature [46].

Fig. 9a,b shows the values of  $\eta_{\rm H}^+$  and  $\eta_{\rm A}^-$  as a potential function for the PANI/CuTsPc and PANI films. As can be seen, the protonic ejection predominated over the anionic exchange for the investigated potential range for PANI/CuTsPc film. Thus, the main characteristic of the PANI/



Fig. 9. Moles of protonic (full line) and anionic (dashed line) species exchanged as a function of the potential for an aqueous solution containing 0.1 mol  $L^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (a) PAN/CuTsPc and (b) PAN films. Data calculated from potentiodynamic profiles as shown in Figs. 6 and 7.

CuTsPc films is the increase of the protonic transport during the redox processes when compared with undoped polyaniline with CuTsPc. On the other hand, as expected [54–56], the PANI films presented both, protonic and anionic exchanges during the redox processes.

Although the high coherency between the model employed to obtain the values of the number of moles exchanged for PANI and PANI/CuTsPc and the expected effects of the anionic dopant, the relevance of these processes on the redox exchanges is not apparently simple. Thus, the molar fluxes of proton and anions together with the solvent contribution were taken rearranging and differentiating Eqs. (4) and (5) [57,58]. The ionic molar fluxes considering the solvent contributions (Fig. 10) were employed the following equations [56]:

$$\frac{\mathrm{d}(\eta_{\mathrm{H}^+} + \frac{M_{\mathrm{S}}}{a}\eta_{\mathrm{S}})}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{a} \left(\frac{\mathrm{d}(m)}{\mathrm{d}t}\right) - \frac{M_{\mathrm{A}^-}}{az_{\mathrm{A}}-F}\mathrm{j} \tag{6}$$

$$\frac{\mathbf{d}(\eta_{\mathbf{A}^{-}} + \frac{z_{\mathbf{H}^{+}}M_{\mathbf{S}}}{z_{\mathbf{A}^{-}}a}\eta_{\mathbf{S}})}{\mathbf{d}t} = \frac{z_{\mathbf{H}^{+}}}{z_{\mathbf{A}^{-}}a}\left(\frac{\mathbf{d}(m)}{\mathbf{d}t}\right) + \frac{1}{z_{\mathbf{A}^{-}}F}\left(1 - \frac{z_{\mathbf{H}^{+}}M_{\mathbf{A}^{-}}}{az_{\mathbf{A}^{-}}}\right)\mathbf{j}$$
(7)



Fig. 10. Current (full line), protonic (dashed line) and anionic (dotted line) fluxes as a function of the potential for an aqueous solution containing 0.1 mol  $L^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (a) PAN/CuTsPc and (b) PAN films. Data calculates from potentiodynamic profiles as shown in Figs. 7 and 8.

where  $a = (z_A^-M_H^+ + z_H^+M_A^-)/z_A^-, z_H^+$  is the proton charge,  $z_A^-M$  represents the anion charge and  $\eta_s$  is the number of moles of solvent molecules involved in these redox processes.

As can be seen, the protonic transport predominated over all potential range investigated for PANI/CuTsPc modified electrode and the proton/water molar fluxes were similar to the electronic flux (current density). In addition, the protonic and electronic fluxes presented different sign, since both processes are complementary and make part of the whole charge compensation process. On the other hand, Fig. 10b shows two distinct regions of charge compensating, one controlled by the anionic fluxes and the other by the protonic ones.

When compared with the SPR curves the ionic fluxes presented a distinct behavior, since the protonic fluxes was verified over all investigated potential range and the SPR angle presented a significant change only in the region of the peak 2. In order to compare the changes in the SPR angle with the electrical processes in this doped polymer film, the SPR angle curves obtained for monomer-free solution (Fig. 6c) was derived and compared with the cyclic voltammogram obtained simultaneously to the SPR mea-



Fig. 11. Current (dashed line) and derivative SPR angle (full line) curves as a function of the potential for an aqueous solution containing 0.1 mol  $L^{-1}$  H\_2SO\_4. The SPR angle data have 5% of uncertainty.

surement (Fig. 11). As can be seen, the first derivative in the SPR angle curves presented two regions, namely one between the cathodic limit up to  $\pm 0.3$  V and the other from 0.3 V up to the anodic limit, corresponding to the region of the peaks 1 and 2, respectively. A explanation for this correspondence between the changes of the SPR angle and the current can be supported on the insulator–conductor transition of the polymer, which occur at the potential range of the peak 2 [59]. As a result, this transition leds to polymer formation in a high conducting state. Consequently, this transition promote a significant change in the imaginary part of the dielectric constant resulting in a pronounciated change in the SPR angle which is in accordance to the previous discussion.

#### 4. Conclusion

These results, show that the ultrathin PANI/CuTsPc film electrochemically obtained behaves as a rigid layer since the crystal frequency change is only related with the polymer growth and does not with the viscoelastic properties of the PANI/CuTsPc film as well as roughness contribution. The SPR measurements also indicated that the film does not suffer effects of the surface roughness since the use of fitting models for rough surfaces were not necessaries. The use of the EQCM showed that the protonic transport is dominant over the whole scan range for PANI/CuTsPc films and the anionic transport is dominant for PANI films. Thus, the main characteristic of the PANI/CuTsPc films is the increase of the protonic transport during the redox processes when compared with undoped polyaniline with CuTsPc. Finally, the comparison of the first derivative in the SPR angle curves with the protonic fluxes and the changes of the current density shows that the SPR technique was sensitive to insulatorconductor transition of the polymer, which occur at the potential range of the peak 2.

#### Acknowledgements

The authors are grateful for financial support form Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FA-PESP) and Coselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnològico (CNPq). F.S.D. and R.C.S.L. are indebted to FAPESP for the fellowships.

#### References

- [1] B. Massoumi, A. Entezami, Eur. Polym. J. 37 (2001) 1015.
- [2] A.G. MacDiarmid, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Mu, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 121 (1985) 187.
- [3] S.L. Mu, H.G. Xue, B.D. Qian, J. Electroanal. Chem. 304 (1991) 7.
   [4] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, J. Electroanal. Chem. 161
- (1984) 419.[5] H.L. Wang, A.G. MacDiarmid, Y.Z. Wang, D.D. Gebler, A.J. Epstein, Synth. Met. 78 (1996) 33.
- [6] D.A. Orata, J. Buttry, Electrochem. Soc. 134 (1987) C466.
- [7] C. Coutanceau, A.E. Hourch, P. Crouigneau, J.M. Leger, C. Lamy, Electrochim. Acta 40 (1995) 2739.
- [8] O.E. Mouahid, C. Coutanceau, E.M. Belgsir, P. Crouigneau, J.M. Léger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 426 (1997) 117.
- [9] E.C. Venancio, A.J. Motheo, F.A. Amaral, N. Bocchi, J. Power Sources 94 (2001) 36.
- [10] T. Matencio, M.-A. DePaoli, R.C.D. Peres, R.M. Torresi, S.I. Cordoba de Torresi, Synth. Met. 72 (1995) 59.
- [11] R.M. Nyffenegger, R.M. Penner, J. Phys. Chem. 100 (1996) 17041.
- [12] A. Zimmermann, L. Dunsch, Mol. Struct. 410-411 (1997) 165.
- [13] K. Kpzoel, M. Lapkowski, E. Genies, Synth. Met. 84 (1997) 105.
- [14] L.F. Warren, D.P. Anderson, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 101.
- [15] X. Kang, Y. Jin, G. Cheng, S. Dong, Langmuir 18 (2002) 10305.
- [16] F.S. Damos, R.C.S. Luz, L.T. Kubota, Langmuir 21 (2005) 602.
- [17] S. Ekgasit, C. Thammacharoen, W. Knoll, Anal. Chem. 76 (2004) 561.
- [18] S.J. Tian, J.Y. Liu, T. Zhu, W. Knoll, Chem. Mater. 16 (2004) 4103.
- [19] T.T. Ehler, J.W. Walker, J. Jurchen, Y. Shen, K. Morris, B.P. Sullivan, L.J. Noe, J. Electroanal. Chem. 480 (2000) 94.
- [20] J. Oslonovitch, Y.-J. Li, C. Donner, K. Krischer, J. Electroanal. Chem. 541 (2003) 163.
- [21] X. Yao, J. Wang, F. Zhou, J. Wang, N. Tao, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 7206.
- [22] S. Wang, S. Boussaad, S. Wong, N.J. Tao, Anal. Chem. 72 (2000) 4003.
- [23] S. Boussaad, J. Pean, N.J. Tao, Anal. Chem. 72 (2000) 222.
- [24] R. Kotz, D.M. Kolb, J.K. Sass, Surf. Sci. 69 (1977) 359.
- [25] E. Kretschmann, Z. Phys. 241 (1971) 159.
- [26] X. Kang, Y. Jin, G. Cheng, S. Dong, Langmuir 18 (2002) 1713.
- [27] I. Pockrand, Surf. Sci. 72 (1978) 577.
   [28] Z. Salamon, H.A. Macleod, G. Tollm, Biochim. Biophys. Acta 1331
- [29] Z. Satanion, T.A. Mackeou, G. Fonni, Biomini, Biophys. Acta 15, (1997) 117.
   [29] E. Fontana, R.H. Pantel, Phys. Rev. B 37 (1988) 3164.
- [30] S.O. Sari, D.K. Cohen, K.D. Scherkoske, Phys. Rev. B 21 (1980) 2162.
- [31] R. Georgiadis, K.A. Peterlinz, J.R. Rahn, A.W. Peterson, J.H. Grassi, Langmuir 16 (2000) 6759.
- [32] C. Li, T. Imae, Macromolecules 37 (2004) 2411.
- [33] M.J. Giacomini, C.M.M. Souza, E.A. Ticianelli, Surf. Sci. 409 (1998) 465.
- [34] D.E. Stilwell, S.-M. Park, J. Electrochem. Soc 136 (1989) 427.
- [35] P. Zach, J. Polym. Sci. 10 (1972) 2379.
- [36] Z. Jin, K. Nolan, C.R. McArthur, A.B.P. Lever, C.C. Leznoff, J. Organomet. Chem. 468 (1994) 205.
- [37] S. Kim, X. Xu, I.T. Bae, Z. Wang, D.A. Scherson, Anal. Chem. 62 (1990) 2647.

- [38] A. Baba, S. Tian, F. Stefani, C. Xia, Z. Wang, R.C. Advincula, D. Johannsmann, W. Knoll, J. Electroanal. Chem. 562 (2004) 95.
- [39] D.E. Aspenes, J.B. Theetem, F. Hottier, Phys. Rev. B 20 (1979) 3292.
   [40] C. Zhao, Z. Jiang, Appl. Surf. Sci. 229 (2004) 372.
- [41] G. Sauerbrey, Z. Phys. 155 (1959) 206.
- [42] H. Varela, R.M. Torresi, D.A. Buttry, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 4217.
- [43] A. Bund, M. Schneider, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) E331.
- [44] Y. Li, Electrochim. Acta 42 (1997) 203.
- [45] Q. Pei, R. Qian, Electrochim. Acta 37 (1992) 1075.
- [46] V. Syritski, A. Opik, O. Forsen, Electrochim. Acta 48 (2003) 1409.
- [47] C. Lee, J. Kwak, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 3720.
   [48] B.R. Scharifker, E. Garcfa-Pastoriza, W.J. Marino, J. Electroanal.
- Chem. 300 (1991) 85.
- [49] D. Orata, D.A. Buttry, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 3574.

- [50] A. Baba, R.C. Advincula, W. Knoll, J. Phys. Chem. 106 (2002) 1581.
- [51] C.M.G.S. Cruz, E.A. Ticianelli, J. Electroanal. Chem. 428 (1997) 185.
- [52] J.E. de Albuquerque, L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, Symth. Met. 146 (2004) 1.
- [53] S.-J. Choi, S.-M. Park, J. Electroanal. Chem. 149 (2002) E26.
- [54] H. Varela, R.L. Bruno, R.M. Torresi, Polymer 44 (2003) 5369.
- [55] S.L. De Maranhão Albuquerque, R.M. Torresi, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 4179.
- [56] M. Hepel, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 124.
   [57] M. Hepel, J. Electroanal. Chem. 41 (1996) 63.
- [58] A.R. Hilmann, M.J. Swann, S. Bruckenstein, J. Phys. Chem. 95 (1991) 3271.
- [59] A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, A.V. Vannikov, J. Electroanal. Chem. 482 (2000) 11.

## Capítulo VI

Medidas de Ressonância de Plásmon de Superfície para Monocamadas Auto-Organizadas

## VI. 1. Medidas de ressonância de plásmon de superfície para monocamadas auto-organizadas: mono-(6-deoxi-6-mercapto)-βciclodextrina e ácido 11-mercapto-undecanóico

Com o progresso na automação de processos industriais, diagnósticos médicos e químicos tem havido um crescente interesse no desenvolvimento de instrumentação confiável e de baixo custo para o monitoramento contínuo de variáveis em *tempo real*. Assim sendo, verifica-se o desenvolvimento e o uso apropriado de sistemas de referência, revitalização da análise qualitativa, expansão das fronteiras analíticas clássicas (amostragem, estudos *in situ*, interdisciplinaridade) e o desenvolvimento de sistemas analíticos como sensores químicos, biossensores, dispositivos bioanalíticos e eletrodos quimicamente modificados. Neste contexto, as ciclodextrinas surgem como uma alternativa promissora para o desenvolvimento destes dispositivos tendo em vista as propriedades únicas destes oligosacarídeos, incluindo sua capacidade de encapsulamento molecular seletivo bem como a possibilidade de controle da reatividade de seus grupos químicos.<sup>98</sup>

Como resultado da interação destas moléculas com uma grande variedade de espécies (seja no estado físico sólido, liquido ou gasoso), ocorre a formação de complexos de inclusão de forma que as moléculas hospedeiras (host) exercem um profundo efeito sobre as propriedades da molécula alvo (guest). Assim sendo, mediante o emprego destes sistemas é possível melhorar a solubilidade de substâncias altamente insolúveis, estabilizá-las quimicamente, aumentar sua reatividade química, entre outras.

As ciclodextrinas têm recebido uma especial atenção devido suas possíveis aplicações biotecnológicas como resultado de sua biocompatibilidade. Neste sentido, quaisquer efeitos citotóxico destes compostos são de caráter secundário e podem ser eliminados mediante uma criteriosa seleção do apropriado tipo de derivado de ciclodextrina ou modo de utilização. As ciclodextrinas são um grupo de oligossacarídeos cíclicos compostos por unidades glicosídicas unidas por ligações do tipo  $\alpha$  (1,4) entre as unidades monoméricas. Uma classificação muito

usual para estes compostos tem por fundamento o número de unidades glicosídicas que compõem o ciclo, sendo os mais comuns e de maior aplicabilidade nos dias atuais a  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\delta$ -ciclodextrina. Como resultado do arranjo em cadeia das unidades de glicopiranose as ciclodextrinas assumem uma forma semelhante ao de um cone com espaços vazios em seu interior (**Figura VI. 1**).



**Figura VI.1**. (a) Estrutura da  $\beta$ -ciclodextrina a partir da visão externa superior de sua cavidade. (b) Visão externa lateral-superior de um esquema estrutural da molécula de  $\beta$ -ciclodextrina. No pequeno quadrado à direita é apresentado uma visão de uma unidade de glicopiranose que compõe a molécula de ciclodextrina bem como a respectiva numeração adotada neste texto.

À partir da **Figura VI. 1** é possível entender como algumas características estruturais das ciclodextrinas podem ser fundamentais para a formação de complexos de inclusão com algumas moléculas alvo. Considerando que não é necessário o estabelecimento de ligações covalentes entre a ciclodextrina e a molécula alvo para que ocorram as interações entre ambas, há um conjunto de pré-condições que devem ser satisfeitas para que haja a formação do complexo "hospedeiro - hóspede", incluindo a compatibilidade na dimensão destas (deve ser considerado não apenas a molécula alvo como um todo, mas também a presença de um grupo que possa ser encapsulado na molécula de interesse).

Desta forma, as ciclodextrinas podem ser capazes de formar complexos de inclusão com moléculas que apresentam dimensões compatíveis às da cavidade, porém deve ser considerado não apenas a molécula alvo como um todo mas

também a presença de um grupo que possa ser encapsulado na molécula alvo. De fundamental importância para a extensão de formação do complexo de inclusão é a polaridade da molécula e o meio em que é conduzida a reação de inclusão da molécula alvo. A inclusão da molécula alvo pela cavidade da ciclodextrina (por exemplo: meio aquoso) envolve a remoção e rearranjo de uma grande quantidade de moléculas de água solvatando a ciclodextrina bem como da molécula alvo, além de um deslocamento de uma quantidade de moléculas de água presentes na cavidade da ciclodextrina para o ceio do solvente<sup>99</sup>.

Estas propriedades de inclusão de moléculas alvas de caráter hidrofóbico têm por fundamento a natureza externa hidrofílica das ciclodextrinas e o caráter hidrofóbico interno. A partir da **Figura VI. 1** (*b*) pode se verificar que no lado de maior diâmetro da cavidade estão presentes grupos hidroxila primários enquanto do lado oposto estão os grupos secundários. Neste sentido, os grupos -O(2)H podem formar pontes de hidrogênio com os grupos –O(3)H da unidade piranose adjacente. Como resultado da maior interação entre os grupos secundários o diâmetro deste lado da cavidade é menor, além disto a maior mobilidade dos grupos hidroxila primários (ligados a grupos metilenos) dificulta a interação entre estes. Desta forma, uma combinação de vários modos de interação intermolecular entre as ciclodextrinas e sua molécula alvo são possíveis como resultado de forças de van der Waals, forças dispersivas, interações dipolo-dipolo, interações eletrostáticas, interações de transferência de carga e pontes de hidrogênio<sup>99</sup>.

Por outro lado, para a utilização da capacidade de inclusão das ciclodextrinas no desenvolvimento de membranas sensíveis e seletivas deve ser considerada a capacidade de imobilização destas moléculas por diferentes métodos levando em consideração sua capacidade de inclusão de forma que esta não seja reduzida.

Com o propósito de imobilizar materiais sobre superfícies tem sido extensivamente explorado o uso de monocamadas auto-organizadas ("self assembled monolayers - SAMs")<sup>100</sup>. As SAMs são organizados moleculares formados espontaneamente pela adsorção de adsorbatos sobre superfícies sólidas<sup>101</sup>. Como resultado da adsorção há a formação de estruturas moleculares

bem organizadas de forma a possibilitar o controle de propriedades físicas e químicas de superfície<sup>102</sup>. Contudo, para a aplicação da técnica de monocamadas auto-organizadas na construção de filmes é necessário que as moléculas a serem imobilizadas possuam alguma afinidade pela superfície usada como suporte. Este fator tem inibido o desenvolvimento de SAMs fundamentadas em ciclodextrinas devido o custo elevado dos derivados tiolados destas moléculas<sup>103</sup>.

Desta forma, neste capitulo é inicialmente apresentada a síntese e caracterização da molécula de mono(6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina. Posteriormente, é apresentada uma investigação pormenorizada da interação de moléculas de ácido-11-mercapto-undecanóico imobilizadas sobre superfície de ouro (ver artigo anexo do presente *Capítulo VI*) com o propósito de testar um modelo de cinética de adsorção completo (considerando a adsorção, dessorção e rearranjo molecular) para o processo de adsorção de moléculas de mono(6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina. Uma vez testado o modelo, foi conduzida uma investigação pormenorizada de filmes de ciclodextrina (Secção VI. 7).

## VI. 2. Síntese da 6-O-(p-tosil)-β-ciclodextrina<sup>103</sup>

Inicialmente, 50 gramas (44,05 mmol) da  $\beta$ -ciclodextrina foram suspensos em 500 mL de água (solução 1). A seguir, 6,5 g de NaOH (162,50 mmol) foi dissolvido em 20 mL de água (solução 2) e 10 g de cloreto de p-toluenosulfonila (52,38 mmol) foi dissolvido em 30 mL de acetonitrila (solução 3). À solução 1 foi adicionada a solução 2 (gota a gota por um período de aproximadamente de 6 min). Como resultado, observou-se que a suspensão ( $\beta$ CD/água) tornou-se uma solução homogênea de cor amarelada (solução 4).

Então, a solução 3 foi adicionada à solução 4 e observou-se a formação de um precipitado branco imediata à adição da solução 3. O sistema foi posto em agitação por um período de 3h seguindo-se por uma filtração. O filtrado foi transferido para um balão e posto em temperatura de 4° C por 24 h. Finalmente, foi observado a formação de um precipitado (floculento) que foi filtrado e recristalizado 3 vezes gerando uma quantidade de 1,74 g (1,35 mmol, rendimento 3,5%) de um sólido de cor branca. Percentuais de carbono e hidrogênio obtidos por Análise elementar 40,46 e 6,26, respectivamente (valores esperados %C = 40,54 e %H = 6,54). Foi empregada, também, a ressonância magnética nuclear de prótons (RMNH<sup>1</sup>) e a MALDI-TOF-MS na caracterização deste produto.

# VI. 3 Caracterização da 6-O-(p-tosil)-β-ciclodextrina por RMN <sup>1</sup>H e MALDI-TOF-MS

Todos os experimentos para RMN <sup>1</sup>H unidimensional foram realizados em um espectrômetro VARIAN INOVA-500 operando a 300,069 MHz para <sup>1</sup>H. Os deslocamentos químicos são apresentados em ppm e os valores de constante de acoplamento em Hz. Os deslocamentos químicos foram referenciados internamente através do sinal do DMSO-d<sub>6</sub> (dimetil-sulfóxido  $\delta$  2,5). A multiplicidade dos sinais, quando apresentada, é caracterizada como: s = singleto, d = dubleto, t = tripleto, q = quarteto, dd = duplo dubleto. As amostras foram analisadas em tubos de ressonância de 5 mm de diâmetro. Com o propósito de confirmar a natureza do composto obtido pela rota sintética, indicada na seção 3.1, foram obtidos espectros RMN H<sup>1</sup> da  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ CD) bem como da 6-O-(p-tosil)- $\beta$ -ciclodextrina (Tos $\beta$ CD), respectivamente, apresentados na **Figura VI. 2** e **Figura VI. 3**.



**Figura VI. 2.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz; DMSO d6;  $\delta$  2,5) da  $\beta$ CD (25 mmolL<sup>-1</sup>).



**Figura VI. 3**. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz; DMSO d6;  $\delta$  2,5) da Tos $\beta$ CD (23 mmolL<sup>-1</sup>).

