LUÍS CARLOS FERNANDES NETO
Licenciado em Química, U.M.

Caracterização de filmes poliméricos de níquel(II) e cobre(II) com bases de Schiff e aplicação no reconhecimento electroquímico de catiões de metais alcalino-terrosos

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

QD572
NETI C
2003



FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PORTO
2003

LUÍS CARLOS FERNANDES NETO
Licenciado em Química, U.M.

Caracterização de filmes poliméricos de níquel(II) e cobre(II) com bases de Schiff e aplicação no reconhecimento electroquímico de catiões de metais alcalino-terrosos

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

De acordo com o
a prova de Luís
Mª Dias Ribeiro de Melo
8/Nov/2003

UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
Sala
Coloc. TMUP-ST 1
N.º 49170
FACULDADE DE CIÊNCIAS

FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PORTO
2003

À Susana, à Mariana
e aos meus pais

Agradecimentos

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter aceite como aluno de Mestrado.

À Doutora Ana Cristina Freire, minha orientadora que, com todo o seu labor e ciência, me transmitiu novos e indispensáveis conhecimentos para a realização deste trabalho, e por toda a disponibilidade, apoio prático no meu trabalho, e dedicação demonstrada em todas as ocasiões.

Ao Professor Doutor Baltazar de Castro, o ter-me aceito no seu grupo de investigação.

Ao Miguel Vilas Boas, a colaboração e apoio dado para o inicio deste trabalho.

Ao Francisco, à Andrea, à Carla, à Elsa e à Ana Rosa, pela preciosa colaboração, apoio e amizade que sempre me concederam.

A todos os colegas de bancada, pelo companheirismo e boa disposição, que permitiram superar todas as dificuldades ao longo deste trabalho.

Por fim, mas não em último, à Susana e aos meus pais, pelo incentivo e apoio sempre presente.

Resumo

O objectivo do trabalho apresentado nesta dissertação foi a preparação, por polimerização *in-situ,* de filmes poliméricos baseados em complexos de níquel(II) e cobre(II) com a base de Schiff tetradentada, [bis(3-metoxisalicilaldeído)-2,3-propanodiimina], caracterização por voltametria cíclica em CH_3CN e reconhecimento electroquímico de catiões metálicos alcalino-terrosos, Ba^{2+} e Mg^{2+}, pelos filmes poliméricos.

A polimerização dos complexos de níquel(II) e cobre(II) foi realizada por voltametria cíclica em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, na ausência e na presença de $Ba(ClO_4)_2$ e $Mg(ClO_4)_2$.

A caracterização electroquímica dos eléctrodos modificados, revelou que nos filmes de níquel(II) a espessura não determina o tipo de comportamento de transporte de carga, observando-se que todos os filmes apresentam um comportamento típico de monocamada. No caso dos filmes de cobre(II) a espessura determina o tipo de transporte de carga: nos filmes com menor espessura, observa-se um comportamento típico de monocamada, enquanto que para os filmes mais espessos verifica-se uma mudança deste comportamento para um controlo por difusão.

Avaliou-se a condutividade dos filmes poliméricos, em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, através da relação entre o grau de cobertura electroactiva, Γ, e o número de ciclos de varrimento de potencial utilizados na polimerização. A electroactividade dos filmes poliméricos foi atribuída ao ligando, tendo em conta os valores fraccionados obtidos no cálculo do grau de oxidação do filme.

Utilizaram-se as propriedades electroquímicas dos filmes para o reconhecimento de catiões metálicos Ba^{2+} e Mg^{2+}. Os catiões metálicos foram sucessivamente adicionados ao electrólito de suporte e as respostas voltamétricas dos filmes poliméricos foram registadas após cada adição. A adição progressiva destes catiões metálicos revelou alterações significativas nos voltamogramas cíclicos: desaparecimento das ondas do filme original e formação de novas ondas a potenciais mais positivos. Verificou-se, também, que a quantidade de catião metálico adsorvido dependia da espessura do filme, sendo os filmes mais espessos aqueles que adsorvem maior quantidade de catião metálico.

A caracterização por voltametria cíclica dos filmes com catiões metálicos adsorvidos em electrólito de suporte indica que os catiões metálicos dessorvem do filme após vários ciclos de oxidação/redução.

Abstract

The objective of the work presented in this dissertation was the preparation, by *in situ* polymerisation, of polymer films based on nickel(II) and copper(II) complexes with the tetradentate Schiff base [bis(3-methoxysalicylaldehyde)-2,3-propanediimine], the characterisation by cyclic voltammetry in CH_3CH and electrochemical recognition of the alkaline-earth metal cations Ba^{2+} and Mg^{2+} by the polymer films.

The polymerisation of the nickel(II) and copper(II) complexes was done by cyclic voltammetry in 0.1 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN in the absence and in the presence of $Ba(ClO_4)_2$ and $Mg(ClO_4)_2$.

The electrochemical characterisation of the modified electrodes showed that in the nickel(II) films the thickness does not determine the charge transport regime; all of the films show monolayer typical behaviour. In the case of the copper(II) films, the thickness determines the charge transport regime: for the thinner films we observe a typical monolayer behaviour, whereas for thicker films we observe the change of behaviour into that of diffusion control.

The conductivity of the polymer films in 0.1 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN was evaluated by correlating the degree of electroactive coverage, Γ, and the number of scans used in the polymerisation. The electroactivity of the polymer films was attributed to the ligand, taking into account the fractional values obtained for the doping level of the film.

The electrochemical properties of the films were used for the recognition of the metal cations Ba^{2+} and Mg^{2+}. The metal cations were successively added to the background electrolyte solution and the voltammetric responses of the polymer films were registered after each addition. The progressive addition of these metal cations showed significant changes in the cyclic voltammograms: disappearance of voltammetric waves in the original film and formation of new waves at more positive potentials. It was also shown that the amount of metal cation adsorbed depended on the thickness of the film; thicker films adsorbed more metal cation.

The characterisation by cyclic voltammetry of the films containing adsorbed metal cations in background electrolyte solution indicates that the metal cations dessorb from the film after several oxidation/reduction cycles.

Résumé

L'objectif du travail présenté dans cette dissertation a été la préparation, par polymérisation *in situ*, de films polymériques fondés sur des complexes de nickel(II) et de cuivre(II) sur base de Schiff tetradenté [bis(3-methoxysalicylaldehyde)-2,3-propanediimine], la caractérisation par voltamétrie cyclique en CH_3CN et l'examen électrochimique de cations métalliques alcalino-terreux, Ba^{2+} et Mg^{2+}, par les films polymériques.

La polymérisation des complexes de nickel(II) et de cuivre(II) a été faite par voltamétrie cyclique en 0.10 mol dm^{-3} $TEAP/CH_3CN$, à défaut ou en présence de $Ba(ClO_4)_2$