Inicialmente foi obtido um espectro RMN <sup>1</sup>H para a  $\beta$ CD com o propósito de garantir que o composto de partida estava em boas condições (caracterização da  $\beta$ CD) bem como para posterior comparação com o espectro obtido para o Tos $\beta$ CD. Os deslocamentos químicos foram extraídos da **Figura VI. 3** e comparados com os dados da literatura<sup>104</sup>.

Adicionalmente, é necessário enfatizar a influência da simetria presente nas ciclodextrinas (grupo de simetria C<sub>7</sub> para  $\beta$ CD) uma vez que devido a repetição das unidades monoméricas em cada  $\beta$ CD (D-glucopiranose) produz espectros que refletem um conjunto de sinais referentes a uma unidade monomérica. Assim sendo, como pode ser visto a partir das áreas integradas na **Figura VI. 3** (espectro RMN <sup>1</sup>H) a razão de átomos de hidrogênio para os grupos é a mesma indicada para a unidade monomérica (**Tabela VI. 1**).

Grupo	Razão encontrada entre número de átomos de H	Razão esperada para β-ciclodextrina + 10H₂O
OH-2	2	2
OH-3	2	2
H1	1	1
OH-6	1	1
H6a,b ; H3 ; H5	4	4
H4 ; H2;	5	4,86
(+H <sub>2</sub> O) <sup>a</sup>		

**Tabela VI. 1.** *Razão entre os átomos de hidrogênio presentes em uma unidade de D-glucopiranose.* 

<sup>a</sup> Os sinais referentes aos átomos de hidrogênio H4 e H2 são sobrepostos aos sinais referentes aos átomos de hidrogênio das moléculas de água inclusas na cavidade da ciclodextrina.

É de grande importância durante a atribuição dos deslocamentos obtidos no espectro apresentado na **Figura VI. 2** (espectro  $\beta$ CD) assinalar o sinal triplete localizado em  $\delta$  4,46 ppm atribuído ao hidrogênio presente em OH-6. Neste sentido, ao observarmos as estruturas da  $\beta$ CD bem como do Tos $\beta$ CD (**Figura VI. 4**) fica flagrante que duas alterações nos espectros obtidos devem, fundamentalmente, ocorrer: (1) aparecimento de um sinal singlete referente ao grupo metila presente no anel aromático da toluenosulfonila e (2) aparecimento de um duplo dubleto referente aos átomos de hidrogênio presentes no anel benzênico do tosil.

Conforme pode ser observado a partir dos dois espectros referentes à  $\beta$ CD e ao Tos $\beta$ CD, ambas alterações esperadas foram obtidas, indicando a substituição de um átomo de hidrogênio na  $\beta$ CD por um grupo p-toluenosulfonil. Adicionalmente, mediante uma comparação dos deslocamentos obtidos para os mesmos átomos de hidrogênio relatados na literatura<sup>105</sup>, respectivamente, 7,41 ppm e 7,78 ppm atribuídos aos átomos de hidrogênio do benzeno ficou evidente que os dados experimentais extraídos do espectro do Tos $\beta$ CD, respectivamente,  $\delta$  7,43 ppm e  $\delta$  7,74 ppm são muito próximos dos descritos na literatura.



**Figura VI. 4.** Esquemas das estruturas das moléculas de  $\beta$ -ciclodextrina (a) e da 6-O-(p-tosil)- $\beta$ -ciclodextrina (b). Estrutura da a partir da visão externa superior de sua cavidade. Na **Figura III. 4b** o "Tos" representa o grupo p-toluilsufonila

Além disto, é necessário enfatizar a possível natureza dos sinais na região entre 3 e 5 ppm estarem parcialmente encobertos (Tos $\beta$ CD). Conforme pode ser verificado a partir das considerações sobre a simetria da molécula analisada, esta apresenta apenas um monômero modificado, de forma que os prótons presentes nos monômeros não modificados devem assumir deslocamentos diferentes aos prótons do monômero modificado. Uma verificação adicional de um singlete com deslocamento experimental  $\delta$  2,42 ppm está em excelente concordância com os sinais indicados para o grupo metila do p-toluenosulfonila<sup>106</sup> ( $\delta$  2,42, singlete, 3H).

Com o propósito de corroborar a formação do produto desejado foi empregada a técnica MALDI-TOF-MS no modo de íon positivo, que por sua vez detectou um íon de m/z 1311,09 para  $[M+Na]^+$  bem como um íon de m/z 1327,14 para  $[M+K]^+$  (**Figura VI. 5**).



#### Massa /z

**Figura VI. 5**. Espectro MALDI-TOF da molécula de mono(6-deoxi-6-p-tosil)-β-ciclodextrina.

A massa (z) calculada para a molécula  $C_{49}H_{76}O_{37}S$  a partir de  $[M+Na]^+$  e  $[M+K]^+$  foi 1288,10 e 1288,04 respectivamente, apresentando excelente concordância com a massa molecular esperada para a mono(6-deoxy-6-p-tosil)- $\beta$ -ciclodextrina e, portanto corroborando as informações obtidas por RMN <sup>1</sup>H apresentada anteriormente.

#### VI. 4. Síntese do sal de isotiourônio da β-ciclodextrina<sup>107</sup>

Inicialmente, 1,72 g (1,34 mmol) da mono-(6-deoxi-6-tosil)-β-ciclodextrina e 1,72g (22,60 mmol) de tiouréia foram suspensos em 100 mL de uma mistura metanol/água (80% v/v). A suspensão foi posta sob refluxo por 48h e submetida ao evaporador rotatório para obtenção do resíduo reacional sólido. A seguir, 30 mL de metanol foram adicionados à amostra e esta solução foi submetida à agitação por 1h. A solução foi filtrada e o filtrado obtido (sal de isotiourônio) foi seco.

#### VI. 5. Síntese da mono-(6-deoxi-6-mercapto)-β-ciclodextrina<sup>115</sup>

O sal de isotiourônio obtido foi dissolvido em 10 mL de uma solução 1 mol  $L^{-1}$  de NaOH contendo 12 mg de bissulfito de sódio e a mistura foi agitada pelo

período de 30 min à temperatura ambiente. A mistura foi acidificada com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> até atingir o pH 3 e, então, foram adicionados à mesma 0,5 mL de tricloroetileno. A mistura obtida foi submetida a um banho de ultra-som por um período de 10 min. Então, o precipitado obtido foi filtrado, re-cristalizado com água e o sólido obtido pesado (541 mg, 31.45% de rendimento). Percentuais de carbono e hidrogênio obtidos por Análise elementar 36,43 e 5,37%, respectivamente (valores esperados %C = 36,8 e %H = 6,8, considerando 12 moléculas de água na cavidade). A ressonância magnética nuclear de prótons (RMN <sup>1</sup>H) e carbono (RMN <sup>13</sup>C) foram empregadas na caracterização deste produto. Por fim os resultados obtidos por RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C foram corroborados empregando a técnica MALDI-TOF-MS.

## VI. 6. Caracterização da mono-(6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ ciclodextrina por RMNH<sup>1</sup>, RMNC<sup>13</sup> e MALDI-TOF-MS.

Os experimentos para RMN <sup>1</sup>H unidimensional foram realizados em um espectrômetro VARIAN INOVA-500 operando a 300,069 MHz para <sup>1</sup>H e 125,695 MHz para <sup>13</sup>C. Os deslocamentos químicos são apresentados em ppm e os valores de constante de acoplamento em Hz. Os deslocamentos químicos de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram referenciados internamente através do sinal do DMSO-d6 (dimetil-sulfóxido  $\delta$  2,5 e 40 ppm). A multiplicidade dos sinais, quando apresentada, é caracterizada como: s = singleto, d = dubleto, t = tripleto, q = quarteto, dd = duplo dubleto. As amostras foram analisadas em tubos de ressonância de 5 mm de diâmetro. Com o propósito de confirmar a natureza do composto obtido pela rota sintética indicada na seção VI. 5 foram obtidos espectros RMN H<sup>1</sup> e <sup>13</sup>C da mono-(6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ CDSH), respectivamente, apresentados na **Figura VI. 6** e **Figura VI. 7**.



**Figura VI. 6.** Espectro de RMN  $H^1$  (300 MHz; DMSO d6;  $\delta$  2,5) da  $\beta$ CDSH (50 mmolL<sup>-1</sup>).



**Figura VI. 7.** Espectro de RMN C<sup>13</sup> (125,695 MHz; DMSO d6;  $\delta$  40) da  $\beta$ CDSH(50 mmolL<sup>-1</sup>).

Inicialmente foi obtido um espectro RMN <sup>1</sup>H para a βCDSH com o propósito de verificar a eficiência do processo de síntese empregado. Os deslocamentos químicos obtidos experimentalmente foram comparados com os valores teóricos esperados e os dados da literatura referente ao espectro RMN<sup>1</sup>H para a βCDSH (**Tabela VI. 2**).

Grupo	$\delta$ (experimental)	δ(ref. 108)
s, SH	2,0	2,1
m, H6a,b;H1	2,6-3,0	2,69-3,19
m, H2; H3	3,2-3,4	3,19-3,45
m, H3; H5; H6a,b	3,4-3,8	3,45-3,82
m, 6H; OH6		4,37-4,57
d, <sup>3</sup> J H1-H2;H1	4,77	4,82
m. 14H. OH2: OH3		5.57-5.88

**Tabela VI. 2.** Comparação dos deslocamentos químicos para <sup>1</sup>H obtidos experimentalmente com os provenientes da literatura<sup>53</sup>.

<sup>a</sup> Os sinais referentes aos átomos de hidrogênio H2 e H3 são sobrepostos aos sinais referentes aos átomos de hidrogênio das moléculas de água inclusas na cavidade da ciclodextrina.

A análise dos deslocamentos químicos obtidos para a molécula de  $\beta$ CDSH deixa evidente que a rota sintética adotada apresenta grande eficiência na substituição do grupo tosil da mono-(6-deoxi-6-tosil)- $\beta$ -ciclodextrina. Tais evidências são observadas no espectro RMN <sup>1</sup>H da  $\beta$ CDSH mediante o desaparecimento do sinal singlete referente ao grupo metil pertencente ao anel aromático do grupo tosil ( $\delta$  2,42 ppm). Adicionalmente, foi observado que o duplo dubleto referente aos átomos de hidrogênio do anel benzênico do tosil não foram observados (dd, 7,41 ppm e 7,78 ppm).

Na **Tabela VI. 3** são comparados os deslocamentos químicos obtidos experimentalmente e da literatura referente ao espectro de RMN <sup>13</sup>C para a βCDSH. Conforme pode ser observado os deslocamentos químicos obtidos experimentalmente estão em excelente concordância com os dados provenientes da literatura<sup>15</sup> indicando o sucesso da metodologia de síntese empregada. Dois padrões de deslocamento químico para <sup>13</sup>C foram observados indicando a quebra

de simetria da molécula de ciclodextrina como resultado da mono-substituição na mesma.

-	Grupo	$\delta$ (experimental)	δ(ref. 15)
-	C(6')	25,7	25,5
	C(6)	59,9	59,7
	C(5')	71,1	70,6
	C(5)	72,0	71,8
	C(2); C(3'); C(3)	72,4; 72,8; 73,1	72,3; 72,6; 72,9
	C(4)	81,5	81,3
	C(4')	84,1	84,0
	C(1)	101,9	101,7

**Tabela VI. 3.** Comparação dos deslocamentos químicos para C<sup>13</sup> obtidos experimentalmente com os provenientes da literatura<sup>15</sup>.

O espectro RMN <sup>13</sup>C, de forma similar ao RMN <sup>13</sup>H, indicou que os grupos tosil presentes na molécula de partida foram eficientemente removidos. Assim sendo, os deslocamentos químicos de carbono em 21 ppm (s, C, CH<sub>3</sub>) e em 128,8; 130,9; 134,3; 145,9 ppm (carbono anel aromático) não foram observados.

Com o propósito de confirmar a identidade do produto obtido foi novamente empregada a técnica MALDI-TOF-MS no modo de íon positivo, que por sua vez detectou um íon de m/z 1173,30 para [M+Na]<sup>+</sup> bem como um íon de m/z 1189,34 para [M+K]<sup>+</sup> (**Figura VI. 8**).

A massa (z) calculada para a molécula  $C_{42}H_{70}O_{34}S$  a partir de  $[M+Na]^+$  e  $[M+K]^+$  foi 1150,31 e 1150,24 respectivamente, apresentando excelente concordância com a massa molecular esperada para a mono(6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -cyclodextrina e, portanto corroborando as informações obtidas por RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C apresentadas anteriormente.



Massa /z

**Figura VI. 8**. Espectro MALDI-TOF da molécula de mono(6-deoxi-6-mercapto)-β-cyclodextrina.

Do exposto, fica evidente a eficiência do método empregado para a síntese da mono-(6-deoxi-mercapto)-β-ciclodextrina usada posteriormente na construção de monocamadas auto-organizadas conforme apresentado nas seções seguintes.

## VI. 7. Espessura e constante dielétrica de filmes de βCDSH sobre o disco sensor

Com o propósito de promover a adsorção da  $\beta$ CDSH foram empregadas soluções etanólicas desta molécula. O etanol foi escolhido como solvente uma vez que é o solvente mais usado na construção de monocamadas auto-organizadas de tióis, de forma que os dados obtidos pudessem ser analisados comparativamente com a ampla literatura relacionada com a adsorção de outros derivados de tióis bem como a introdução do grupo –SH na molécula de cyclodextrina reduz sua solubilidade em meio aquoso<sup>108</sup>. Assim sendo, o etanol foi empregado como líquido padrão ( $\epsilon_4 = 1,85$ ) e duas soluções binárias de composição diferente foram usadas como segundo e terceiro meio (etanol/água 75/25 [ $\epsilon_4 = 1,83$ ] e etanol/água 50/50 [ $\epsilon_4 = 1,81$ ]). O emprego destas soluções tem por fim evitar que líquidos de constante dielétrica significativamente diferentes

sejam empregados de forma que a abertura angular empregada (4 graus) seja insuficiente para o monitoramento da troca de meio.

Sob tais condições, seis curvas de refletância foram obtidas com o propósito de estimar a espessura e a constante dielétrica dos filmes da ciclodextrina. Inicialmente, a célula de medidas ópticas foi cheia com a solução etanólica e as curvas de refletância foram obtidas. Após esta etapa, a solução etanólica foi removida da célula e a primeira solução binária etanol-água (75/25) foi adicionada seguindo-se a obtenção da curva de refletância. Posteriormente, o mesmo procedimento foi conduzido para a segunda solução binária (50/50). Neste sentido, três espectros de referência foram obtidos para comparação com as curvas obtidas para o sistema prisma/filme de ouro/monocamada auto-organizada/líquido.

Após a obtenção dos espectros de referência para o etanol e as duas soluções binárias, a célula foi lavada e cheia com solução etanólica da  $\beta$ CDSH seguindo-se com o monitoramento do ângulo SPR pelo período de 2h. Por fim, a célula foi cheia com etanol e a curva de refletância foi novamente obtida para posterior comparação com a curva obtida neste meio na ausência do filme de  $\beta$ CDSH (**Figura VI. 9**).



**Figura VI. 9**. Curvas de refletância para filmes de ouro em etanol (linha sólida) e a mesma superfície após adsorção da  $\beta$ CDSH em etanol (linha interrompida). O deslocamento da posição do mínimo de refletância ( $\theta_{SPR}$ ) é usada na determinação da relação entre a constante dielétrica e a espessura do filme.

Então, o mesmo procedimento foi repetido para as duas soluções binárias. A obtenção das curvas de refletância na presença e ausência do filme de  $\beta$ CDSH permitiu que os deslocamentos no mínimo de refletância ( $\Delta k_{min}$ ) fossem obtidos para a solução etanólica bem como para as soluções binárias (75/50 e 50/50), respectivamente 10000, 12000 e 14000 m<sup>-1</sup> empregando a relação a seguir<sup>49,70</sup>:

$$\Delta k = (\omega/c)(\varepsilon_1)^{1/2} \operatorname{sen}(\Delta \theta) \qquad (Equação VI. 1)$$

onde,  $\omega$  representa a freqüência angular da radiação incidente, c a velocidade da luz no vácuo e  $\varepsilon_1$  a constante dielétrica do prisma usado. Os demais termos apresentam-se descritos anteriormente no texto.

A partir dos valores de ( $\Delta k_{min}$ ) obtidos os conjuntos de soluções para valores de espessura e constante dielétrica dos filmes formados foram obtidos empregando a expressão a seguir

$$\Delta k_{mim} = d_3 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{(\varepsilon_r \varepsilon_4)^{\frac{3}{2}}(\varepsilon_3 - \varepsilon_4)}{\varepsilon_3 (\varepsilon_r - \varepsilon_4)^2}$$
(Equação VI. 2)

onde  $\Delta k_{min}$  representa a variação da posição do mínimo na curva de refletância SPR em função da constante dielétrica do meio ( $\epsilon_4$ ). As variáveis  $\epsilon_3$  e  $\epsilon_r$  representam as constantes dielétricas do filme investigado e da superficie metálica usada, respectivamente.

Ao avaliar a *Equação VI. 2* foi verificado que um erro de 5% no valor da parte real da constante dielétrica do filme de ouro resulta em incerteza da ordem de 5% na estimativa do valor de  $\varepsilon_3$ . Contudo, tem sido relatado que o erro na determinação da componente real da constante dielétrica do filme de ouro usando SPR é menor que 1% (para filmes de ouro com expessura entre 40 e 75 nm).<sup>69</sup> Assim sendo, os valores da constante dielétrica e da espessura do filme de ouro especificados pelo fabricante (d<sub>2</sub> = 50 nm) foram usados para o tratamento de dados.

Conforme pode ser verificado na *Equação VI.* 2 a variação de  $\Delta k_{min}$  depende de  $\lambda$ ,  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_4$ , d<sub>3</sub> e  $\epsilon_3$ . Por outro lado, caso as variáveis  $\lambda$ ,  $\epsilon_r$  e  $\epsilon_4$  sejam mantidas constantes a dependência de  $\Delta k_{min}$  varia, exclusivamente, com d<sub>3</sub> e  $\epsilon_3$ . Do exposto

pode ser verificado que são necessários, no mínimo, duas equações para obtermos os valores exatos da espessura e da constante dielétrica de um filme orgânico e, consequentemente, ficam evidentes três possiveis alternativas para a determinação de d<sub>3</sub> e  $\epsilon_3$  fundamentadas na variação de  $\lambda$ ,  $\epsilon_r$  ou  $\epsilon_4$ .

Considerando que a troca de meio não altera significativamente os diferentes valores de  $\Delta k_{min(1)}$ ,  $\Delta k_{min(2)}$  e  $\Delta k_{min(3)}$  esta metodologia foi empregada para determinação da constante dielétrica e espessura dos filmes mediante a geração de três expressões mediante o uso de *Equação VI. 2*.

Desta forma, foram obtidos três conjuntos de soluções referentes a combinações de d<sub>3</sub> e  $\varepsilon_3$ . Para cada valor de ( $\Delta k_{min}$ ), foi construída uma curva mediante a variação do valor esperado de constante dielétrica entre 1,9 e 2,4. Portanto, foi obtida uma curva com o emprego do etanol, uma para a solução binária 75/25 e outra para a solução binária 50/50 (**Figura VI. 10**).



**Figura VI. 10**. Relação gráfica entre espessura e constante dielétrica para o filme de  $\beta$ CDSH obtidos em etanol, solução binária etanol/água (75/25) e solução binária (50/50). Dados obtidos mediante o uso da Equação VI. 2.

Conforme pode ser verificado, as curvas obtidas apresentaram um ponto de intersecção correspondendo aos valores reais de espessura e constante dielétrica para o filme de βCDSH. Assim sendo, foi verificado que a exposição da superfície

metálica à solução de  $\beta$ CDSH proporcionou a formação de um filme de constante dielétrica e espessura equivalentes a 2,0 e 12 angstrom, respectivamente.

Considerando o comprimento teórico estimado para uma molécula de  $\beta$ CDSH, a espessura observada está em excelente concordância com o esperado para uma monocamada. Contudo, o valor da constante dielétrica calculado para os filmes confeccionados de  $\beta$ CDSH foi inferior àqueles esperados para uma completa monocamada<sup>70</sup>.

Neste sentido, o valor de constante dielétrica para os filmes de  $\beta$ CDSH no estado final ( $\epsilon_3 = 2,0$ ) foi comparado aos valores de constante dielétrica para filmes de organo-tióis ( $\epsilon_3 = 2,25$ ) mediante o uso da teoria de Maxwell Garnett conforme expresso à seguir<sup>109</sup>:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_4 \frac{\left(1 + 2q\left(\frac{(\varepsilon_3 - \varepsilon_4)}{(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4)}\right)\right)}{\left(1 - q\left(\frac{(\varepsilon_3 - \varepsilon_4)}{(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4)}\right)\right)}$$
(Equação VI. 3)

onde, q representa a fração de volume (cobertura de superfície) ocupada pelas moléculas de  $\beta$ CDSH,  $\epsilon_3$  e  $\epsilon_4$  são as constantes dielétricas do filme completamente formado e da solução, respectivamente.

Considerando que os filmes de  $\beta$ CDSH obtidos não formaram uma monocamada completa o valor de  $\varepsilon_3 = 2,0$  foi usado como  $\varepsilon_{eff}$  na *Equação VI. 3.* Assim sendo, usando um valor de  $\varepsilon_3 = 2,25$  (filmes orgânicos finos) foi calculada uma cobertura aparente (q) de 62 (± 2) %. Em tal cálculo foi empregando um  $\varepsilon_4$  igual a 1,85 (do etanol). A cobertura parcial da superfície de ouro pelo filme de  $\beta$ CDSH confeccionado indica que o filme de ciclodextrina com um pequeno espaçador entre a molécula e a superfície do eletrodo não possibilitam uma organização tão efetiva das moléculas de ciclodextrina de forma que estes filmes podem apresentar uma elevada concentração de defeitos. Um aspecto de grande relevância sobre a capacidade de cobertura parcial dos filmes de  $\beta$ CDSH é que o elevado grau de defeitos nestes filmes pode favorecer a distribuição de moléculas sobre a superfície de forma que os efeitos estéricos intermoleculares sejam menos

expressivos<sup>110</sup>. Como resultado, é plausível que o uso destes filmes para modificação de eletrodo com espécies eletroativas incluídas na cavidade das moléculas de  $\beta$ CDSH minimize as interações intermoleculares entre os sítios eletroativos de forma que sistemas mais reversíveis sejam alcançados.

Um aspecto de grande relevância é que a espessura obtida para os filmes de  $\beta$ CDSH foi menor que a esperada para um empacotamento molecular considerando um alinhamento perpendicular dos cones da molécula de ciclodextrina (d<sub>3</sub>~15.3 A) e maior que o valor esperado para um arranjo molecular cujos cones apresentem-se paralelos à superfície (d<sub>3</sub>~7.8 A) o que pode estar associado com a presença de moléculas adsorvidas "fisicamente" à uma primeira monocamada molecular adsorvida "quimicamente" sobre a superfície do ouro ou, tal valor intermediário de espessura encontrado pode ser o resultado de uma inclinação nos cones da molécula de ciclodextrina<sup>1</sup>. Com o propósito de obter mais informações sobre o presente sistema foram então conduzidos estudos de cinética de adsorção destas moléculas sob condições hidrodinâmicas e em sistema hidrostático.

## VI. 8. Cinética de adsorção da mono-(6-deoxi-6-mercapto)-βciclodextrina

A espessura relativa do filme de  $\beta$ CDSH durante o processo de adsorção foi determinada usando o valor da constante dielétrica obtida para os filmes completamente formados. Durante o processo de adsorção as moléculas de  $\beta$ CDSH produzem uma monocamada parcialmente formada de forma que o valor da constante dielétrica varia entre a do etanol ( $\epsilon = 1,85$ ) e a de uma monocamada completamente formada ( $\epsilon = 2,0$ ). Uma forma simplificada de tratar tal sistema descontínuo é através da teoria de Maxwell-Garnet<sup>111</sup>. De acordo com esta teoria, sistemas não-homogêneos podem ser tratados equivalentemente a sistemas homogêneos através de uma constante dielétrica efetiva ( $\epsilon_{eff}$ ) conforme apresentado na *Equação VI. 3*.

Tendo em vista a necessidade de um controle conjunto do processo de adsorção e da espessura dos filmes para uma interpretação sem ambigüidades, o ângulo SPR foi convertido em espessura relativa. Assim, a cobertura superficial pode ser interpretada em termos de variação da espessura dos filmes ou constante dielétrica efetiva conforme previamente verificado<sup>48</sup>. As variações na cobertura de superfície podem ser correlacionadas com a espessura relativa dos filmes através da relação:

 $d_{3(relativo)}$  representa a espessura relativa do filme em um tempo, t, durante o processo de cinético,  $d_{3(filme\ completo)}$  a espessura final do filme e q a cobertura superficial obtida da relação  $\Delta\theta/\Delta\theta_{(filme\ completo)}$  ( $\Delta\theta$  representa a variação no ângulo SPR no tempo, t, e  $\Delta\theta_{(filme\ completo)}$  o deslocamento do ângulo SPR máximo obtido durante a investigação do processo de adsorção.

A espessura relativa do filme durante o processo de adsorção foi estimada empregando a *Equação VI. 4* e o processo de adsorção do tiol sobre a superfície do substrato de trabalho foi monitorado *in situ* e em *tempo real* conforme pode ser observado na **Figura VI. 11**.



**Figura VI. 11**. Adsorção da molécula de  $\beta$ CDSH a partir de uma solução 0,5 mmol L<sup>-1</sup> (linha sólida). A linha pontilhada representa a curva teórica obtida para um modelo de multicamadas apresentado a seguir.

Conforme pode ser observado na **Figura VI. 11**, os valores obtidos para a espessura dos filmes são superiores àqueles esperados para uma monocamada de moléculas de  $\beta$ CDSH, estejam elas alinhadas paralelamente ou perpendicularmente à superfície. Assim sendo, sob as condições adotadas para o estudo do presente processo de adsorção, foi inicialmente levantado a hipótese da formação de multicamadas como fator responsável pelos elevados valores observados na espessura do filmes.

Com o propósito de considerar os efeitos da adsorção física de moléculas de βCDSH e, consequentemente, a formação de multicamadas sobre a superfície do ouro, foi assumido que uma primeira camada molecular é formada nos sítios de adsorção do metal (Au) e, posteriormente, uma segunda camada é adsorvida sobre a primeira conforme apresentada na *Equação VI. 5a* e na *Equação VI. 5b*:

$$A+Au \xrightarrow{k_{a1}} A_{1}-Au, \qquad (Equação VI. 5a)$$

$$A+A_{1}-Au \xrightarrow{k_{a2}} A_{2}A_{1}-Au, \qquad (Equação VI. 5b)$$

onde, A representa o adsorbato ( $\beta$ CDSH) bem como A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> são os adsorbatos na primeira e na segunda camada. Assim sendo, considerando que k<sub>a1</sub> e k<sub>d1</sub> representam as constantes de velocidade referentes à adsorção e desorção de moléculas durante a formação da primeira camada, respectivamente, e que k<sub>a2</sub> e k<sub>d2</sub> referem-se aos mesmos processos (adsorção e desorção) ocorrendo durante a formação da segunda camada, então as equações diferenciais referentes ao processo de formação das duas camadas podem ser representado por:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_{a1}C - (k_{a1}C + k_{d1})\theta_1 + k_{d1}\theta_2$$
 (Equação VI. 6a)

е

 $\frac{d\theta_2}{dt} = k_{a2}C\theta_1 - (k_{a2}C + k_{d2})\theta_2$  (Equação VI 6b)

onde  $\theta_1$  representa a cobertura associada com a primeira monocamada sendo uma expressão do número de sítios de adsorção ocupados como resultado da formação da primeira monocamada,  $\theta_2$  está associado com a segunda camada e C é a concentração de moléculas de  $\beta$ CDSH. Contudo, considerando que a interpretação de dados proveniente de cinética complexa tem sido conduzida com as equações de velocidade em sua forma integral, e não com suas formas diferenciais<sup>112</sup>, a *Equação VI. 6a* e a *Equação VI. 6b* foram integradas e o processo de adsorção como um todo representado pela soma das etapas individuais como apresentado a seguir (Apêndice 1):

$$\theta_{1} = \left[\frac{(k_{a2} + k_{d2})k_{a1}C}{k_{obs,1}k_{obs,2}}\right] + \left[\frac{k_{a1}C}{k_{obs,1} - k_{obs,2}}\right]x$$

$$\left\{\left[\frac{(k_{a2}C + k_{d2}) - k_{obs,1}}{k_{obs,1}}\right]\exp(-k_{obs,1}t) - \left[\frac{(k_{a2}C + k_{d2}) - k_{obs,2}}{k_{obs,2}}\right]\exp(-k_{obs,2}t)\right\}$$



$$\theta_{2} = \left[\frac{k_{d2}Ck_{a1}C}{k_{obs,1}k_{obs,2}}\right] + \left[\frac{k_{a1}C}{k_{obs,1}-k_{obs,2}}\right]x$$
$$\left\{\left[\frac{(k_{a2}C)}{k_{obs,1}}\right]\exp(-k_{obs,1}t) - \left[\frac{k_{a2}C}{k_{obs,2}}\right]\exp(-k_{obs,2}t)\right\}$$

(Equação VI. 7b)

е

$$\theta = \left\{ \left[ \frac{-k_{a1}C}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \right] \left[ \frac{(k_{a2}C + k_{d2}) + k_{a2}C - k_{obs,1}}{k_{obs,1}} \right] \left[ 1 - \exp(-k_{obs,1}t) \right] \right\} + \left\{ \left[ \frac{-k_{a1}C}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \right] \left[ \frac{(k_{a2}C + k_{d2}) + k_{a2}C - k_{obs,2}}{k_{obs,2}} \right] \left[ 1 - \exp(-k_{obs,2}t) \right] \right\}$$

onde

$$k_{obs,1} = \frac{k_{a1}C + k_{d1} + k_{a2}C + k_{d2}}{2} + \sqrt{\left(\frac{k_{a1}C + k_{d1} + k_{a2}C + k_{d2}}{2}\right)^2 - (k_{a1}k_{a2}C^2 + k_{a1}k_{d2}C + k_{d1}k_{d2})}$$

(Equação VI. 8a)

$$k_{obs,2} = \frac{k_{a1}C + k_{d1} + k_{a2}C + k_{d2}}{2} -$$

$$\sqrt{\left(\frac{k_{a1}C + k_{d1} + k_{a2}C + k_{d2}}{2}\right)^2 - (k_{a1}k_{a2}C^2 + k_{a1}k_{d2}C + k_{d1}k_{d2})}$$

#### (Equação 8b)

Assim, a curva referente à adsorção da molécula de mono(6-deoxi-6mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina foi empregada para a obtenção de k<sub>obs,1</sub> e k<sub>obs,2</sub> mediante o emprego da *Equação VI. 7c* conforme apresentado anteriormente na **Figura VI. 11**. Embora tenha sido obtido uma excelente correlação entre o modelo proposto e os dados obtidos experimentalmente, os valores de k<sub>obs,1</sub> foram menores que o esperado para um simples processo seguindo a isoterma de Langmuir conforme previsto pela primeira etapa do modelo de adsorção proposto (*Equação VI. 5a*)<sup>48</sup>.

Considerando que as constantes de velocidade referente à reação de ligação química de tióis à superfície do ouro deve ser muito elevada como resultado da alta afinidade entre as espécies<sup>48</sup>, bem como valores de  $k_{obs,1}$  que estão na mesma ordem de grandeza de constante de velocidade para transporte de massa<sup>113</sup>, o efeito do transporte de massa para a superfície do ouro pode estar provocando a subestimação dos valores de  $k_{obs,1}$  obtidos. Neste sentido, já que o diagnóstico e a análise da influência do transporte de massa sobre a interação entre o adsorbato e o ouro parece ser essencial para a interpretação dos dados obtidos, a aplicação sem ambigüidade do modelo descrito pela *Equação VI. 7c* foi conduzido sob fluxo com o propósito de excluir os efeitos do transporte de massa tal que foi observado que a espessura dos filmes sob convecção forçada foi menor que as espessuras observadas em condições quiescentes.

Assim, os elevados valores de espessura obtidos nos sistemas sem convecção forçada podem ser atribuídos à presença de moléculas adsorvidas fisicamente sobre a primeira camada molecular adsorvida quimicamente, o que não ocorreu quando as condições de convecção forçada foram estabelecidas conforme tem sido observado para outros tióis<sup>114</sup>.

Os efeitos do transporte de massa sobre os parâmetros cinéticos do evento de interação da molécula de  $\beta$ CDSH com os sítios de adsorção do ouro pode ser verificado na **Figura VI. 12***a* e na **Figura VI. 12***b*.



**Figura VI. 12.** Curvas obtidas da fase de associação da Figura VI. 11 na forma diferencial  $d\theta dt^{-1}$  versus  $\theta$ . (a) sistema quiescente e (b) sob fluxo a uma velocidade de 30  $\mu$ Ls<sup>-1</sup>.

O primeiro estágio do processo de adsorção (monitorado durante 10 min) foi linearizado considerando a forma diferencial da etapa descrita pela *Equação VI. 5a* (considerando a natureza Langmuiriana do processo):

$$d\theta_1 dt^{-1} = k_a C \theta_{max} - (k_a C + k_d) \theta_1 \qquad (Equação VI. 9)$$

onde  $\theta_{max}$  representa a máxima cobertura obtida durante a primeira etapa do processo de adsorção e  $\theta_1$  a cobertura superficial para um determinado tempo, t. k<sub>a</sub> e k<sub>d</sub> representam as constantes de associação e dissociação e C a concentração do tiol empregada. Conforme previsto pela Equação VI. 9 a primeira etapa do processo de adsorção, na ausência de limitações de transporte de massa, deve apresentar um comportamento linear nos gráficos  $d\theta_1 dt^{-1}$  versus  $\theta_1$ . Contudo, sob condições estacionárias da solução o gráfico apresenta uma região onde a variável  $d\theta_1 dt^{-1}$  é independente de  $\theta_1$ , o que é bem conhecido por indicar que nos estágios iniciais do processo a velocidade do processo de adsorção é superior à velocidade do transporte de massa<sup>113</sup>. Portanto, os experimentos de adsorção seguintes foram conduzidos sob condições de convecção forçada. Considerando o comportamento linear observado entre as variáveis  $d(d_3)dt^{-1} e d_3$ , conforme esperado para um processo Langmuiriano, o processo de adsorção do tiol foi modelado seguindo um modelo de adsorção e re-arranjo molecular em duas etapas tal que na primeira o tiol adsorve rapidamente e então as moléculas adsorvidas se re-organizam. Então, é assumido que as moléculas adsorvidas na primeira etapa podem ser desorvidas e re-arranjadas buscando um melhor agrupamento molecular em superfície conforme representado na Equação VI. 10a e Equação VI. 10b:

A+Au
$$k_a \\ \hline k_d$$
Ai–Au,(Equação VI. 10a)Ai-Au $k_t \rightarrow$  Ar–Au,(Equação VI. 10b)

onde A representa o adsorbato, Au é o sitio de adsorção, A<sub>i</sub> representa a espécie adsorvida inicialmente e A<sub>r</sub> são as espécies re-arranjadas na monocamada. Portanto, se  $k_a$  e  $k_d$  denotar as constantes de associação e dissociação e  $k_t$  for a constante de velocidade para o re-arranjo do tiol durante a segunda etapa da adsorção, as equações de velocidade podem ser representadas por:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_a C - (k_a C + k_d + k_t)\theta_1 - k_a C\theta_2$$
 (Equação VI. 11a)  
e

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_t \theta_1$$
 (Equação VI. 11b)

onde  $\theta_1$  é a cobertura no primeiro estágio da adsorção,  $\theta_2$  representa a cobertura após a organização da monocamada e  $\theta$  é a cobertura total no processo de adsorção. C é a concentração do adsorbato. A integração da *Equação VI. 11a* e *Equação VI. 11b* gera expressões que fornecem a dependência da formação da monocamada em relação ao tempo para a primeira e segunda etapa (ver Apêndice 2). Assim,

$$\theta_{1} = \frac{-k_{a}C}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \left[ \exp(-k_{obs,1}t) - \exp(-k_{obs,2}t) \right] \quad (Equação VI. 12a)$$

$$\theta_{2} = \frac{-k_{a}C}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \left\{ \frac{k_{t}}{k_{obs,1}} \left[ 1 - \exp(-k_{obs,1}t) \right] - \frac{k_{t}}{k_{obs,2}} \left[ 1 - \exp(-k_{obs,2}t) \right] \right\}$$

$$(Equação VI. 12b)$$

е

$$\theta = \frac{-k_a C(k_t - k_{obs,1})}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})k_{obs,1}} \Big[ 1 - \exp(-k_{obs,1}t) \Big] + \frac{-k_a C(k_t - k_{obs,2})}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})k_{obs,2}} \Big[ 1 - \exp(-k_{obs,2}t) \Big]$$
(Equação VI. 12c)

$$k_{obs,1} = \frac{k_a C + k_d + k_t}{2} + \sqrt{\left(\frac{k_a C + k_d + k_t}{2}\right)^2 - k_a k_t C}$$
(Equação VI. 13a)  
$$k_{obs,2} = \frac{k_a C + k_d + k_t}{2} - \sqrt{\left(\frac{k_a C + k_d + k_t}{2}\right)^2 - k_a k_t C}$$
(Equação VI. 13b)

Neste sentido, os dados obtidos experimentalmente foram interpretados usando a *Equação VI 12c* conforme pode ser verificado no sensorgrama representativo da adsorção de  $\beta$ CDSH a partir de uma solução etanólica 0,5 mmolL<sup>-1</sup> (**Figura VI. 13**) tal que foram obtidos os valores de k<sub>obs,1</sub> e k<sub>obs,2</sub> para o processo de adsorção e re-arranjo molecular.


**Figura VI. 13**. Adsorção da  $\beta$ CDSH a partir de uma solução 0,5mmolL<sup>-1</sup> (linha sólida). A linha pontilhada representa a curva teórica obtida mediante ajuste dos parâmetros contidos na Equação VI. 12c.

A **Figura VI. 14** mostra a cinética de adsorção da molécula de mono (6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina em diferentes concentrações. A evolução da espessura com o tempo foi obtida usando quatro diferentes concentrações do adsorbato (1  $\mu$ molL<sup>-1</sup>, 10  $\mu$ molL<sup>-1</sup>, 100  $\mu$ molL<sup>-1</sup> and 500  $\mu$ molL<sup>-1</sup>).



**Figura VI. 14**. Adsorção da molecula de  $\beta$ CDSH sobre a superfície de ouro a partir de soluções etanólicas em diferentes concentrações do adsorbato: (a) 1  $\mu$ molL<sup>-1</sup>, (b) 10  $\mu$ molL<sup>-1</sup>, (c) 100  $\mu$ molL<sup>-1</sup>, (d) 500  $\mu$ molL<sup>-1</sup>.

Conforme pode ser observado, há um aumento na capacidade de cobertura de superfície à medida que a concentração do adsorbato foi aumentada até alcançar a concentração de 500  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>. A completa cobertura superficial foi obtida somente quando foram empregadas concentrações de adsorbato superiores a 500  $\mu$ molL<sup>-1</sup> e após 2 horas de monitoramento do processo. A espessura máxima obtida para estas concentrações mais elevadas foi 12 angstrom, o que está em concordância com o valor previamente determinado bem como está em concordância com a formação de uma monocamada<sup>31</sup>. Assim sendo, considerando a aplicação do modelo proposto sobre as curvas de adsorção foram obtidos os valores de k<sub>obs,1</sub> e k<sub>obs,2</sub> conforme apresentado na **Tabela VI. 4**.

**Tabela VI. 4**. Valores de  $k_{obs,1}$  e  $k_{obs,2}$  determinados a partir dos dados obtidos experimentalmente aplicando o modelo de adsorção e re-arranjo molecular para diferentes concentrações da molécula de mono(6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina.

[βCDSH] / μmolL <sup>-1</sup>	k <sub>obs,1</sub> / s <sup>-1</sup>	k <sub>obs,2</sub> / s <sup>-1</sup>
1	0,0027±(0,0015)	0,00032±(0,0002)
10	0,0029±(0,0008)	0,0005±(0,0002)
50	0,0058±(0,0009)	0,0015±(0,0005)
100	0,0089±(0,001)	0,0017±(0,0007)
500	0,035±(0,002)	0,0022±(0,0009)

De forma diferente do modelo de Langmuir a aplicação do modelo desenvolvido para obtenção das constantes de associação, dissociação e rearranjo requer uma combinação das expressões que relacionam  $k_{obs}$  com  $k_a$ ,  $k_d$  e  $k_t$ . Neste sentido, a combinação dos valores de  $k_{obs}$  obtidos (soma e a

multiplicação) apresentam relações simples com  $k_a$ ,  $k_d$  e  $k_t$  conforme pode ser verificado a seguir:

$$k_{obs,1} + k_{obs,2} = k_a C + k_d + k_t$$
 (Equação VI. 14a)

е

$$k_{obs,1}k_{obs,2} = k_a k_t C$$
 (Equação VI. 14b)

Mediante o emprego da *Equação VI. 14a* foi construído um gráfico de  $k_{obs,1}+k_{obs,2}$  vs C para uma série de concentrações diferentes de  $\beta$ CDSH resultando numa tendência retilínea com valor do coeficiente angular igual a  $k_a$  e intercessão com eixo y em  $k_d+k_t$  conforme pode ser verificado na **Figura VI. 15**.





De forma similar a relação entre  $k_{obs,1}k_{obs,2}$  vs C foi verificada (aplicando a *Equação VI. 14b*) resultando num comportamento linear (**Figura VI. 16**) a partir do qual foi obtido o valor de  $k_a k_t$ .



**Figura VI. 16**. Dependência de  $k_{obs,1} \times k_{obs,2}$  com a concentração e no intervalo de concentração HS $\beta$ CD entre 1  $\mu$ molL<sup>-1</sup> a 0,5 mmolL<sup>-1</sup>. A partir do coeficiente angular do ajuste linear foi obtido o valor de  $k_a k_t$ .

Como resultado, foram obtidos os valores de k<sub>a</sub>, k<sub>d</sub> and k<sub>t</sub>, respectivamente, 69 (±1) Lmol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, 0,00039 (±0,0005) s<sup>-1</sup> e 0,0023 ±0,00004) s<sup>-1</sup>. Tendo por base o presente resultado, é possível assumir que muitas moléculas são adsorvidas num estágio inicial e, então são re-arranjadas para formar um melhor agrupamento superficial seguindo o modelo proposto. Com o propósito de corroborar a primeira etapa Langmuiriana observada para a adsorção da molécula de β-CDSH, a isoterma experimental foi ajustada com um modelo cinético que considera as interações laterais entre os adsorbatos tal como a cinética de Elovich<sup>115</sup>. Como é bem conhecido para o comportamento cinético de Elovich (*Equação VI. 15a* e *Equação VI. 15b*) o adsorbato deve superar uma barreira de energia para ligar aos sítios tal que:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\tau} (1 - \theta) \exp(-\frac{\alpha \theta}{RT})$$
 (Equação VI. 15a)

ou na sua forma integrada,

134

$$\theta(t) = \theta_{mono} \left[1 - \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\exp(-\alpha/RT)}\right]$$
 (Equação VI. 15b)

onde  $\tau$  representa a constante de tempo referente ao processo de adsorção e vem a ser similar à constante de velocidade aparente mencionada anteriormente,  $\alpha$ representa a máxima energia de ativação que uma molécula tem de superar para adsorver quimicamente, R e T a constante dos gases e a temperatura absoluta do sistema e  $\theta_{mono}$  a concentração de superfície referente à máxima cobertura.

Como resultado do processo de ajuste entre os dados teórico e experimental obtido foi verificado um valor de  $\alpha$  = 0, o que consiste no limite da cinética de Elovich comportando-se como um processo Langmuiriano<sup>115</sup>. Neste sentido, após o controle do processo de adsorção do tiol bem como do processo de organização molecular foi investigada a permeseletividade dos filmes eletroquimicamente com o propósito de garantir uma cobertura de superfície ideal visando a exploração da capacidade de encapsulamento das moléculas de ciclodextrina.

VI. 9. Comportamento eletroquímico dos filmes de mono(6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina frente às moléculas de ferro/ferricianeto [Fe(CN)6]<sup>3-/4-</sup> e ácido ferrocenomonocarboxílico (FcCO<sub>2</sub>H)

Conforme verificado anteriormente, a constante dielétrica da monocamada auto-organizada de mono (6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina foi menor que a esperada para um perfeito agrupamento de moléculas adsorvidas ( $\varepsilon_3 = 2.25$ )<sup>70</sup> indicando uma cobertura incompleta da superfície. Conforme foi verificado a constante dielétrica encontrada ( $\varepsilon_3 = 2.0$ ) foi considerada na *Equação VI. 4* como sendo a constante dielétrica efetiva de forma que foi encontrado um q de 62%. Portanto, a superfície de ouro modificada apenas com  $\beta$ CDSH não pode ser empregada diretamente com sucesso na construção de filmes seletivos já que estes filmes apresentam vazios de forma que as moléculas do "guest" podem permear livremente através destes defeitos e chegar à superfície do eletrodo prejudicando sua seletividade. Com o propósito de pré-encher a superfície exposta existente entre as moléculas de ciclodextrina (cerca de 40% da superfície de ouro inicial) foram empregadas moléculas de MUA já que estas moléculas promovem um bloqueio à transferência eletrônica durante a oxidação de moléculas eletroativas.<sup>116</sup>

Assim, o eletrodo de ouro modificado com  $\beta$ CDSH foi imerso em uma solução etanólica de MUA para promover uma completa cobertura da superfície do eletrodo de ouro. Para testar a eficiência da molécula de MUA no préenchimento dos vazios na SAM de  $\beta$ CDSH foram testadas as permeabilidades de diferentes monocamadas usando as moléculas de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> e FcCO<sub>2</sub>H usadas como "sondas" redox sobre o eletrodo de ouro limpo (curva 1), eletrodo de ouro modificado com MUA (curva 2), eletrodo de ouro modificado com mono(6-deoxi-6mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ CDSH) (curva 3) e o eletrodo de ouro modificado com a monocamada mista de MUA/ $\beta$ CDSH (curva 4).

A **Figura VI. 17**a mostra voltamogramas cíclicos referentes aos processos eletroquímicos das moléculas de  $[Fe(CN)_6]^{3./4-}$  sobre eletrodo de ouro modificado com vários tipos de filmes e a **Figura VI. 18***a* mostra a representação esquemática da interação entre a monocamada e a molécula eletroativa. O eletrodo de ouro modificado com uma monocamada mista de ácido 11-mercapto-undecanóico e mono (6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina apresentam um comportamento não-Faradáico tal que não são observados picos referentes à oxidação ou redução da molécula eletroativa.



**Figura VI. 17**. (a) Voltamogramas cíclicos em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCI contendo  $1 \text{ mmolL}^{-1}$  de  $K_3[Fe(CN)_6]$  para eletrodo de ouro limpo (1) e modificado com filmes de MUA (2),  $\beta$ CDSH (3) e monocamada mista de MUA/ $\beta$ CDSH (4). (b) Voltamogramas cíclicos em solução etanólica (etanol/água 50/50, v/v) contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCI e  $1 \text{ mmolL}^{-1}$  de ácido ferrocenomonocarboxílico para eletrodo de ouro limpo (1) e modificado com filmes de MUA (2),  $\beta$ CDSH (4).





**Figura VI. 18**. Diagrama esquemático referente à interação das moléculas de  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  (a) e ácido ferrocenomonocarboxílico com: (b) eletrodo limpo (1) MUA, (2)  $\beta$ CDSH (3) e monocamada mista MUA/ $\beta$ CDSH (4).

Este comportamento é plausível já que as moléculas de ferrocianeto e ferricianeto são maiores que a cavidade da molécula de  $\beta$ -ciclodextrina a assim não pode ser incluída dentro de sua cavidade, de forma que o acesso desta molécula eletroativa à superfície de ouro é eficientemente inibido pela monocamada mista bem como foi feito pela SAM de MUA (**Figura VI. 18**a, esquema 2 e 4).<sup>117</sup>

A densidade da monocamada ou permeabilidade da SAM foi verificada em termos da disponibilidade da superfície do eletrodo ( $\phi$ ) considerando a razão entre

a corrente do pico de oxidação medida no eletrodo modificado e a corrente do pico de oxidação medida no eletrodo limpo, tal que  $\phi$  pode ser expresso por<sup>118</sup>:

φ= i<sub>pa</sub> (eletrodo modificado com ciclodextrina)/i<sub>pa</sub> (eletrodo limpo) (*Equação VI. 16*)

A partir das curvas 1 e 3 apresentadas na **Figura VI. 17a** e empregando a *Equação VI. 16* é possível estimar um valor de cobertura de aproximadamente 0,65±2, o que está em excelente concordância com a cobertura obtida por SPR (0,62±2). Com o propósito de verificar a habilidade dos filmes de  $\beta$ CDSH confeccionados para incluir moléculas provenientes da solução, a interação da monocamada mista MUA/ $\beta$ CDSH foi investigada com a molécula de FeCO<sub>2</sub>H como molécula eletroativa já que está é bem conhecida por formar complexos com a  $\beta$ -ciclodextrina.<sup>119</sup>

Os voltamogramas cíclicos da oxidação e redução da molécula de FeCO<sub>2</sub>H sobre eletrodo de ouro modificado somente com mono (6-deoxi-6-mercapto)-βciclodextrina (**Figura VI. 17***b, curva (3*)) mostram que as correntes de pico referentes à oxidação e redução são afetadas somente levemente quando comparado com aquelas medidas sobre eletrodo de ouro limpo.

Uma vez que a βCD não forma barreira a esta molécula eletroativa, o acesso à superfície do eletrodo é feito através dos defeitos na monocamada de ciclodextrina bem como através da cavidade das moléculas de βCDSH imobilizadas sobre a superfície do ouro (**Figura VI. 18(b)**, esquema 3). Portanto, a monocamada de ciclodextrina não promove a supressão dos processos redox da molécula de ácido ferrocenomonocarboxílico (**Figura 17(b)**, curva 3) mostrando que é possível construir sistemas seletivos baseados em SAMs mistas. Na **Tabela VI. 5** são resumidos os parâmetros eletroquímicos obtidos as **Figura VI. 17**.

	I <sub>p</sub> [Fe(CN)6] <sup>3-/4-</sup>	I <sub>p</sub> FcCO <sub>2</sub> H
Eletrodo limpo	125 (±2)mAcm-2	52 (±2)mAcm-2
SAM de $\beta$ CDSH	43 (±2)mAcm-2	55 (±2) mAcm-2
SAM de MUA		
SAM mista de		34 (±2)mAcm-2
MUA/βCDSH		

**Tabela VI. 5**. Correntes de pico referente à oxidação e redução de espécies eletroativas sobre eletrodo de ouro modificado com diferentes espécies.

Com o propósito de confirmar que os filmes de ciclodextrina formam complexos de inclusão com as moléculas de FcCO<sub>2</sub>H foram conduzidos voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado com a monocamada mista após seu contato com soluções etanólicas de FcCO<sub>2</sub>H em eletrólito de suporte. A **Figura VI. 19** mostra que o eletrodo modificado com ciclodextrina inclui a molécula de ácido ferrocenomonocarboxílico em sua cavidade (linha contínua).

Para demonstrar que o eletrodo modificado com a SAM de MUA não inclui a molecula de FeCO<sub>2</sub>H, um eletrodo modificado apenas com MUA foi imerso na solução etanólica do ferroceno e transferido para o eletrólito de suporte e, finalmente, o voltamagrama foi obtido (**Figura VI. 19**, linha interrompida). Conforme pode ser observado, os voltamogramas cíclicos não apresentam picos de oxidação ou de redução devido a adsorção das moléculas do ferroceno.



**Figura VI. 19**. *Pré-concentração de ácido ferrocenomonocarboxílico sobre uma* monocamada mista de MUA/ $\beta$ CDSH (linha contínua) e o mesmo experimento sobre uma monocamada de MUA (linha interrompida).

No eletrodo modificado com *MUA/βCDSH* o voltamograma cíclico referente aos processos redox do ácido ferrocenomonocarboxilico apresentou um par redox com uma pequena separação entre os potenciais referentes ao processo de oxidação e o de redução ( $E_{pa} - E_{pc} = 25 \text{ mV}$ ) em similaridade aos processos redox de espécies imobilizadas sobre a superfície do eletrodo ( $E_{pa} - E_{pc} = 0 \text{ mV}$ )<sup>120</sup>. Embora as cargas referentes aos processos de oxidação e redução tenham sido similares, as larguras de pico a meia altura anódico e catódico ( $\Delta E_{pa,1/2} = 120 \text{ mV}$  e  $\Delta E_{pc,1/2} = 92 \text{ mV}$ ) apresentaram diferenças significativas. Considerando que o comportamento adsortivo ideal ( $\Delta E_p = 0 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_{p,1/2} = 90/n$  e  $i_{pa} = i_{pc}$ )<sup>120</sup> está relacionado com o comportamento nernestiano, é possível que a fuga da idealidade deva estar relacionado com a mobilidade da molécula de FcCO<sub>2</sub>H na cavidade da ciclodextrina como resultado da ausência de ligações covalentes entre a "hospodeira" e o "hospede".

Portanto, para o sistema em questão, podemos afirmar que a eletro-oxidação e eletro-redução do FcCO<sub>2</sub>H na cavidade da ciclodextrina não estão associadas com as condições previstas em um sistema adsortivo puramente Langmuiriano<sup>29</sup>.

Tal comportamento pode ser explicado pela existência de interações laterais entre as moléculas de FcCO<sub>2</sub>H e os átomos na cavidade da ciclodextrina.

A **Figura VI. 20** apresenta voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura de potencial. Conforme pode ser observado, embora haja uma relevância na interação entre as formas oxidada e reduzida da molécula de FcCO<sub>2</sub>H com a ciclodextrina, o comportamento da relação entre i<sub>pa</sub> ou i<sub>pc</sub> com v (velocidade de varredura do potencial elétrico) foi estritamente linear indicando a alta afinidade da cavidade pela molécula de FeCO<sub>2</sub>H.



**Figura VI. 20**. (a) Voltamogramas cíclicos em solução aquosa de KCI 0,1 mol L<sup>-1</sup> para eletrodo de ouro modificado com uma monocamada mista de MUA/ $\beta$ CDSH após pré-concentração de ácido ferrocenomonocarboxílico (solução contendo 1mmolL<sup>-1</sup>) a diferentes velocidades de varredura do potencial elétrico: v = 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mVs<sup>-1</sup>. (b) Corrente de pico vs velocidade de varredura do potencial elétrico.

Com o propósito de demonstrar que o eletrodo modificado com ácido 11mercapto-undecanóico não inclui a molécula de FeCO<sub>2</sub>H, um eletrodo modificado com moléculas de MUA foi imerso numa solução de ferroceno, nas mesmas condições em que o experimento foi conduzido com a monocamada mista e, transferido para o eletrólito de suporte. As medidas voltamétricas foram conduzidas (**Figura VI. 19**, *linha interrompida*) e não são verificados picos voltamétricos. O mesmo experimento de interação da molécula de ciclodextrina foi conduzido usando um eletrodo modificado com uma simples monocamada de  $\beta$ CDSH com o propósito de verificar os efeitos das moléculas de MUA nas monocamadas mistas. Neste sentido, o eletrodo de ouro modificado com  $\beta$ CDSH foi imerso em uma solução de FcCO<sub>2</sub>H (1mmol L<sup>-1</sup>) e, finalmente, transferido para o eletrólito de suporte (KCI 0,1 molL<sup>-1</sup>) e os voltamogramas cíclicos foram obtidos (**Figura VI. 21**).



**Figura VI. 21**. Voltamogramas cíclicos referente aos processos redox da molécula de  $FcCO_2H$  inclusa numa monocamada de  $\beta$ CDSH usando KCl 0.1 molL<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte do primeiro ao quarto ciclo de potencial. O quinto ciclo referese ao voltamograma para eletrodo modificado após transferência do eletrodo para uma solução contendo apenas eletrólito de suporte.

A corrente de pico anódico diminui significativamente do primeiro para o quarto ciclo, o que pode ser atribuído à saída das moléculas de FcCO<sub>2</sub>H da cavidade da molécula de ciclodextrina. Com o propósito de verificar que a redução da corrente de pico do primeiro ao quarto ciclo de potencial está associada com os processos redox da molécula de FeCO<sub>2</sub>H sob controle adsortivo e difusional o

eletrodo modificado com  $\beta$ CDSH foi transferido para uma nova solução de eletrólito de suporte e foi conduzido um quinto ciclo voltamétrico. Conforme pode ser observado, há uma completa ausência de picos voltamétricos associados à oxidação e redução da molécula de FeCO<sub>2</sub>H indicando a completa saída da molécula eletroativa da superfície do eletrodo modificado.

Embora o primeiro ciclo voltamétrico tenha apresentado um comportamento tipicamente adsortivo, a energia necessária resultante da interação entre a molécula de ácido ferrocenomonocarboxílico foi similar à manifestada nos processos redox da molécula de FcCO<sub>2</sub>H sob controle difusional. Neste sentido, pode ser observado uma melhoria da corrente de pico devido a transferência eletrônica envolvendo o material adsorvido<sup>29</sup>. Assim sendo, o potencial de pico referente aos processos anódicos e catódicos apresentaram comportamento de pré-picos de adsorção com potencial de pico deslocado negativamente devido a melhoria da transferência eletrônica resultante da interação entre as moléculas de βCDSH e FcCO<sub>2</sub>H. Este comportamento pode ser atribuído ao ambiente hidrofóbico criado pela molécula de ácido 11-mercapto-undecanóico que age favorecendo a formação do complexo hospede-hospedeiro. Considerando o conhecido mecanismo para as interações hospede-hospedeiro como sendo altamente dependentes do conteúdo de moléculas de água na cavidade das moléculas de ciclodextrina, é provável que a redução da concentração de moléculas de água nas vizinhanças da cavidade pode ser reduzida como resultado do caráter hidrofóbico das moléculas de MUA. Assim sendo, tendo em vista o deslocamento das moléculas de água incluídas inicialmente ou nas proximidades da cavidade conforme apresentado na seguinte expressão de complexação de uma molécula hospede (G) com a ciclodextrina hospedeira (H):

$$G(gH_2O) + H (hH_2O) \xrightarrow{\rightarrow} HG ((g+h-i)H_2O) + iH_2O \qquad (Equação VI. 16)$$

onde g representa o numero de moléculas de água interagentes com a molécula hospede livre, h o numero de molécula de água dentro da cavidade da ciclodextrina e i o número de moléculas de água deslocadas durante a complexação. Como resultado deste ambiente hidrofóbico ao redor da cavidade da molécula de ciclodextrina o numero de moléculas de água nas vizinhanças da cavidade diminui e, consequentemente, desloca o equilíbrio representado na *Equação VI. 16* no sentido de formação do complexo.

# VI. 10. CONCLUSÃO PARCIAL

Os estudos deixam claro que as moléculas de  $\beta$ CDSH são realmente hábeis para construção de filmes auto-organizados de dimensões nanométricas sobre superfície de ouro. A partir da espessura obtida para os filmes auto-organizados fica implícito que os filmes formados devem estar orientados na superfície metálica de forma que as cavidades das moléculas de ciclodextrina estejam disponíveis para interagir com moléculas em solução. Por outro lado, os valores de constante dielétrica obtidas para os filmes completamente formados ( $\varepsilon_3 = 2,0$ ) foram inferiores aos esperados para filmes de outros derivados de ciclodextrinas  $(\varepsilon_3 = 2,25)$ . Esta discrepância pose ser entendida mediante o emprego da teoria de Maxwell-Garnett no cálculo do grau de cobertura aparente de superfície. Assim sendo, considerando os defeitos nos filmes construídos foi estimada uma cobertura de superfície de 60%. Adicionalmente, as monocamadas mistas de MUA/βCDSH alta seletividade apresentam em relação ao ácido ferrocenomonocarboxilico frente à molécula de ferricianeto. Neste sentido, a SAM de ciclodextrina mostra excelente habilidade para incluir moléculas em sua cavidade o que sugere seu uso efetivo no desenvolvimento de sistemas seletivos pelo tamanho e propriedades das moléculas investigadas.

### VI. 11. Artigo anexo do *Capítulo VI*

602

#### Langmuir 2005, 21, 602-609

#### **Determination of Thickness, Dielectric Constant of Thiol** Films, and Kinetics of Adsorption Using Surface Plasmon Resonance

Flavio S. Damos, Rita C. S. Luz, and Lauro T. Kubota\*

#### Institute of Chemistry, UNICAMP, P.O. Box 6154, 13084-971, Campinas, SP, Brazil

Received May 26, 2004. In Final Form: August 26, 2004

 $This \ paper \ describes \ the \ formation \ of \ a \ self-assembled \ monolayer \ of \ 11-mercaptoundecanoic \ acid \ (MUA)$ under different concentrations on a gold sensor disk, monitoring in situ and in real time using surface plasmon resonance spectroscopy (SPR). The film thickness and dielectric constant were determined for a fully formed monolayer using one-color approach SPR. The kinetic studies of the film formation in ethanol solution indicated that the self-assembled monolayer is formed in a two-step adsorption process. In this sense, this unpublished route was applied on the basis of a model where many molecules are adsorbed at an initial step and then can be desorbed and/or rearranged to form a perfect monolayer.

#### 1. Introduction

Self-assembled monolayers (SAMs) and multilayers have promoted the control and selection of the physical and chemical properties of surfaces. As a result, the use of self-assembled layers has attracted considerable interest nowadays, owing to their potential technological applica-tions. In addition, structurally well-defined layers on solid surfaces allow researchers to simply model a large variety of interfacial phenomena that are often difficult to study at bare surfaces.

In this sense, alkanethiol carboxy- and amine-terminated SAMs have drawn special attention because these films are easy to prepare with an organization comparable to that of Langmuir—Blodgett films. As shown by a variety of analytical techniques, such as atomic force microscopy (AFM), infrared spectroscopy (IR),  $^2$  sum frequency gen eration (SFG),<sup>3</sup> scanning tunneling microscopy (STM),<sup>4</sup> and near-edgeX-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS),<sup>5</sup> thiol SAMs are densely packed films.

As a result of the application of these techniques, the molecular orientation of the alkyl chains in SAMs is wellknown without any controversy. It has also been reported that these films form spontaneously upon immersion of gold substrates into thiol-containing solution, generating densely packed arrays of Au thiolates that have an average tilt angle of  $27-48^{\circ}$  from the normal of the surface.<sup>1,6,7</sup> On the other hand, there is a variety of contradictory publications concerning the kinetics of formation and adsorption mechanism.

These controversial results have been attributed to several factors such as the presence of preadsorbed

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: kubota@iqm.unicamp.br. Phone:  $55\,19\,3788\,3127$ . Fax:  $55\,19\,3788$ 3023.

C. E. D.; Loiacono, D. N. Langmuir 1990, 6, 682–691.
 C. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.-T.; Parikh,
 A. N.; Nuzzo, R. G. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7152–7167.
 Capaz, R. B.; Cho, K.; Joannopoulos, J. D. Phys. Rev. Lett. 1995, 75, 1811–1815.

75, 1811–1815.
(4) Delamarche, E.; Michel, B.; Gerber, Ch.; Anselmetti, D.; Guen-therodt, H.-J.; Wolf, H.; Ringsdirf, H. Langmuir 1994, 10, 2869–2871.
(5) Hahner, G.; Woll, Ch.; Buck, M.; Grunze, M. Langmuir 1993, 9, 1955-1958.

1955–1958.
(6) Dannenberger, O.; Weiss, K.; Himmel, H.-J.; Jager, H. B.; Buck,
M.; Woll, Ch. Thin Solid Films 1997, 307, 183–191.
(7) Willey, T. M.; Vance, A. L.; van Buuren, T.; Bostedt, C.; Nelson,
A. J.; Terminello, L. J.; Fadley, C. S. Langmuir 2004, 20, 2746–2752.

10.1021/la0487038 CCC: \$30.25

contaminants on the gold surface, differences between in situ and ex situ methods, and solvent or thiol concentration effects.8

In one of the earliest works on the kinetics of thiol adsorption on gold surfaces,<sup>9</sup> the self-assembled mono-layers of long alkanethiol chains were followed ex situ using ellipsometry for film thickness and contact angle for wettability measurements. As reported, a two-stage adsorption process was observed. In the first step, the initial rapid formation of the monolayer, in a few minutes, the thickness reached 80-90% of its maximum. This rapid initial adsorption was followed by a slower period of several hours until the thickness approached its final value. In a similar way, Hu and Bard<sup>10</sup> examined the adsorp-

tion of carboxy-terminated thiol on a gold surface formed in an alkaline solution of mercaptoundecanoic acid using AFM. They also observed the adsorption process in two steps, where the surface coverage reaches 60% of full monolayer coverage in the first step, occurring within 15 min, followed by a slower process of up to 2–3 h to reach the maximum coverage. Several other researchers have verified the two-step adsorption process,<sup>8,11</sup> and as a result, they in general agree that the adsorption takes place in two steps

On the other hand, there are conflicting reports on the models of the dynamic adsorption of thiol on the gold surface. Pan<sup>8</sup> et al. using a quartz crystal microbalance have shown that the dynamics of the adsorption was consistent with a simple Langmuir rate law in agreement with those observed by Karpovich and Blanchard.<sup>12</sup> However, Subramanian and Lakshminarayanan<sup>13</sup> have shown that the adsorption follows a diffusion-controlled Langmuir model at lower concentrations (<5 µmol L<sup>-1</sup>) and Langmuir kinetics at higher concentrations for several alkanethiols. Peterlinz and Georgiadis<sup>14</sup> also observed a

- 4473.
  (9) Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides,
  G. M.; Nuzzo, R. G. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 321-335.
  (10) Hu, K.; Bard, A. J. Langmuir 1998, 14, 4790-4794.
  (11) DeBonno, R. F.; Loucks, G. D.; Manna, D.; D.; Krull, U. Can. J. Chem. 1995, 74, 677-688.
  (12) Karpovich, D. S.; Blanchardt, G. J. Langmuir 1994, 10, 3315-3292 3322
- (13) Subramanian, R.; Lakshminarayanan, V. Electrochim. Acta
   2000, 45, 4501-4509.
   (14) Peterlins, K. A.; Georgiadis, R. Langmuir 1996, 12, 4731-4740.

CCC: \$30.25 © 2005 American Chemical Society Published on Web 12/15/2004

<sup>(8)</sup> Pan, W.; Durning, C. J.; Turro, N. J. Langmuir 1996, 12, 4469-4473

#### Properties and Kinetics of MUA Adsorption

diffusion-limited Langmuir model for the first kinetic step for the alkanethiol adsorption process.

As can be seen, in general, there is agreement that the behavior of two-step adsorption can be rationalized by a rapid adsorption of an imperfect monolayer followed by a slower process of additional adsorption and consolidation, possibly involving the displacement of contaminants, expulsion of included solvent from the monolayer, and lateral diffusion on the surface to reduce defects and enhance packing. Surprisingly, no studies about the kinetics of thiol adsorption using a two-step adsorption process are known, where it has been assumed that many molecules are adsorbed at an initial stage and that they can be rearranged to form a "perfect" monolayer.

Moreover, increasing interest in the in situ techniques has been demonstrated due to the capability of these techniques in probing the solid surfaces. In this sense, surface plasmon resonance spectroscopy has acquired much interest due to the fact that it is simple and capable of monitoring chemical and physical processes at metal interfaces in situ.<sup>15</sup>

Obviously, from this short overview, many controversial results have been reported. Therefore, the until-nowunpublished interpretation of the kinetics of thiol adsorption on a gold surface using the kinetics of a two-step adsorption, assuming that some molecules are adsorbed at the initial stage and that can be rearranged to form an assembled monolayer, is being proposed.

To perform a full investigation of the kinetics of thiol adsorption, 11-mercaptoundecanoic acid was used because a 10-carbon chain is about the shortest chain length, which the high-quality packing has been found in the nalkanethiols and expected to be the chain length that the rearrangement constants are measurable.

In this paper, a new interpretation based on adsorption, desorption, and rearrangement of the molecules is presented in the first in situ surface plasmon resonance spectroscopy (SPR) kinetics measurements of 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) self-assembly on a gold surface. To perform a real time monitoring of the MUA film formation, the effective dielectric constant was determined using the dielectric constant for fully formed MUA film. Finally, the association, dissociation, and rearrangement constants for MUA self-assembly on a gold surface were determined.

#### 2. Experimental Section

2.1. Reagents and Materials. All the chemicals used were of analytical grade; 11-mercaptoundecanoic acid (95%) pur-chased from Aldrich, (Milwaukee,WI) and ethanol (99.5%) from Synth (São Paulo, Brazil) were used as received. All distilled water was used after being purified in a Milli-Q system. The ethanolic solution of 11-mercaptoundecanoic acid was freshly prepared with ethanol (99.5%) before use. A bare gold disk composed of a gold sensing surface deposited onto a glass microscope slide was acquired from Xantec bioanalytics (Muenster, Germany). The sensors were maintained under ultrapure nitrogen (N2) before immersion into the solution. To avoid the formation of oxides on the gold disk, it was not used for long periods. The sensor disk was optically attached to the prism using an index-matching fluid  $(n_d^{25} = 1.518)$ , Cargille Laboratories, Cedar Grove, NJ).

2.2. Procedure. The Autolab Esprit instrument (Eco Chemie B. V., Ultrech, The Netherlands) was used to perform the optical measurements of the SPR angle. SPR measures the intensity of reflection of monochromatic p-polarized incident light on the backside of a gold-coated glass slide. Changes in the angle, which the intensity of reflected light is minimum, are related to the changes in refraction index in the region near the gold-solution interface (within approximately one-quarter of one wavelength of the incident light). In a typical experiment, a gold sensor disk

containing a hemicylinder was mounted into a precleaned SPR cuvette. To obtain a high inertless it was Teflon made. The MUA solution was injected into the cuvette using a syringe with a stainless steel needle and the reflectivity-incident angle data were collected as a function of time.

The procedures adopted to avoid hydrocarbon contamination on the gold surface between the adsorption experiments are briefly described. Initially, before the adsorption experiment for each thiol, the bare gold disk was exposed to a freshly prepared  $H_2SO_4/H_2O_2$  solution (piranha solution) for  $\sim 5$  min and intensely rinsed with water purified in a Milli-Q Millipore system until the SPR spectra for a cleaned gold disk presented a good repeatability. The repeatability for six successive measurements was evaluated using a relative standard deviation (RSD < 4% to be considered good). To promote better accuracy of the measurements, the temperature was kept constant (25  $^{\circ}\mathrm{C})$  using a model RTE/7 cooled water recirculating bath from Neslab (Thermo Electron Corporation). The refraction index of the bulk solution (ethanol/water or ethanol) was measured with an Abbe refractometer (ATTO instruments Co., Hong Kong).

The following procedure was adopted to monitor the adsorption process in situ by SPR. After mounting the sensor disk in the cell,  $100 \,\mu\text{L}$  of ethanol or ethanol/water was added into the cell. To establish a stable baseline, the changes in the SPR angle in pure solvent were recorded for 10 min. After this, the pure solvent was removed from the cell and MUA in ethanol solution was added into the cell using a wash peristaltic pump. Finally, the SPR angle was recorded continuously during the adsorption process of MUA. To control the volume of the solution in the cell, a drain peristaltic pump was used.

#### 3. Results and Discussion

3.1. Data Analysis. For the determination of the thiol film thickness  $(d_3)$  and its dielectric constant  $(\epsilon_3)$ , the Fresnel equations for a system of four layers (prism/metal film/thiol film/liquid) were used.<sup>16,17</sup> In the Fresnel equation for the p-polarized light, the value of the reflectivity of the light  $(\hat{R}(\theta))$  for a four-layer system can be written  $as^{18}$ 

$$R(\theta) = |r_{1,4}(\theta)|^2 \tag{1a}$$

$$r_{i,4} = \frac{r_{i,i+1}(\theta) + r_{i+1,4}(\theta) \exp(2jd_{i+1}k_{zi+1}(\theta))}{1 + r_{i,i+1}(\theta) r_{i+1,4}(\theta) \exp(2jd_{i+1}k_{zi+1}(\theta))}$$
(1b)

where i = 2, 1 and  $j = (-1)^{1/2}$ , and

$$\begin{split} r_{i,i+1}(\theta) &= \frac{\zeta_{i+1}(\theta) - \zeta_i(\theta)}{\zeta_{i+1}(\theta) + \zeta_i(\theta)} \qquad (i = 1, 2, 3) \\ k_{zi}(\theta) &= \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_i - \left[(\omega/c)\sqrt{\epsilon_0}\sin(\theta)\right]^2} \\ \zeta_i(\theta) &= \frac{\epsilon_i}{k_{zi}(\theta)} \qquad (i = 1, 2, 3, 4) \end{split}$$

where  $k_{zi}$  is the wavevector component perpendicular to the interface in medium i (i = 1, 2, 3, or 4),  $r_{i,i+1}$  represents the reflection ratio for the i-(i+1) interface,  $\epsilon_i$  (i=1, 2, 2)3, or 4) is the dielectric constant of the media,  $d_i$  (i = 2 or 3) represents the thickness of the gold and thiol film, and  $\lambda$  represents the wavelength used during the measurements.

<sup>(15)</sup> Peterlinz, K. A.; Georgiadis, R. Opt. Commun. 1996, 130, 260-

<sup>(16)</sup> Bruijn, H. E.; Kooyman, R. P. H.; Greve, J. Appl. Opt. 1990, 29,

<sup>(16)</sup> Bruijn, H. E., Rooyman, S. S. T.,
1974–1978.
(17) Bruijn, H. E.; Altenburg, B. S. F.; Kooymann, P. H.; Greve, J. *Opt. Commun.* 1991, 82, 425–432.
(18) Caide, X.; Sui, S.-F. Sens. Actuators, B 2000, 66, 174–177.



Figure 1. Effects of gold film thickness  $(d_2)$  on SPR spectra Inset:  $\theta_{\text{SPR}}$  versus  $d_3$  under different  $d_2$ . The following parameters were used:  $\lambda = 670$  nm,  $\epsilon_1 = 2.304$ ,  $\epsilon_2 = -11 + 1.9i$ ,  $\epsilon_3$ = 2.1,  $\epsilon_4 = 1.85$ , and  $d_3 = 0$ . Inset: for each value of gold film thickness, the value of the organic layer (thiol film) was varied from 0 up to 100 Å.



Figure 2. Effects of the imaginary part of dielectric constants for gold film on the resonance angle ( $\theta_{\text{SPR}}$ ). The parameters used are the same as those of Figure 1.

Equations 1a and 1b were used to verify the effect of the gold film thickness  $(d_2)$  on the resonance angle  $(\theta_{\text{SPR}})$ . In this sense, a four-phase system was used in order to simulate the behavior of the reflectivity curves during the excitation of the surface plasmon. Five SPR curves were simulated to verify the effects of thickness and the imaginary part of the dielectric constant of the gold film on the properties of the SPR spectra (Figure 1)

As can be seen, a change in the thickness of the gold film alters the position of the resonance angle. In this sense, the linear correlation between  $\theta_{\text{SPR}}$  and  $d_3$  for different values of  $d_2$  are shown. The curves inset in Figure 1 show an excellent linear fit when the  $\theta_{SPR}$  values are plotted as a function of  $d_3$ , and all straight lines exhibited almost the same values for the slope. As a result, the error in the thickness of the gold film does not interfere in the relationship between  $\theta_{\text{SPR}}$  and  $d_3$  for the evaluated conditions. In a similar way, the effects of the imaginary part of the dielectric constant of the gold film were verified. A straight line was obtained from  $\theta_{\text{SPR}}$  values versus  $d_3$ for differents imaginary parts of the dielectric constants for gold film (Figure 2).

However, the resonance angle practically remains unaffected by variation of the imaginary part of the dielectric constant (only one straight line was obtained for several values of the imaginary part of the dielectric constant). This means that the shift of the resonance with

 $d_2$  is essentially determined by the real part of the coating dielectric constant. Thus, to test the effect of the real part of the dielectric constant of the gold film, a simplified form of the Fresnel equation was used.

In this sense, the following considerations were done on the Fresnel reflection coefficient  $(r_{1,4}(\theta))$  to simplify the relationship between reflectivity and the incident angle: (1) only thin dielectric layers will be used and (2) transparent coatings will be used. As a result of these considerations, the Fresnel reflection coefficient  $(r_{1,4}(\theta))$ from eq 1 can be written in the form<sup>19</sup>

$$\Delta k_{\min} = d_3 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^{2(\epsilon_r \epsilon_4)^{3/2}(\epsilon_3 \epsilon_r - \epsilon_3 \epsilon_4 - \epsilon_4 \epsilon_r + \epsilon_3^2)} \epsilon_3(\epsilon_r^2 - \epsilon_4^2)(\epsilon_r - \epsilon_4)} \quad (2)$$

where  $\Delta k_{\min}$  represents the variation of the ressonant wavenumber and  $\epsilon_4$  the dielectric constant of the bulk solution. To obtain more simplicity in the measures of  $d_3$ and  $\epsilon_3$ , eq 2 was rewritten on the basis of the equivalence  $(\epsilon_3\epsilon_{\mathbf{r}}-\epsilon_3\epsilon_4-\epsilon_4\epsilon_{\mathbf{r}}+\epsilon_3{}^2)=(\epsilon_3-\epsilon_4)\times(\epsilon_{\mathbf{r}}+\epsilon_3) \text{ such as the}$ high value of the real component of the gold layer as follows:

$$\Delta k_{\min} = d_3 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^{2(\epsilon_r \epsilon_4)^{3/2}(\epsilon_3 - \epsilon_4)} \frac{\epsilon_3(\epsilon_r - \epsilon_4)^2}{\epsilon_3(\epsilon_r - \epsilon_4)^2} \tag{3}$$

A test using both previous equations was performed, and the resulting  $d_3$  and  $\epsilon_3$  values obtained have presented no significant differences. In this sense, the values of the film thickness and dielectric constant were obtained using the more simple eq 3.

From eq 3 can be verified that an error of 5% in the real part of the dielectric constant of the gold film can result in an uncertainty lower than 5% in d<sub>3</sub>. On the other hand, it has been found that the accuracies reached for gold layers between 40 and 75 nm are better than  $\pm 1\%$  for determining the real part of the dielectric constant of the gold film when surface plasmon resonance is used.<sup>16</sup> On the basis of these aspects, values of the gold film thickness and the real part of the dielectric constant of 50 nm and -11, respectivelly, as indicated by the supplier, were used for all experiments.

Using eqs 1a and 1b, it is possible to fit the measured R versus  $\theta$  curve, and consequently, the gold film thickness and dielectric constant can be determined from a single reflectance curve. However, it is impossible to determine simultaneously the refractive index and thickness of the organic layer on the gold surface using a single wavelength measurement due to the high uncertainty in the film thickness.14,17

As can be seen from the Fresnel equation (eq 1b), the metal film thickness can have an effect on the measurement of the thickness of the organic film. In addition, literature values of the thickness or dielectric constant for gold film cannot be used, since these film parameters will present variations depending on the preparation conditions. Published values of the real component of the dielectric constant for gold films varies from -10 to -13.29and the imaginary component from 0.2 to 2.4259.14,20 In this sense, the gold film thickness and the real part of the dielectric constant were monitored during all of the experiments. To monitor the changes in the thickness and the real part of the dielectric constant of the gold film during the experiments, SPR reflectivity curves were obtained for a bare gold electrode before and after cleaning

Damos et al.

 <sup>(19)</sup> Pockrand, I. Surf. Sci. 1978, 72, 577–588.
 (20) Johnson, P. B.; Christy, R. W. Phys. Rev. B 1972, 6, 4370–4379.

Properties and Kinetics of MUA Adsorption



**Figure 3.** Reflectivity curves for gold films with MUA coating of different thicknesses  $(d_3)$  ( $\epsilon_2 = -11 + 1.9i$ ,  $d_2 = 489$  Å,  $\lambda = 670$  nm,  $\epsilon_1 = 2.3$ ). (1)  $d_3 = 0$ ; (2)  $d_3 = 8.75$  Å; (3)  $d_3 = 17.5$  Å.

the sensor disk with "piranha solution". Then, the minimum position  $(k_{\rm min})$ , minimum reflectivity coefficient  $(R_{\rm min})$ , and half-width  $(\Delta k_{\rm HW})$  were extracted from these curves, since it has been showed that the thickness and the real part of the dielectric constant are related to the minimum position  $(k_{\rm min})$ , minimum reflection coefficient  $(R_{\rm min})$ , and half-width  $(\Delta k_{\rm HW}).^{16}$  Then, to monitor, indirectly, the nature of the gold surface (p. ex. thickness of the gold film), the relative standard deviation for  $k_{\rm min}$ ,  $R_{\rm min}$ , and  $\Delta k_{\rm HW}$  obtained from the reflectivity SPR curves was calculated (RSD < 4%).

After the dielectric constant and thickness of the gold layer could be controlled, the optical response of this system to the thiol film formation on a solid surface could be determined. As can be seen in eq 3 apart from  $\lambda$ ,  $\epsilon_r$ , and  $\epsilon_4$ , the changes of  $\Delta k_{\min}$  depend on two variables,  $d_3$  and  $\epsilon_3$ . In this sense, two equations are necessary to obtain the exact values of the thiol film thickness and the real dielectric constant. Three alternatives can be used for the  $d_3$  and  $\epsilon_3$  determination based on the variation of  $\lambda$ ,  $\epsilon_r$ , or  $\epsilon_4$ . However, the drawbacks of  $\lambda$  and  $\epsilon_r$  have created increasing interest for  $\epsilon_4$  variation.<sup>19</sup>

In the approach used for the deduction of eq 3, it was assumed that the thiol film is a transparent coating. For a thin transparent film, the inner damping of the surface plasmon wave remains unchanged, because it is composed only by the real component of the dielectric constant of the thiol film. On the other hand, a stronger absorption of the incident radiation into the absorbing coating is expected. As a consequence, a small or no dependence of the resonance depth on the coating thickness is verified.<sup>19</sup> In this way, a plot of R versus  $\theta$  shows that  $R_{\min}$  depends on  $d_3$ , having indicated that the thiol film is nonabsorbing (Figure 3). Therefore, a model for a trasparent film was used for the adsorption studies of the 11-mercaptoundecanoic acid on the gold disk sensor.

**3.2. 11-Mercaptoundecanoic Acid Film Thickness and Dielectric Constant.** Surface plasmon waves (SPWs) are logitudinal waves propagating in the metal–dielectric interface. The wavevector of the SPW ( $k_{\rm SPW}$ ) propagating at the interface between a semi-infinite dielectric medium and a metal film can be represented by the following expression:<sup>21</sup>

$$k_{\rm SPW} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_4}{\epsilon_r + \epsilon_4}} \tag{4}$$

where  $\lambda$  represents the wavelength of the incident light. However,  $k_{\text{SPW}}$  is always greater than the parallel component of the incident wavevector (direct light coming



Figure 4. Schematic diagram of the surface plasmon resonance using the Kretschmann (ATR) configuration. SPW represents the surface plasmon wave. The light source (LASER) of the SPR system is composed of a laser diode with an emission wavelength of 670 nm. A scanning mirror with a frequency of 76 Hz was used to obtain an angle scan of 4000 mdeg in ~13 ms.  $\theta$  represents the angle of incident light, and  $k_x$  and  $k_z$  are the components of the wavevector of the incident light. The prism material was BK7.

from a low dielectric constant medium). Therefore, the wavevector of the incident wave has to be enhanced to match the SPW. Several systems can be used for increasing the wavevector of incident light such as prism-coupler-, grating-coupler-, and optical-waveguide-based SPR systems. On the other hand, the good sensitivity and resolution of SPR sensors using a prism-coupled system have resulted in greater use of this configuration.<sup>21</sup>

In a prism-coupled system (Figure 4), after the optical wave is totally reflected at the prism-metal layer interface, it can be evanescently penetrated through the metal layer and excite the SPW. In this sense, the SPW can retain electromagnetic energy of the incident light due to a resonant energy transfer. To make the resonant transfer of energy from incident light to the SPW possible, the wavevectors of both waves should have the same values. Therefore, the prism coupler is used to enhance the momentum of the incident optical wave. The coupling condition may be represented as shown in the following expression:

$$k_x = \sqrt{\epsilon_1 \frac{2\pi}{\lambda}} \sin \theta = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_4}{\epsilon_r + \epsilon_4}}$$
(5)

where  $k_x$  is the wavevector of the incident light,  $\theta$  represents the incident angle,  $\epsilon_r$  represents the real part of the dielectric constant for the gold film, and  $\epsilon_4$  is the dielectric constant of the solvent (closely of the sensor disk surface).

Langmuir, Vol. 21, No. 2, 2005 605

<sup>(21)</sup> Homola, J.; Koudela, I.; Yee, S. S. Sens. Actuators, B 1999, 54, 16–24.

#### 606 Langmuir, Vol. 21, No. 2, 2005

As a result of this coupling between the incident wave and SPW, the reflectivity plunges dramatically beyond the critical angle. This drop in the reflectivity is welldocumented resonant energy transfer, and the angle of the minimum is denoted as the surface plasmon resonance angle.<sup>22</sup>

To justify the chosen wavelength, a comparison of the half-width SPR spectra  $(k_{1/2})$  in this work with half-width SPR spectra for differents wavelengths (presented in other papers) was done. It was observed that the SPR spectra obtained in this work are broader. This is a pretty typical behavior in the use of lower wavelengths, as can be seen from the four-phase model of Fresnel reflectivity.<sup>23</sup> For long wavelengths ( $\lambda > 800$  nm), a more accentuated dip can be obtained in the reflectivity than for the case of short wavelengths. However, for a system that uses SPR kinetic curves at a fixed angle (as used in this work), a broader half-width in the SPR spectra, the sensitivity exhibits high values at short wavelengths.<sup>23</sup> In this sense, the use of wavelengths of 670 nm is suitable to monitor the changes in the refraction index of the analyte.

To perform the MUA adsorption, a thiol solution with ethanol as a solvent was used. The ethanol solution was chosen because this solvent is commonly used for the thiol adsorption and, thus, the obtained data can be compared with the reported data in the literature. In this way, ethanol was used as a standard liquid ( $\epsilon_4 = 1.85$ ) and a binary ethanol/deionized water solution (75/25,  $\epsilon_4 = 1.83$ ) was chosen as a second media. This binary solution was used because when a liquid with a significantly different dielectric constant of the ethanol was used, the angle range obtained using the scanning mirror was insuficient to probe the liquid exchange.

Four SPR spectra were recorded to determine the dielectric constants and thicknesses of the 11-mercaptoundecanoic acid film. Initially, the SPR cuvette was filled with the ethanol solution and a SPR spectra was obtained. After this step, the ethanol was changed by the binary ethanol/water solution and the SPR curve was recorded. In this sense, two reference spectra were obtained for the comparison with the SPR curves for the prism/gold film/ thiol film/liquid.

After obtaining the reference spectra for ethanol and the binary solution, the SPR cuvette was rinsed and filled with ethanol solution of MUA. The SPR angle was monitored for 2 h. Finally, the SPR cuvette was intensively rinsed with ethanol and filled with ethanol. The SPR curve was recorded again and compared with the ethanol reference spectra (Figure 5). The last procedure was done with the binary solution (Figure 6).

Using the variation of the SPR angle with and without the MUA film, the shifts of the minimum reflectance  $(\Delta k_{\min})$  referent to the 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) film in ethanol and the binary solution were calculated to be 18 000 and 18 968 m<sup>-1</sup>, respectively.

A more accurate observation of the obtained SPR curves showed that the relative SPR angle of the binary solution is larger than the SPR angle for ethanol. This behavior can be attributed to the differences of the refraction index of the ethanol and the binary ethanol/water solution. Using the shift values of the minimum reflectance  $(\Delta k_{\min})$  in eq 3, the thickness-dielectric constant pairs  $(d_3, \epsilon_3)$  were calculated. Making use of the  $\Delta k_{\min}$  value obtained for the ethanol solution as well the values  $\epsilon_r = -11, \epsilon_1 = 2.30$ , and  $\epsilon_4 = 1.85$ , a set of possible solutions for combinations of  $\epsilon_3$  and  $d_3$  were obtained. Thus, for each value of  $\Delta k_{\min}$  was



Figure 5. SPR reflectivity curves for a clean gold surface in ethanol (solid line) and the same surface after the adsorption of 11-mercaptoundecanoic in ethanol (dotted line). The shift in the angle of minimum reflectivity upon the adsorption of thiol is used to determine the first relation between dielectric constant and thiol film thickness.



Figure 6. SPR reflectivity curves for a clean gold surface in ethanol/deionized water (solid line) and the same surface after the adsorption of 11-mercaptoundecanoic in ethanol/deionized water (dotted line). The shift in the angle of minimum reflectivity upon the adsorption of thiol is used to determine the second relation between dielectric constant and thiol film thickness.

constructed one curve, making a variation of  $\epsilon_3$  from 1.9 to 2.4. This was performed because the commonly determined values of the dielectric constants for several thiol films are in this range. Therefore, one curve  $(d_3 \text{ vs } \epsilon_3)$  was obtained when ethanol was used as the solvent (Figure 7, solid line) and another for the binary solution (Figure 7, dotted line). As can be seen, there is a point of intersection between the curves from the ethanol and ethanol/water media, indicating the true values of  $d_3$  and  $\epsilon_3$ . Only one supposition is possible for explaining the presence of the intersection point. This point represents the true thickness of the thiol film and the average dielectric constant for the complete monolayer after 2 h.

As a result, a dielectric constant of 2.1 and a thickness for MUA film of 15.5 Å was obtained, after exposing a gold film for 2 h to a solution of 1 mM MUA in ethanol. On the basis of a projection analysis using chain length, obtained for an anticonfiguration of methylene groups and the thickness determined by SPR, the tilt angle of the MUA monolayer was calculated. From the data, a tilt angle of  $35^{\circ}$  from the normal of the surface was obtained. The results were compared with the reported results in the literature for one monolayer, and the film thickness obtained is in excellent agreement with several ellipsometric measurements for the 11-mercaptoundecanoic acid monolayer.<sup>1,9,24</sup> In addition, the obtained average dielectric

 <sup>(22)</sup> Frutos, A. G.; Corn, R. M. Anal. Chem. 1998, 70, 449A-455A.
 (23) Roy, D. Opt. Commun. 2001, 200, 119-130.

Properties and Kinetics of MUA Adsorption



Figure 7. Dielectric constants and thicknesses of the film for 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) from SPR spectra. Each curve represents a series of film thicknesses and dielectric constants when the ethanol (solid line) and the binary ethanol/ deionized water (dotted line) were used.

constant when compared to the published ones for thiol films ( $\epsilon_3$  of  $\sim 2.1$ ) is the same.

In this sense, it can be affirmed that long periods for a complete monolayer formation of MUA on the gold disk sensor are not necessary. Thus, the use of a short adsorption time of thiol can avoid the multilayer formation onto the gold surface, due to the formation of disulfides between two thiol molecules in the solution, as has been reported.<sup>26</sup>

As can be seen, it theoretically is impossible to determine the refractive index and thickness of a thin film layer simultaneously, of a nonabsorbing coating (<20 nm) on the gold surface using a one-color approach.<sup>27</sup> This behavior can be attributed to the existence of two variables and only one equation. In this sense, the exchange of the media was necessary, as previously described.

**3.3. Measurement of Thiol Adsorption.** The relative thickness of the MUA film was determined using the dielectric constant value obtained in the early experiments ( $\epsilon_3 = 2.1$ ) for a full monolayer. During the adsorption process, the 11-mercaptoundecanoic acid molecules produce a partially formed monolayer (discontinued film) where the dielectric constant of the film varies from that of the ethanol (1.85) to that of the fully formed monolayer (2.1).

A simplified approach to deal with this discontinuous film is to use the theory of Maxwell and Garnett.<sup>28</sup> Such an inhomogeneous system can then be proved to be equivalent to a homogeneous one with an effective dielectric constant ( $\epsilon_{\text{eff}}$ ) given by

$$\epsilon_{\rm eff} = \epsilon_4 \frac{(1+2qf)}{(1-qf)} \tag{6}$$

from which

$$f = \frac{(\epsilon_3 - \epsilon_4)}{(\epsilon_3 + 2\epsilon_4)} \tag{7}$$

- (24) Smith, E. L.; Alves, C. A.; Anderegg, J. W.; Porter, M. D.; Siperko,
   L. M. Langmuir 1992, 8, 2707–2714.
   (25) Ehler, T. T.; Malmberg, N.; Noe, L. J. J. Phys. Chem. B 1997,
- 101, 1268-1272
   (26) Kim, Y. T.; McCarley, R. L.; Bard, A. J. Langmuir 1993, 9, 1941-1944.



**Figure 8.** Change of the relative SPR angle  $(\theta_{\text{SPR}})$  at a fixed wavelength of incident light as a function of increasing surface coverage. ( $\blacksquare$ ) Layer of fixed thickness (20 Å) and variable effective refractive index (1.85–2.1). (O Layer of fixed refractive index (2.1) and variable thickness (0–20 Å).

where q is the volume fraction (surface coverage) occupied by the MUA molecules and  $\epsilon_3$  and  $\epsilon_4$  are the dielectric constants of the fully formed MUA film and ambient materials, respectively.

In this sense, to convert SPR angle to relative thickness, it must be assumed that a partially formed monolayer is optically equivalent to a fully formed monolayer with a dielectric constant of 2.1. To test this assumption, the changes in the relative SPR angle as a function of increasing surface coverage for a fixed thickness and for a fixed refractive index were compared (Figure 8).

During the assembly process of the thiol on the gold surface, the variable refractive index should vary due to changes in the film according to the Maxwell–Garnett theory. On the other hand, for all the kinetics studies, a fixed refractive index (2.1) and a variable film thickness were used. In this sense, the effective dielectric constant ( $\epsilon_{\text{eff}}$ ) for the thiol film was obtained using eqs 6 and 7 from five values of surface coverage (0, 25, 50, 75, and 100%). Then, these values were used to obtain  $\Delta \theta_{\text{SPR}}$  from a fixed thickness and a fixed dielectric constant.

As can be seen, the optical responses of these two cases for the same surface coverage have an insignificant difference (Figure 8). In this sense, this result shows that it is possible to use the film thickness in order to probe the kinetics of MUA adsorption using the dielectric constant for a full monolayer. Therefore, in the kinetic study and the MUA adsorption, the average thickness of the thiol film was used with the following relation: T = $\theta T_{\rm f}(\theta$  is the coverage, T is the average film thickness, and  $T_{\rm f}$  is the final film thickness).

In this sense, the estimative of the average film thickness was done using eq 3 and the average dielectric constant determined for a full monolayer of 11-mercaptoundecanoic acid.

The adsorption of the charged thiol on the gold substrate from its ethanol solution was monitored in situ as a function of time. To make a complete study of thiol adsorption, a large range of MUA concentrations was used (1  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> to 1 mmol L<sup>-1</sup>). The chosen concentration range includes the typical concentration range of thiol solutions used for preparing a self-assembled monolayer.<sup>10</sup>

In general, many factors can influence the rate of SAM formation, such as concentration, chain length, and/or endgroup function of the thiol, temperature, kind of solvent, and characteristics of the substrates. On the other hand, the effect of the diffusion control on the adsorption at lower concentrations (<5  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>) has been reported.<sup>13</sup>

Langmuir, Vol. 21, No. 2, 2005 607

<sup>(27)</sup> Jordon, C. E.; Frey, B. L.; Kornguth, S.; Corn, R. M. Langmuir 1994, 10, 3642–3648.

<sup>(28)</sup> Azzan, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and polarized light*; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 1977; p 359.

#### 608 Langmuir, Vol. 21, No. 2, 2005

Peterlinz and Georgiadis<sup>15</sup> have found that two different Langmuir adsorption models describe the initial fast kinetic step. The first model is the diffusion-controlled Langmuir model, and the other model is a second-order nondiffusion-limited model. In an opposite way, Dannenberger<sup>29</sup> et al. have stated that, among the models proposed in the literature for thiol adsorption on a gold surface, Langmuir kinetics only can explain the data obtained for a concentration range of thiol between 0.5 and 20  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>. Thus, these conflicting results suggest the necessity of a better investigation of the kinetic adsorption models using a wider concentration range from 1  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> to 1 mmol L<sup>-1</sup>, since this range includes a low limit of concentration.

As stated above, there are conflicting reports from the dynamics of adsorption for thiols on a gold surface. However, the thiol adsorption process can occur by two steps, first a rapid thiol adsorption and then the molecular reorganization to form an assembled monolayer. Then, it is assumed that thiol molecules are adsorbed in a first step and they can be desorbed and/or rearranged to form a perfect monolayer, as shown in the following mechanism.

$$A + Au \xrightarrow{k_a}_{k_d} A_i - Au$$
 (7a)

$$A_i - Au \xrightarrow{k_t} A_r - Au$$
 (7b)

where A represents the adsorbate, Au is the adsorption site,  $A_i$  represents the initially adsorbed species, and  $A_r$ is the rearranged species in the monolayer. If  $k_a$  and  $k_d$ denote the rate constants of association and dissociation, respectively, and  $k_t$  is the rate constant for thiol rearrangement during the second step of adsorption, the adsorption rate equations can be represented as

$$\frac{\mathrm{d}\theta_1}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{a}}C - (k_{\mathrm{a}}C + k_{\mathrm{d}} + k_{\mathrm{t}})\theta_1 - k_{\mathrm{a}}C\theta_2 \qquad (8a)$$

and

$$\frac{\mathrm{d}\theta_2}{\mathrm{d}t} = k_t \theta_1 \tag{8b}$$

where  $\theta_1$  is the coverage in the first stage of the adsorption,  $\theta_2$  represents the coverage for an assembled monolayer, and  $\theta$  is the coverage for the overall adsorption process. *C* is the adsorbate concentration. Integrating eqs 8a and 8b yields the time course of the monolayer formation for the first and second steps. Thus,

$$\theta_1 = \frac{-k_{\rm a}C}{k_{\rm obs,1} - k_{\rm obs,2}} [\exp(-k_{\rm obs,1}t) - \exp(-k_{\rm obs,2}t)] \quad (9a)$$

$$\theta_{2} = \frac{\kappa_{\rm a} C}{k_{\rm obs,1} - k_{\rm obs,2}} \left\{ \frac{\kappa_{\rm t}}{k_{\rm obs,1}} [1 - \exp(-k_{\rm obs,1}t)] - \frac{k_{\rm t}}{k_{\rm obs,2}} [1 - \exp(-k_{\rm obs,2}t)] \right\}$$
(9b)

and

Damos et al.

$$\theta = \frac{-k_{\rm a}C(k_{\rm t} - k_{\rm obs,1})}{(k_{\rm obs,1} - k_{\rm obs,2})k_{\rm obs,1}} [1 - \exp(-k_{\rm obs,1}t)] + \frac{-k_{\rm a}C(k_{\rm t} - k_{\rm obs,2})}{(k_{\rm obs,1} - k_{\rm obs,2})k_{\rm obs,2}} [1 - \exp(-k_{\rm obs,2}t)] \quad (9c)$$

where

$$k_{\rm obs,1} = \frac{k_{\rm a}C + k_{\rm d} + k_{\rm t}}{2} + \sqrt{\left(\frac{k_{\rm a}C + k_{\rm d} + k_{\rm t}}{2}\right)^2 - k_{\rm a}k_{\rm t}C}$$
(9d)

$$k_{\rm obs,2} = \frac{k_{\rm a}C + k_{\rm d} + k_{\rm t}}{2} - \sqrt{\left(\frac{k_{\rm a}C + k_{\rm d} + k_{\rm t}}{2}\right)^2 - k_{\rm a}k_{\rm t}C}$$
(9e)

In this sense, the raw data obtained were fitted using eq 9c, as can be seen for the representative scan of the thiol adsorption from MUA 1 mmol  $L^{-1}$  ethanol solution (Figure 9). To obtain the values of  $k_{obs,1}$  and  $k_{obs,2}$  a nonlinear curve fitting according to the specified models was used (eq 9c).

Figure 10 shows the kinetics of the adsorption process for 11-mercaptoundecanoic acid at different concentrations. The average thicknesses were obtained using four different solutions (1, 10, 100, and 1000  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>). As can be seen, at least two time constants can be discerned in the film thickness versus time curves. An increase in the coverage with the concentration of MUA can be verified. The full monolayer coverage was obtained only when a 1 mmol L<sup>-1</sup> concentration was used within 2 h of the adsorption process. The limiting thickness obtained for the higher concentration used (1 mM) was 17.5 Å. This film thickness has indicated the formation of films of one monolayer.<sup>22</sup> Subsequently, the obtained film thickness was compared with the theoretical thickness of the orthogonally oriented MUA film monolayer. As a result, it can be affirmed that the MUA film forms one monomolecular layer of thiol.<sup>24</sup>

To study the kinetics of the film formation, the concentration of MUA was varied from 1 mmol  $L^{-1}$  to 1  $\mu$ mol  $L^{-1}$ . The average of the film thickness of MUA was calculated using a dielectric constant of 2.1, as earlier obtained. To verify the influence of the MUA concentration on the adsorption kinetics, the rearrange-limited Langmuir adsorption model was applied for all concentration ranges used. The results of these fits are presented in Table 1.

In a different way to the Langmuir model, this model does not propose a simple relation between the  $k_{obs}$  values and the thiol concentration. However, the sum and the multiplication of  $k_{obs,2}$  and  $k_{obs,2}$  results in two relations between the  $k_{obs}$  value obtained and the thiol concentration, as shown in the following:

$$k_{\text{obs},1} + k_{\text{obs},2} = k_{a}C + k_{d} + k_{t}$$
 (10a)

and

$$k_{\rm obs,1}k_{\rm obs,2} = k_{\rm a}k_{\rm t}C \tag{10b}$$

Using eq 10a, a plot of  $k_{obs,1} + k_{obs,2}$  versus C for a series of concentrations of MUA gives a straight line with a slope equal to  $k_a$  and an intercept of  $k_d + k_t$ , as shown in Figure 11. In a similar way, using eq 10b, a plot of  $k_{obs,1}k_{obs,2}$ versus C was done for the same concentrations and a straight line with the slope  $k_a k_t$  was obtained (Figure 12).

<sup>(29)</sup> Dannenberger, O.; Buck, M.; Grunze, M. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 2202.



Figure 9. Adsorption of 11-mercaptoundecanoic acid from an ethanol solution of 1000  $\mu \rm mol~L^{-1}$  thiol (solid line). The dotted line represents the curve calculated from the rearrange-limited Langmuir model. The film was formed from 1 mmol  $\rm L^{-1}~MUA$  in ethanol solution.



Figure 10. Adsorption of MUA at different concentrations on a gold disk in ethanol. (a) 1  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>; (b) 10  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>; (c) 100  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>; (d) 1000  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>.

Table 1.  $k_{obs,1}$  and  $k_{obs,2}$  Values Determined from Raw Data as a Function of MUA Concentration

concn of MUA/µmol L <sup>−1</sup>	$k_{\rm obs,1}/{\rm s}^{-1}$	$k_{\rm obs,2}/{\rm s}^{-1}$
1	0.0009(0.0005)	0.00006(0.00003)
10	0.0011(0.0006)	0.00007(0.00004)
100	0.0024(0.0008)	0.00010(0.00007)
500	0.006(0.001)	0.0003(0.0001)
1000	0.012(0.005)	0.0004(0.0002)

As a result,  $k_a$ ,  $k_d$ , and  $k_t$  were obtained, giving the following values 11.5(0.2) L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 0.0006(0.0001) s<sup>-1</sup>, and 0.00045(0.00004) s<sup>-1</sup>, respectively.

The values of  $k_{\rm obs,1}$  from 500  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> MUA ethanolic solution (Table 1) are comparable to that found with SPR by DeBono et al.<sup>11</sup> ( $k_{\rm obs} = 4.5 \times 10^{-3} \, {\rm s}^{-1}$ ). In this sense, to compare the thermodynamics of adsorption and desorption, the free energy of adsorption was estimated. As a result, a value of  $\Delta G_{\rm ads} = -5.8$  kcal mol<sup>-1</sup> was obtained, which is similar to the estimated value in the literature.<sup>12,30</sup>

On the basis of these aspects, we assume that many molecules are adsorbed at the initial stage and can be rearranged to form a monolayer. In addition, the monolayer would be formed in the equilibrium state where excess molecules must be desorbed and assembled during



Langmuir, Vol. 21, No. 2, 2005

**Figure 11.** Concentration dependence of  $k_{obs,1} + k_{obs,2}$  for MUA in ethanol in a concentration range over which the desorption-rearranged Langmuir model is followed. The best-fit line has a slope of  $k_a$  and an intercept of  $k_d + k_t$ .



**Figure 12.** Concentration dependence of  $k_{obs,1} \times k_{obs,2}$  for MUA in ethanol in a concentration range over the desorption-rearranged Langmuir model is followed. The best-fit line has a slope  $k_n \times k_t$ .

the rearrangement. Thus, a dynamic and reversible adsorption process is part of the mechanism for attaining equilibrium adsorption coverage by maximizing packing density.

#### 4. Conclusions

In this paper, SPR was used to monitor the adsorption of 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) on a gold surface in situ from its ethanolic solution. The obtained results of film thickness and dielectric constant showed that onecolor SPR is a valuable technique for this purpose, making use of a simple measurement. In addition, the observation of the minimum of reflectivity as a function of time showed that the MUA film is a nonabsorbing coating. The results indicated that there are two distinct kinetic steps in the formation of these films. In this sense, the maximum coverage happens by the excess of adsorption of the early stage. The excess of molecules are desorbed at the long time scale accompanying the rearrangement of the monolayer.

Acknowledgment. The authors are grateful for financial support from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

LA0487038

609

<sup>(30)</sup> Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 12528.

Capítulo VII

# Conclusões Gerais

### VII. 1. Conclusões gerais

De acordo com os resultados observados neste trabalho de doutoramento fica evidente a aplicabilidade da técnica SPR no monitoramento de processos difusionais, adsortivos bem como a eletro-polimerização *in situ* e em *tempo-real*. O emprego da técnica na investigação de processos simultâneos ocorrendo em interfaces sólido-líquido deixou claro a possibilidade do controle de processos como a formação de filmes de azul de metileno.

O emprego da técnica SPR em concomitância à varredura de potencial elétrico em soluções de azul de metileno empregando um amplo intervalo de concentrações desta molécula deixa evidente a possibilidade do uso de plásmons de superfície no monitoramento e controle de processos adsortivos com elevada sensibilidade bem como a possível aplicação da técnica na investigação de processos difusionais e adsortivos ocorrendo simultaneamente.

O uso do ângulo SPR para o monitoramento da aplicação de potenciais elétricos suficientemente elevados para induzir a polimerização das moléculas de azul de metileno, revelou a utilidade da ressonância de plásmon de superfície na investigação de processos de eletro-polimerização com alta sensibilidade.

Os estudos de processos redox dos filmes finos de azul de metileno indicam a utilidade da técnica SPR na investigação do intumescimento de filmes finos devido à relação existente entre o ângulo SPR e parâmetros ópticos e estruturais dos filmes (como espessura e constante dielétrica).

Tendo em vista a elevada sensibilidade da técnica SPR aos processos redox dos filmes de poli(azul de metileno) bem como a relação linear entre as variáveis  $\Delta \theta$ ,  $\Delta \varepsilon$  e  $\Delta d$  no intervalo investigado, é possível desenvolver rotinas simples para calibração do sistema SPR mediante a separação de contribuições das variáveis constante dielétrica e espessura dos filmes empregando as equações de Fresnel.

Na segunda etapa desenvolvida fica evidente a utilidade da ressonância de plásmon de superfície na investigação dos filmes finos de polipirrol incluindo o monitoramento da eletropolimerização bem como processo de dopagem dos filmes confeccionados.

Um estudo comparativo do processo de polimerização dos filmes de polipirrol (polimerização potenciodinâmica, potenciostática e galvanostática) indica que os filmes finos confeccionados sob condições potenciodinâmica apresentaram maior reversibilidade que os filmes confeccionados sob condições potenciostáticas ou galvanostáticas.

A investigação dos processos redox em filmes de polipirrol indica, também, a excelente adequação da técnica SPR no monitoramento de dopagem em polímeros condutores bem como o caráter complementar da técnica SPR às técnicas eletroquímicas. Neste sentido, o estudo de filmes de polianilina corrobora a utilidade da técnica SPR na investigação de intumescimento em polímeros condutores. Os estudos empregando a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (QCM), em concomitância à SPR, ressalta o caráter seletivo desta ultima que, por sua vez, apresentou maior sensibilidade aos processos de dopagem protônica.

O uso da ciclodextrina como "agente dopante fixo" mostrou-se uma excelente alternativa para o controle dos processos redox em filmes de polipirrol suprimindo os processos de transporte aniônico com grande eficiência devido a natureza aniônica da molécula de carboximetil-β-ciclodextrina bem como as dimensões moleculares dificultando o processo de desdopagem.

O estudo dos efeitos da dopagem aniônica com moléculas de ciclodextrina através da verificação da direção do processo de abertura do polímero indica que a introdução de moléculas de CMβCD no material melhora a mobilidade iônica no mesmo conforme verificado através de medidas comparativas por espectroscopia de impedância eletroquímica e ressonância de plásmon de superfície. Desta forma, a dopagem com moléculas de ciclodextrina mostrou ser uma alternativa interessante no controle simultâneo da redução da resistência ao transporte de carga do filme bem como do processo de dopagem.

Por fim, a aplicação da SPR na investigação do processo de adsorção do ácido 11-mercapto-undecanóico deixa evidente sua habilidade para o monitoramento de processos *in situ* e em *tempo real*. A partir das investigações conduzidas para formação de filmes de ácido mercaptoundecanóico ficou evidente

que a ressonância de plásmon de superfície é uma técnica que apresenta excelente características para a avaliação *in situ* e em *tempo real* sem a necessidade de alterar as moléculas adsorventes para que possam ser monitoradas. Adicionalmente, a alta afinidade dos tióis pela superfície de ouro (energia livre de adsorção,  $\Delta G_{ads}$ =-5,8kcal molL<sup>-1</sup>) deixa evidente que o uso de moléculas tioladas é um possível método de caráter promissor para a formação de camadas auto-organizadas monomoleculares.

As medidas de SPR deixaram evidente a elevada afinidade da molécula mono-(6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina bem como a possibilidade de construção de filmes auto-organizados de moléculas de mono-(6-deoxi-6-mercapto)- $\beta$ -ciclodextrina sobre a superfície ouro.

Alem disto, a aplicação da técnica SPR indica, também, que os filmes destas moléculas apresentam um elevado grau de vazios como resultado do grande volume da cavidade o que favorece a existência de efeitos estéricos intermoleculares durante o processo da auto-organização. Os filmes confeccionados apresentaram uma cobertura de superfície de cerca de 60% tal que seu uso direto destes filmes explorando a habilidade seletiva destes filmes foi prejudicada por esta imperfeição nos filmes.

Os testes de permeabilidade das monocamadas auto-organizadas empregando as moléculas eletroativas de ácido ferrocenomonocarboxílico e ferricianeto de potássio deixam evidente que as monocamadas mistas de ácido mercapto-undecanóico e mono-(6-deoxi-6-mercapto)-β-ciclodextrina são seletivas à moléculas de ácido ferrocenomonocarboxílico frente a de ferricianeto. Adicionalmente, a capacidade de inclusão das moléculas de ciclodextrina imobilizadas mostraram excelente habilidade de inclusão de moléculas em solução como ácido ferrocenomonocarboxílico.

Capítulo VIII

# Referências Bibliográficas

## **VIII. 1. REFERÊNCIAS**

- 1. Valcárcel, M.; Rios, A.; Anal. Chim. Acta, **1999**, 400, 425.
- 2. Gao, X.; Hamelin, A.; Weaver, M. J.; *Phys. Rev. B*, **1991**, *44*, 10983.
- 3. Hachiya, T.; Honbo, H.; Itaya, K.; *J. Electroanal Chem.*, **1991**, *315*, 275.
- 4. Daekin, M. R.; Wightman, R. M.; Amatore, C. A.; *J. Electroanal. Chem.,* **1986**, *215*, 49.
- 5. Oldham, K. B.; Zoski, C. G.; *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 256, 11.
- Watkins, B. F.; Behling, J. R.; Karif, E.; Miller, L. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3549.
- 7. Komari, T.; Nonaka, T.; J. Am. Chem. Soc., **1984**, 106, 2656.
- Bard, A. J.; Abrunã, H. D.; Chidsey, C. E.; Faukner, L. R.; Feldberg, S. W.; Itaya, K.; Majda, M.; Melroy, O.; Murray, R. W.; Porter, M. D.; Soriaga, M. P.; White, H. S.; *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 7147.
- Damos, F. S.; Sotomayor, M. D. T.; Kubota, L. T.; Tanaka, S. M. C. N.; Tanaka, A. A.; *Analyst*, **2003**, *128*, 255.
- 10. Fujiwara, H.; Toyoshima, Y.; Kondo, M.; Matsuda, A.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**, 66, 209.
- 11. Kim, S. H; Choi, S. W; Suh, H. J.; Jin, S. H.; Gal, Y. S.; Koh, K.; *Dyes Pigm.*, 2002, 55, 17.
- 12. Geurtz, J.; Surf. Sci. Rep., **1993**, *18*, 1.
- 13. Schweiss, R.; Werner, C.; Knoll, W.; *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, *540*, 145.
- 14. Lieber, C. M.; Liu, J.; *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *243*, 305.
- Stoica, T. F.; Teodorescu, V. S.; Blanchin, M. G.; Stoica, T. A.; Gertner, M.; Losendo, M.; Zaharescu, M.; *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, *101*, 222
- 16. Pavey, K. D.; Hunter, A. C.; Paul, F.; *Biosens. Bioelectron.*, **2003**, *18*, 1349.
- 17. Striebel, C.; Brecht, A.; Gauglitz, G.; *Biosens. Bioelectron.*, **1994**, *9*, 139.
- Yang, F.; Sambles, J. R.; Bradberry, G. W.; *J. Modern Optics*, **1991**, *38*, 1441.
- Green, R. J.; Frazier, R. A.; Shakesheff, K. M.; Davies, M. C.; Roberts, C. J.; Tendler, S. J. B.; *Biomaterials*, **2000**, *21*, 1823.
- 20. Damos, F. S.; Mendes, R. K.; Kubota, L. T.; *Quím. Nova,* **2004**, *27*, 970.

- 21. Liebermann, T.; Knoll, W.; Sluka, P.; Herrmann, R.; *Colloids Surf. A*, **2000**, *169*, 337.
- 22. Bier, F. & Scheller, F. W. Biosens. Bioelectron. 1996, 11, 669.
- 23. Gotoh, M., Hasegawa, Y., Shinohara, Y., Shimizu, M. & Tosu, M. *DNA Research*, **1995**, *2*, 285.
- 24. Roy, D.; Optics Comm., 2001, 200, 119.
- 25. Nijhuis, C. A.; Yu, Fang, Y.; Knoll, W.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N.; *Langmuir*, **2005**, *21*, 7866.
- 26. Knoll, W. Annual Review of Physical Chemistry **1998**, 49, 569.
- 27. Reitz, J. R.; Milford, F. J.; Christy, R. W.; *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, Editora Campus, Rio de Janeiro, **2001**.
- Wolfbeis, O. S.; *Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors*, CRC Press, Boca Raton, **1991**.
- 29. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundaments and applications,* Wiley, New York, **1980.**
- Cisneros, J. I.; Ondas Eletromagnéticas: Fundamentos e Aplicações, Editora da UNICAMP, Campinas, 2001.
- Swalen, J. D.; Gordon II, J. G.; Philpott, M. R.; Brillante, A.; Pockrand, I.;
   Santo, R.; *Am. J. Phys.*, **1980**, 48, 669.
- 32. Homola, J.; Yee, S. S.; Gauglitz, G.; Sens. Actuators B, **1999**, 54, 3.
- Kretschman, E.; Raether, H.; Z. Naturforsch., A: Phys. Sci., 1968, 23A, 2135.
- 34. Homola, J.; Koudela, I.; Yee, S. S.; Sens. Actuators B, 1999, 54, 16.
- 35. Otto, A., Zritschrift für Physik, **1968**, 216, 398.
- 36. Kretschmann, E., Zeitschrift für Physik, **1971**, 241, 313.
- Hanken, Naujok, R. R.; Gray, J. M.; Corn, R. M.; Anal. Chem., 69, 1997, 240.
- Chao, F.; Tadjeddine, A.; Abeles, F.; Lopez-Rios, T.; Theye, *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, *83*, 65.
- Pockrand, I.; Swalen, J. D.; Gordon, J. G. I.; Philpott, M. R.; Surf. Sci., 1977, 74, 237.

- 40. Gordon, J. G.; Swalen, J. D.; Opt. Commun., 1977, 22, 374.
- 41. Peterlins, K. A.; Georgiadis, R.; *Langmuir*, **1996**, *12*, 4731.
- Hassan, A. K.; Nabok, A. V.; Ray, A. K.; Lucke, A.; Smith, K.; Stirling, C. J.
  M.; Davies, F.; *Mater. Sci. Eng. C.*, **1999**, *8*, 251.
- 43. Kang, X.; Jin, Y.; Cheng, G.; Dong, S.; *Langmuir*, **2002**, *18*, 1713.
- 44. Ehler, T. T.; Walker, J. W.; Jurchen, J.; Shen, Y.; Morris, K.; Sullivan, B. P.; Noe, L.; *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, *480*, 94.
- 45. Salamon, Z.; Macleod, H. A.; Tollin, G.; *Biochim. Biophys. Acta*, **1997**, *1331*, 131.
- 46. Shakesheff, K. M.; Chen, X.; Davies, M. C.; Domb, A.; Roberts, C. J.; Tendler, S. J. B.; Williams, P. M.; *Langmuir*, **1995**, *11*, 3921.
- 47. Schuck, P.; Minton, A. P.; Anal. Biochem., **1996**, 240, 262.
- 48. Damos, F. S.; Luz, R. C. S.; Kubota, L. T., Langmuir, 2003, 21, 602.
- 49. Bruijn, H. E., Altenburg, B. S. F., Kooymann, P. H., Greve, *J. Opt. Commun.*, **1991**, *82*, 425.
- 50. MacDiarmid, A. G.; Mu, S. L. ;Somasiri, N. L. D.; Um, W.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, *121*, 187.
- 51. Karg, S.; Scott, J. C.; Salen, J. R.; Angelopoulos, M.; *Synth. Met.*, **1995**, *80*, 111.
- 52. Yamato, H.; Ohwa, M.; Wernet, W. J.; *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 397, 163.
- 53. Arias, A. C.; Granstorm, M.; Petrisch, K.; Friend, K. R. H.; *Synth. Met.*, **1997**, *87*, 171.
- 54. Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H. J.; *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *161*, 419.
- 55. Kvarnstron, C.; Newgebauer, H.; Blomquivist, S.; Ahonen, H. J.; Kankare, J.; Ivaska, A.; *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, 2739.
- 56. Kang, K. Z.; Fahlman, M.; Chon, X. W.; Inggnas, O.; Salaneck, W. R.; *Synth. Met.*, **1997**, *89*, 161.
- 57. Abeles, F.; Lopezrios, Tadjeddine, A.; Solid State Commun., 1975, 16, 843.
- 58. Kotz, R.; Kolb, D. M.; Surf. Sci., **1980**, *97*, 575.

- 59. Garland, J. E.; Assiongbon, K. A.; Pettit, C. M.; Roy, D.; *Anal. Chim. Acta*, **2003**, *475*, 47.
- 60. Wang, S.; Boussaad, S.; Wong, S.; Tao, N. J.; Anal. Chem., 2000, 72, 4003.
- 61. Hanken, D. G.; Corn, R. M.; Anal. Chem., 1997, 69, 3665.
- 62. Boussaad, S.; Pean, J.; TaoN. J.; Anal. Chem., 2000, 72, 2003.
- 63. Baba, A.; Park, M.-K.; Advincula, R.; Knoll, W.; *Langmuir*, **2002**, *18*, 4648.
- 64. Schlereth, D. D.; J. Electroanal. Chem., **1999**, 464, 198.
- 65. Schlereth, D. D.; Karyakin, A. A.; J. Electroanal. Chem., 1995, 395, 221.
- 66. Liu, J.; Mu, S.; Synth. Met., **1999**, 107, 159.
- 67. Hepel, M.; Janusz, W.; *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 3785.
- 68. Kittel, C.; Solid State Physics, Wiley & Sons, New York, 1996, p. 390.
- 69. Bruijn, H. E.; Kooyman, R. P. H. Greve, J.; *Appl. Opt.* **1990**, *29*, 1974.
- Svetlicic, V.; Zutic, V.; Clavilier, J.; Chavalet, J.; *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 195, 307.
- Zutic, V.; Svetlicic, V.; Clavilier, J.; Chavalet, J.; *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 219, 183.
- 72. Svetlicic, V.; Zutic, V.; Clavilier, J.; Chavalet, J.; *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 233, 199.
- 73. Mu, S. L.; Xue, H. G.; Qian, B. D.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *304*, 7.
- 74. Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H.; *J. Electroanal. Chem.* 1984, 161, 419.
- 75. Massoumi, B.; Entezami, A. Eur. Polym. J., 2001, 37, 1015.
- 76. Scrosati, B.; *Applications of Electroactive Polymers*, Chepman & Hall, London, **1993**.
- 77. Wang, L. X.; Li, X. G.; Yang, Y. L.; *React. Funct. Polym.*, 2001, 47, 125.
- 78. Orata, D.; Butry, D. A.; J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 3574.
- 79. Kim, B. H.; Hong, S. H.; Joo, J.; Park, I. W.; Epstein, A. J.; Kim, J. W.; Choi, H. J.; *J. Apply. Phys.*, **2004**, *95*, 2697.
- 80. Kpzoel, K.; Lapkowski, M.; Genies, E.; Synth. Met., 1997, 84, 105.
- 81. Lamprakopoulos, S.; Yfantis, D.; Yfantis, A.; Schmeisser, D.; Anastassopoulou, J.; Theophanides, J.; *Synth. Met.*, **1997**, *84*, 105.

- 82. Zimmermann, A.; Dunsch, L.; *Mol. Struct.*, **1997**, *410*, 165.
- 83. Zhao, Z.; Jiang, Z.; Appl. Surf. Sci., 2004, 229, 372.
- 84. Warren, L. F.; Anderson, D. P.; *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *134*, 101.
- Baba, A.; Tian, S.; Stefani, F.; Xia, C.; Wang, Z.; Advincula, R. C.; Johannsmann, D.; Knoll, W.; *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, *562*, 95.
- Bund, A.; Baba, A.; Berg, S.; Johansmann, D.; Lubben, J.; Wang, Z.; Knoll,
   W.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 6743.
- 87. Kang, X.; Jin, Y.; Cheng, G.; Dong, S.; *Langmuir*, **2002**, *18*, 10305.
- 88. Damos, F.; Luz. R. C. S.; Kubota, L. T.; *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, *581*, 231.
- 89. Damos, F.; Luz. R. C. S.; Kubota, L. T.; *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 1304.
- 90. Tian, S. J.; Liu, J. Y.; Zhu, T.; Knoll, W. Chem. Mater. 2004, 16, 4103.
- Oslonovitch, J.; Li, Y.-J.; Donner, C.; Krischer, K.; *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *541*, 163.
- 92. Yao, X.; Wang, J.; Zhou, F.; Wang, J.; Tao, N.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 7206.
- 93. Sauerbrey, G. Z. Phys., **1959**, 155, 206.
- 94. Li, C.; Imae, T.; *Macromolecules*, **2004**, 37, 2411.
- 95. Kutner, W.; Doblhofer, K.; J. Electroanal. Chem., 1992, 326, 139.
- 96. Lee, C.; Kwak, J.; Bard, A. J.; *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, *136*, 3720.
- Bay, L.; Mogensen, N.; Skaarup, S.; Sommer-Larsen, P.; Jorgensen, M.; West, K., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 9345.
- Gottesfeld, S.; Redondo, A.; Feldberg, S. W.; *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, 134, 272.
- 99. Rekharsky, M. V.; Inoue, Y.; Chem. Rev., **1998**, 98, 1875.
- 100. Freire, R. S.; Pessoa, C. A.; Kubota, L. T.; *Quím. Nova*, **2003**, *26*, 381.
- 101. Nuzzo, R. G.; Allara, D. J.; J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 4481.
- 102. Kim, E.; Kumar, A.; Whitesides, G. M.; *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 628.
- 103. <u>http://www.sigma-aldrich.com.br</u> acessada em janeiro de 2006.
- 104. Hu, K; Bard, A.; J.; *Langmuir*, **1998**, *14*, 4790.

- Henke, C.; Stenem, C.; Janshoff, A.; Steffen, G.; Luftmann, H.; Sieber, M.;
   Galla, H.-J. Anal. Chem 1996, 68, 3158.
- 106. Schneider, H.-J.; Hacket, F.; Rudiger, V.; Chem. Rev., 1998, 98, 1755.
- 107. Crini, G.; Torri, G.; Guerrini, M.; Martel, B.; Lekchiri, Y.; Morcelet, M.; *Eur. Polym. J.*, **1997**, 33, 1143.
- 108. Petter, R. C.; Salek, J. S.; Sikorski, C. T.; Kumaravel, G.; Lin, F.-T.; J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 3860.
- 109. Fujita, K.; Ueda, T.; Imoto, T.; Tabushi, I.; Toh, N.; Koga, T. *Bioorganic Chemistry*, **1982**, *11*, 72-84.
- Stoica, T. F.; Teodorescu, V. S.; Blanchin, M. G.; Stoica, T. A.; Gertner, M.; Losendo, M.; Zaharescu, M.; *Mater. Sci. Eng., B* 2003, 101, 222.
- Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M.; Chem. Rev., 2005, 105, 1103.
- 112. Glaser, R. W.; Anal. Biochem., 1993, 213, 152.
- Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and polarized ligth*. Elsevier Science: Netherlands, **1977**. p 359.
- 114. Morton, T. A.; Myska, D. G.; Charken, I. M. Anal. Biochem., 1995, 227, 176.
- 115. Camillone III, N. Langmuir, 2004, 201, 11906.
- 116. Kim, Y. T.; McCarley. R. L.; Bard, A. J.; *Langmuir*, **1993**, *9*, 1941.
- 117. Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, J. Wiley & Sons: New York, **1982**.
- 118. Seo, K.; Jeon, I. C.; Yoo, D. J.; *Langmuir*, **2004**, *20*, 4147.
- 119. Ulman, A. *An introduction to Ultrathin Organic films*; Academic Press, Inc.: New York, **1991**.
- Dijksma, M.; Boukamp, B. A.; Kamp, B.; van Bennekom, W. P.; *Langmuir*, 2002, 18, 3105.
- 121. Sabatini, E.; Rubinstein, J. Physical Chem. 1987, 91, 6663.
- 122. Chmurski, K.; Temeriusz, A.; Bilewicz, R.; Anal. Chem. 2003, 75, 5687.

# Apêndices

# **APÊNDICE 1**

Derivação matemática das equações 7a-c (Damos, F. S.; Luz, R. C. S.; Kubota, L.

*T.,* Adsorção em multicamadas moleculares)

### Esquema



Representação esquemática da dinâmica do processo de adsorção em multicamadas

Dedução

$$\mathbf{A}+\mathbf{A}\mathbf{u} \xrightarrow[]{k_{a1}}]{\cdot} \mathbf{A}_{1}-\mathbf{A}\mathbf{u}, \qquad (1a)$$

$$A + A_1 - Au \xrightarrow[]{k_{a2}}{k_{d2}} A_2 A_1 - Au , \qquad (1b)$$

$$\begin{aligned} \theta_{1} &= N_{1}/N \ e \ \theta_{2} = N_{2}/N \qquad (2) \\ dN_{1}/dt &= k_{a1}C(N-N_{1}) - k_{d1}(N_{1}-N_{2}) \\ dN_{1}/dt &= k_{a1}CN-k_{a1}CN_{1} - k_{d1}N_{1}+k_{d1}N_{2} \\ dN_{1}/dt &= k_{a1}CN-(k_{a1}C+k_{d1})N_{1}+k_{d1}N_{2} \qquad (3a) \end{aligned}$$
$$dN_{2}/dt = k_{a2}C(N_{1}-N_{2}) - k_{d2}N_{2}$$
$$dN_{2}/dt = k_{a2}CN_{1}-k_{a2}CN_{2}-k_{d2}N_{2}$$
$$dN_{2}/dt = k_{a2}CN_{1}-(k_{a2}C+k_{d2})N_{2}$$
(3b)

(3a) em termos de  $\theta$ 

$$\begin{array}{l} (1/N)(dN_1/dt) = (1/N)[k_{a1}CN-(k_{a1}C+k_{d1})N_1+k_{d1}N_2] \\ d(N_1/N)/dt) = k_{a1}C-(k_{a1}C+k_{d1})(N_1/N)+k_{d1}(N_2/N), \ tomando \ 2 \ em \ 3a \\ d\theta_1/dt = k_{a1}C-(k_{a1}C+k_{d1})(\theta_1)+kd_1(\theta_2) \end{array}$$

3(b) em termos de  $\theta$ 

$$(1/N)(dN_2/dt) = (1/N)[k_{a2}CN_1 - (k_{a2}C + k_{d2})N_2]$$
  
$$d(N_2/N)/dt) = k_{a2}C(N_1/N) - (k_{a2}C + k_{d2})(N_2/N), \text{ tomando } 2 \text{ em } 3b$$
  
$$d\theta_2/dt = k_{a2}C\theta_1 - (k_{a2}C + k_{d2})\theta_2 \qquad (4b)$$

## Aplicando a transformada de Laplace a Eq. 4a, temos:

 $sL\{\theta_1\} = k_{a1}C/s - (k_{a1}C + k_{d1})L\{\theta_1\} + kd_1L\{\theta_2\}$ (5a) Aplicando a transformada de Laplace a Eq. 4b, temos:

$$sL\{\theta_2\} = k_{a2}CL\{\theta_1\} - (k_{a2}C + k_{d2})L\{\theta_2\}$$
 (5b)

Logo temos,

$$s^{2}L\{\theta_{1}\} = k_{a1}C - (k_{a1}C + k_{d1})sL\{\theta_{1}\} + kd_{1}sL\{\theta_{2}\}$$
(6a)

е

$$sL\{\theta_2\} = k_{a2}CL\{\theta_1\} - (k_{a2}C + k_{d2})L\{\theta_2\}$$
 (6b)

Isolando L{θ<sub>2</sub>} na equação 6(a), temos:

$$k_{d1}sL\{\theta_{2}\} = s^{2}L\{\theta_{1}\} + (k_{a1}C + k_{d1})sL\{\theta_{1}\} - k_{a1}C$$

$$L\{\theta_{2}\} = \frac{s^{2}L\{\theta_{1}\} + (k_{a1}C + k_{d1})sL\{\theta_{1}\} - k_{a1}C}{k_{d1}s}$$
(7a)

Isolando L{θ<sub>2</sub>} na equação 6(b), temos:

$$sL\{\theta_{2}\} = k_{a2}CL\{\theta_{1}\} - (k_{a2}C + k_{d2})L\{\theta_{2}\}$$

$$sL\{\theta_{2}\} + (k_{a2}C + k_{d2})L\{\theta_{2}\} = k_{a2}CL\{\theta_{1}\}$$

$$L\{\theta_{2}\}[s + (k_{a2}C + k_{d2})] = k_{a2}CL\{\theta_{1}\}$$

$$L\{\theta_{2}\} = \frac{k_{a2}CL\{\theta_{1}\}}{s + k_{a2}C + k_{d2}}$$
(7b)

Combinando (7a) e (7b) e isolando L{ $\theta_1$ }, temos:

 $\frac{s^2 L\{\theta_1\} + (k_{a1}C + k_{d1})sL\{\theta_1\} - k_{a1}C}{k_{d1}s} = \frac{k_{a2}CL\{\theta_1\}}{s + k_{a2}C + k_{d2}}$ 

$$\begin{split} &k_{a2}k_{d1}CsL\{\theta_1\} = s^3L\{\theta_1\} + (k_{a1}C + k_{d1})s^2L\{\theta_1\} - k_{a1}Cs + k_{a2}Cs^2L\{\theta_1\} + k_{a2}C(k_{a1}C + k_{d1})sL\{\theta_1\} - k_{a1}k_{a2}C2 + k_{d2}s^2L\{\theta_1\} + k_{d2}(k_{a1}C + k_{d1})sL\{\theta_1\} - k_{a1}k_{d2}C \end{split}$$

$$\begin{split} s^{3}L\{\theta_{1}\}+(k_{a1}C+k_{d1})s^{2}L\{\theta_{1}\}+k_{a2}Cs^{2}L\{\theta_{1}\}+k_{d2}s^{2}L\{\theta_{1}\}+k_{a2}C\\ (k_{a1}C+k_{d1})sL\{\theta_{1}\}+k_{d2}(k_{a1}C+k_{d1})sL\{\theta_{1}\}-k_{a2}k_{d1}CsL\{\theta_{1}\}=k_{a1}k_{a2}C^{2}+k_{a1}Cs+k_{a1}k_{d2}C \end{split}$$

 $\begin{array}{l} L\{\theta_1\}[s^3+(k_{a1}C+k_{d1})s^2+k_{a2}Cs^2+k_{d2}s^2+k_{a2}C(k_{a1}C+k_{d1})s+k_{d2}(k_{a1}C+k_{d1})s-k_{a2}k_{d1}Cs]=k_{a1}C(s+k_{a2}C+k_{d2}) \end{array}$ 

 $L\{\theta_1\}=k_{a1}C(s+k_{a2}C+k_{d2})/[s^3+(k_{a1}C+k_{d1})s^2+k_{a2}Cs^2+k_{d2}s^2+k_{a2}C(k_{a1}C+k_{d1})s+k_{d2}(k_{a1}C+k_{d1})s-k_{a2}k_{d1}Cs]$ 

 $\begin{array}{l} L\{\theta_1\}=k_{a1}C(s+k_{a2}C+k_{d2})/s[s^2+(k_{a1}C+k_{d1})s+k_{a2}Cs+k_{d2}s+k_{a2}C(k_{a1}C+k_{d1})+k_{d2}(k_{a1}C+k_{d1})-k_{a2}k_{d1}C] \end{array}$ 

 $L\{\theta_1\}=k_{a1}C(s+k_{a2}C+k_{d2})/s[s^2+s[k_{a1}C+k_{d1}+k_{a2}C+k_{d2}]+k_{a1}k_{a2}C^2+k_{a2}k_{d1}C+k_{a1}k_{d2}C+k_{d1}k_{d2}-k_{a2}k_{d1}C]$ 

 $L\{\theta_1\}=k_{a1}C(s+k_{a2}C+k_{d2})/s[s^2+s[k_{a1}C+k_{d1}+k_{a2}C+k_{d2}]+k_{a1}k_{a2}C^2+k_{a1}k_{d2}C+k_{d1}k_{d2}] (8)$ 

Fazendo as seguintes atribuições à Equação 8:

 $k_{a1}C = \eta_1$  $k_{a2}C + k_{d2} = \omega$  $k_{a1}C + k_{d1} + k_{a2}C + k_{d2} = 2\varepsilon$  $k_{a1}k_{a2}C^2 + k_{a1}k_{d2}C + k_{d1}k_{d2} = \phi^2$ 

temos,

$$\mathbf{L}\{\theta_1\} = \frac{\eta_1(s+\omega)}{s[s^2+2\varepsilon s+\phi^2]}$$
 (9)

Decompondo Eq. (9) temos que:

$$\mathbf{L}\{\theta_{1}\} = \left(\frac{\eta_{1}}{s} + \frac{\eta_{1}\omega}{s^{2}}\right)\left(\frac{s}{s^{2} + 2\varepsilon s + \phi^{2}}\right) (10)$$

Por outro lado,

$$L^{-1}$$
{F(s)G(s)} =  $\int f(t - \tau)g(\tau)d\tau$ 

Já que,

$$\mathbf{L}\{\theta_1\} = \left(\frac{\eta_1}{s} + \frac{\eta_1\omega}{s^2}\right) \left(\frac{s}{s^2 + 2\omega + \phi^2}\right), \text{ e considerando que:}$$
$$G(s) = \left(\frac{s}{s^2 + 2\omega + \phi^2}\right) \text{ e } F(s) = \left(\frac{\eta_1}{s} + \frac{\eta_1\omega}{s^2}\right), \text{ então:}$$

Então obtemos,

$$f(t) = \eta_1 + \eta_1 \omega t$$

$$g(t) =$$

$$\frac{1}{2\sqrt{\epsilon^2 - \phi^2}} \left[ \left[ (\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 - \phi^2}) e\{-(\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 - \phi^2})\}t \right] - \left[ (\epsilon - \sqrt{\epsilon^2 - \phi^2}) e\{-(\epsilon - \sqrt{\epsilon^2 - \phi^2})\}t \right] \right]$$

Se denominarmos,

$$K_{obs,1} = (\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - \phi^2})$$
$$K_{obs,2} = (\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - \phi^2})$$

Temos que,

$$f(t) = \eta_1 + \eta_1 \omega t$$
  
$$g(t) = \frac{1}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} ([k_{obs,1}e\{-k_{obs,1}t\}] - [k_{obs,2}e\{-k_{obs,2}t\}])$$

Como  $L^{-1}{F(s)G(s)} = \int_{0}^{t} f(t-\tau)g(\tau)d\tau$ , então obtemos:

$$L^{1}{F(s)G(s)} = \int {\{\eta_{1} + \eta_{1}\omega(t-\tau)\}} {\frac{1}{k_{obs,1} - k_{obs,2}}} [k_{obs,1}e(-k_{obs,1}t) - k_{obs,2}e(-k_{obs,2}t)]} d\tau$$
  
$$= \frac{\eta_{1}}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \int {\{1 + \omega(t-\tau)\}} {[k_{obs,1}e(-k_{obs,1}t) - k_{obs,2}e(-k_{obs,2}t)]} d\tau$$
(11)

$$=\frac{\eta_{1}}{k_{obs,1}-k_{obs,2}}[(1+\omega t)\{k_{obs,1}\int e(-k_{obs,1}\tau)d\tau-k_{obs,2}\int e(-k_{obs,2}\tau)d\tau\}-\gamma\{k_{obs,1}\int_{0}^{t}\tau e(-k_{obs,1}\tau)d\tau-k_{obs,1}\int_{0}^{t}\tau e(-k_{obs,1}\tau)d\tau\}]$$
(12)

# Tomando na Eq. (12) que:

$$k_{obs,1} \int e(-k_{obs,1}\tau) d\tau - k_{obs,2} \int e(-k_{obs,2}\tau) d\tau = k_{obs,1} \left[ -\frac{1}{k_{obs,1}} e(k_{obs,1}\tau) \right]_0^t - k_{obs,2} \left[ -\frac{1}{k_{obs,2}} e(k_{obs,2}\tau) \right]_0^t = -e(k_{obs,1}t) + e(k_{obs,2}t)$$
(13a)

е

$$=k_{obs,1}\int_{0}^{t}\tau e(-k_{obs,1}\tau)d\tau - k_{obs,1}\int_{0}^{t}\tau e(-k_{obs,1}\tau)d\tau = k_{obs,1}\left[-\frac{e(k_{obs,1}\tau)}{k_{obs,1}^{2}}(k_{obs,1}\tau+1)\right]_{0}^{t} - k_{obs,2}\left[-\frac{e(k_{obs,2}\tau)}{k_{obs,2}}(k_{obs,2}\tau+1)\right]_{0}^{t}$$
$$=t\{e(k_{obs,1}\tau) - e(k_{obs,2}\tau)\} - \frac{e(k_{obs,1}\tau)}{k_{obs,1}} + \frac{e(k_{obs,2}\tau)}{k_{obs,2}} + \frac{1}{k_{obs,1}} - \frac{1}{k_{obs,2}}$$
(13b)

# Considerando as últimas expressões (13a e 13b) em 12, temos:

$$= \frac{\eta_1}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \{ [(1 + \omega t) - e(k_{obs,1}t) + e(k_{obs,2}t)] \}$$
  
$$- \omega \{ -t \{ e(k_{obs,1}\tau) - e(k_{obs,2}\tau) \} - \frac{e(k_{obs,1}\tau)}{k_{obs,1}} + \frac{e(k_{obs,2}\tau)}{k_{obs,2}} + \frac{1}{k_{obs,1}} - \frac{1}{k_{obs,2}} \}$$
  
$$= \frac{\eta_1}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \{ \frac{k_{obs,1} - k_{obs,2}}{k_{obs,1}k_{obs,2}} \omega + \frac{\omega - k_{obs,1}}{k_{obs,1}} e(k_{obs,1}t) - \frac{\omega - k_{obs,2}}{k_{obs,2}} e(k_{obs,2}t) \}$$

#### Que pode ser re-escrita conforme apresentado a seguir:

$$\theta_{1} = \frac{\eta_{1}\omega}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} + \frac{\eta_{1}}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \{ \frac{\omega - k_{obs,1}}{k_{obs,1}} e(k_{obs,1}t) - \frac{\omega - k_{obs,2}}{k_{obs,2}} e(k_{obs,2}t) \}$$
(14)

Por outro lado, considerando que:

$$L\{\theta_2\} = \frac{k_{a2}CL\{\theta_1\}}{s + k_{a2}C + k_{d2}}, \text{ e como } \mathbf{L}\{\theta_1\} = \frac{\eta_1(s + \omega)}{s[s^2 + 2\varepsilon s + \phi^2]}$$

temos,

$$L\{\theta_2\} = (\frac{\eta_2}{s+\omega})(\frac{\eta_1(s+\omega)}{s[s^2+2\varepsilon s+\phi^2]})$$

 $L\{\theta_2\} = (\frac{\eta_1\eta_2}{s[s^2 + 2\epsilon s + \phi^2]})$ , então aplicando o mesmo procedimento usado na Equação 10, temos:

$$\theta_2 = \frac{\eta_1 \eta_2}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} + \frac{\eta_1}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \{ \frac{\eta_2}{k_{obs,1}} e(k_{obs,1}t) - \frac{\eta_2}{k_{obs,2}} e(k_{obs,2}t) \}$$
(15)

Assim sendo, considerando que  $\theta = \theta_1 + \theta_2$ , temos finalmente que:

$$\theta = \frac{-\eta_1}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \frac{\omega + \eta_2 - k_{obs,1}}{k_{obs,1}} (1 - e(k_{obs,1}t) + \frac{\eta_1}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \frac{\omega + \eta_2 - k_{obs,2}}{k_{obs,2}} (1 - e(k_{obs,2}t))$$
(16)

# **APÊNDICE 2**

Derivação matemática das equações 7a-c (*Damos, F. S.; Luz, R. C. S.; Kubota, L. T., Langmuir, 21, 2005, 601-609*): Adsorção e re-arranjo molecular

## Esquema



Representação esquemática da dinâmica do processo de adsorção, desorção e re-arranjo molecular

Dedução

A+Au 
$$\underset{k_d}{\overset{k_a}{\underset{k_d}{\longleftarrow}}}$$
 A<sub>i</sub>–Au, (1a)

$$A_i$$
-Au  $\xrightarrow{k_t}$   $A_r$ -Au, (1b)

$$\theta_{1} = N_{1}/N \ e \ \theta_{2} = N_{2}/N$$
(2)  
$$dN_{1}/dt = k_{a}C(N-(N_{1}+N_{2})) - k_{d}N_{1}-k_{t}N_{1}$$
$$dN_{1}/dt = k_{a}CN-k_{a}CN_{1}+k_{a}CN_{2} - k_{d}N_{1}-k_{t}N_{1}$$
$$dN_{1}/dt = k_{a}CN-(k_{a}C+k_{d}+k_{t})N_{1}+k_{a}CN_{2}$$
(3a)  
$$dN_{2}/dt = k_{t}N_{1}$$
(3b)

(3a) em termos de  $\theta$ 

$$(1/N)(dN_{1}/dt = (1/N)[k_{a}CN-(k_{a}C+k_{d}+k_{t})N_{1}+k_{a}CN_{2}]$$
  
d(N\_{1}/N)/dt = k\_{a}C-(k\_{a}C+k\_{d}+k\_{t})(N\_{1}/N)+k\_{a}C(N\_{2}/N), considerando a relação  
2 em 3a  
d(\theta\_{1})/dt = k\_{a}C-(k\_{a}C+k\_{d}+k\_{t})(\theta\_{1})+k\_{a}C(\theta\_{2}) (4a)

(3b) em termos de  $\theta$ 

$$dN_2/dt = k_t N_1$$

$$(1/N)(dN_2/dt = k_t N_1)$$

$$d(N_2/N)/dt = kt(N_1/N), \text{ considerando a relação 2 em 3b}$$

$$d(\theta_2)/dt = k_t(\theta_1) \qquad (4b)$$

Aplicando a transformada de Laplace a Eq. 4a, temos:

$$s\boldsymbol{L}\{\theta_1\} = k_aC/s - (k_aC+k_d+k_t)\boldsymbol{L}\{\theta_1\} - k_aC\boldsymbol{L}\{\theta_2\}$$
(5a)

Aplicando a transformada de Laplace a Eq. 4b, temos:

$$sL\{\theta_2\} = k_tL\{\theta_1\}$$
$$L\{\theta_2\} = L\{\theta_1\}k_t/s \qquad (5b)$$

Substituindo 5b em 5a, temos:

$$sL\{\theta_{1}\} = k_{a}C/s - (k_{a}C+k_{d}+k_{t})L\{\theta_{1}\} - k_{a}C(L\{\theta_{1}\}k_{t}/s)$$

$$sL\{\theta_{1}\} + (k_{a}C+k_{d}+k_{t})L\{\theta_{1}\} + k_{a}C(L\{\theta_{1}\}k_{t}/s) = k_{a}C/s$$

$$L\{\theta_{1}\}[s + (k_{a}C+k_{d}+k_{t}) + k_{a}Ck_{t}/s)] = k_{a}C/s$$

$$L\{\theta_{1}\} = k_{a}C/[s[s + (k_{a}C+k_{d}+k_{t}) + k_{a}Ck_{t}/s]]$$

$$L\{\theta_{1}\} = \frac{k_{a}C}{s\left[\frac{[s^{2} + s(k_{a}C+k_{d}+k_{t}) + k_{a}Ck_{t}]]}{s}\right]}$$

$$L\{\theta_{1}\} = k_{a}C/[s^{2}+s(k_{a}C+k_{d}+k_{t}) + k_{a}Ck_{t}]$$
 (6)

Se considerarmos em Eq 6:  $k_aC+k_d+k_t = 2\epsilon$ ,  $k_aC = \eta e k_ak_tC = \phi^2$ , então

$$\boldsymbol{L}\{\theta_1\} = \eta / [\mathbf{s}^2 + 2\varepsilon \mathbf{s} + \phi^2] \quad (7)$$

Como  $L^{-1}$ {s/[s<sup>2</sup>+2as + b<sup>2</sup>]} é conhecido (onde a e b são constantes), então:

$$L\{\theta_1\} = \eta / [s^2 + 2\varepsilon s + \phi^2](s/s)$$
$$L\{\theta_1\} = s / [s^2 + 2\varepsilon s + \phi^2](\eta/s) \quad (8)$$

Por outro lado,

$$L^{-1}\{F(s)G(s)\} = \int f(t-\tau)g(\tau)d\tau$$

Lembrando que,

$$L\{\theta_1\} = s/[s^2+2\varepsilon s + \phi^2](\eta/s)$$
  
Chamando F(s) = (η/s) e G(s) = s/[s^2+2\varepsilon s + \phi^2]

Temos que

$$f(t) = \eta$$

$$g(t) = \frac{1}{2\sqrt{\epsilon^2 - \phi^2}} \left( \left[ (\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 - \phi^2}) e\{-(\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 - \phi^2})\}t \right] - \left[ (\epsilon - \sqrt{\epsilon^2 - \phi^2}) e\{-(\epsilon - \sqrt{\epsilon^2 - \phi^2})\}t \right] \right)$$

Se denominarmos,

$$K_{obs,1} = (\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - \phi^2})$$
$$K_{obs,2} = (\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - \phi^2})$$

Então,

$$f(t) = \eta$$
  
$$g(t) = \frac{1}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} ([k_{obs,1}e\{-k_{obs,1}t\}] - [k_{obs,2}e\{-k_{obs,2}t\}])$$

$$\begin{split} L^{-1}\{F(s)G(s)\} &= \int_{0}^{t}f(t-\tau)g(\tau)d\tau\\ L^{-1}\{F(s)G(s)\} &= \int_{0}^{t}\eta(\frac{1}{k_{obs,1}-k_{obs,2}}([k_{obs,1}e\{-k_{obs,1}t\}] - [k_{obs,2}e\{-k_{obs,2}t\}]))d\tau\\ L^{-1}\{F(s)G(s)\} &= \frac{\eta}{k_{obs,1}-k_{obs,2}}\int_{0}^{t}([k_{obs,1}e\{-k_{obs,1}t\}] - [k_{obs,2}e\{-k_{obs,2}t\}])d\tau\\ L^{-1}\{F(s)G(s)\} &= \frac{\eta}{k_{obs,1}-k_{obs,2}}(\int_{0}^{t}[k_{obs,1}e\{-k_{obs,1}t\}]d\tau - \int_{0}^{t}[k_{obs,2}e\{-k_{obs,2}t\}]d\tau)\\ L^{-1}\{F(s)G(s)\} &= \frac{\eta}{k_{obs,1}-k_{obs,2}}(k_{obs,1}e\{-k_{obs,1}t\}]d\tau - k_{obs,2}\int_{0}^{t}[e\{-k_{obs,2}t\}]d\tau)\\ L^{-1}\{F(s)G(s)\} &= \frac{\eta}{k_{obs,1}-k_{obs,2}}(k_{obs,1}\int_{0}^{t}[e\{-k_{obs,1}t\}]d\tau - k_{obs,2}\int_{0}^{t}[e\{-k_{obs,2}t\}]d\tau)\\ L^{-1}\{F(s)G(s)\} &= \frac{\eta}{k_{obs,1}-k_{obs,2}}(k_{obs,1}[-\frac{1}{k_{obs,1}}[e\{-k_{obs,1}t\}]]_{0}^{t} - k_{obs,2}[-\frac{1}{k_{obs,2}}[e\{-k_{obs,2}t\}]]_{0}^{t})\\ L^{-1}\{F(s)G(s)\} &= \frac{\eta}{k_{obs,1}-k_{obs,2}}([-e\{-k_{obs,1}t\}]]_{0}^{t} + [e\{-k_{obs,2}t\}]_{0}^{t})\\ L^{-1}\{F(s)G(s)\} &= \frac{\eta}{k_{obs,1}-k_{obs,2}}(-e\{-k_{obs,1}t\}] + e\{-k_{obs,2}t\})\\ L^{-1}\{F(s)G(s)\} &= \frac{\eta}{k_{obs,1}-k_{obs,2}}(e\{-k_{obs,1}t\} - e\{-k_{obs,2}t\}) \end{split}$$

Como:  $L^{-1}{L{F(p)G(p)}} = L^{-1}{L{\theta_1}} = \theta_1$ 

$$\theta_{1} = \frac{-\eta}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \left( e\{-k_{obs,1}t\} - e\{-k_{obs,2}t\} \right)$$
(9)

Por outro lado,

$$d(\theta_2)/dt = k_t(\theta_1)$$
$$d(\theta_2) = k_t(\theta_1)dt$$

$$\int_{0}^{t} d\theta_{2} = \int_{0}^{t} k_{t} \theta_{1} dt$$
$$\theta_{2} = \int_{0}^{t} k_{t} \theta_{1} dt$$

**Como**  $\theta_1 = \frac{-\eta}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} (e\{-k_{obs,1}t\} - e\{-k_{obs,2}t\})$ , logo temos:

$$\begin{aligned} \theta_{2} &= \int_{0}^{t} k_{t} \{ \frac{-\eta}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} \left( e\{-k_{obs,1}t\} - e\{-k_{obs,2}t\} \right) \} dt \\ \theta_{2} &= \frac{-\eta k_{t}}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \{ \int_{0}^{t} e\{-k_{obs,1}t\} dt - \int_{0}^{t} e\{-k_{obs,2}t\} dt \} \\ \theta_{2} &= \frac{-\eta k_{t}}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \{ \frac{-1}{k_{obs,1}} \left[ e\{-k_{obs,1}t\} \right]_{0}^{t} - \left( \frac{-1}{k_{obs,2}} \left[ e\{-k_{obs,2}t\} \right]_{0}^{t} \right) \right] \} \\ \theta_{2} &= \frac{-\eta k_{t}}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \{ \frac{-1}{k_{obs,1}} e\{-k_{obs,1}t\} + \frac{1}{k_{obs,1}} - \left[ \frac{-1}{k_{obs,2}} e\{-k_{obs,2}t\} + \frac{1}{k_{obs,2}} \right] \} \\ \theta_{2} &= \frac{-\eta k_{t}}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \{ \frac{-1}{k_{obs,1}} e\{-k_{obs,1}t\} + \frac{1}{k_{obs,1}} - \left[ \frac{-1}{k_{obs,2}} e\{-k_{obs,2}t\} + \frac{1}{k_{obs,2}} \right] \} \\ \theta_{2} &= \frac{-\eta k_{t}}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \{ \frac{1}{k_{obs,1}} \left[ 1 - e\{-k_{obs,1}t\} \right] - \left[ \frac{1}{k_{obs,2}} \left[ 1 - e\{-k_{obs,2}t\} \right] \right] \}$$
(10)

Assim obtemos,

$$\theta_{1} = \frac{-\eta}{k_{obs,1} - k_{obs,2}} (e\{-k_{obs,1}t\} - e\{-k_{obs,2}t\}) \quad (11a)$$
  
$$\theta_{2} = \frac{-\eta}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \{\frac{k_{t}}{k_{obs,1}} [1 - e\{-k_{obs,1}t\}] - [\frac{k_{t}}{k_{obs,2}} [1 - e\{-k_{obs,2}t\}]]\} \quad (11b)$$

Por fim temos que,  $\theta = \theta_1 + \theta_2$ 

$$\theta = \frac{-\eta}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \{ \frac{k_t}{k_{obs,1}} [1 - e\{-k_{obs,1}t\}] - [\frac{k_t}{k_{obs,2}} [1 - e\{-k_{obs,2}t\}]] + (e\{-k_{obs,1}t\} - e\{-k_{obs,2}t\}) \}$$

$$\theta = \frac{-\eta}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \{ \frac{k_t}{k_{obs,1}} [1 - e\{-k_{obs,1}t\}] - [\frac{k_t}{k_{obs,2}} [1 - e\{-k_{obs,2}t\}]] - 1 + (e\{-k_{obs,1}t\} + 1 - e\{-k_{obs,2}t\}) \}$$

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{-\eta}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \left\{ \frac{k_{t}}{k_{obs,1}} [1 - e\{-k_{obs,1}t\}] - [\frac{k_{t}}{k_{obs,2}} [1 - e\{-k_{obs,2}t\}]] - [1 - e\{-k_{obs,1}t\}] + [1 - e\{-k_{obs,2}t\}]] \right\} \\ \theta &= \frac{-\eta}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \left\{ (\frac{k_{t}}{k_{obs,1}} - 1)(1 - e\{-k_{obs,1}t\}) + [(\frac{-k_{t}}{k_{obs,2}} + 1)(1 - e\{-k_{obs,2}t\})] \right\} \\ \theta &= \frac{-\eta}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \left\{ (\frac{k_{t} - k_{obs,1}}{k_{obs,1}})(1 - e\{-k_{obs,1}t\}) + [(\frac{-k_{t} + k_{obs,2}}{k_{obs,2}})(1 - e\{-k_{obs,2}t\})] \right\} \\ \theta &= \frac{-\eta}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \left\{ (\frac{k_{t} - k_{obs,1}}{k_{obs,1}})(1 - e\{-k_{obs,1}t\}) + [(\frac{-k_{t} + k_{obs,2}}{k_{obs,2}})(1 - e\{-k_{obs,2}t\})] \right\} \\ \theta &= (\frac{-\eta}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \left\{ (\frac{k_{t} - k_{obs,1}}{k_{obs,1}})(1 - e\{-k_{obs,1}t\}) + [(\frac{-k_{t} + k_{obs,2}}{k_{obs,2}})(1 - e\{-k_{obs,2}t\})] \right\} \\ \theta &= (\frac{-\eta}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \frac{(k_{t} - k_{obs,1})}{k_{obs,1}}) \left\{ (1 - e\{-k_{obs,1}t\}) + (\frac{\eta}{(k_{obs,1} - k_{obs,2})} \frac{(k_{t} - k_{obs,2}t\})}{k_{obs,2}}) \left[ (1 - e\{-k_{obs,2}t\}) \right] \right\} \\ (12)$$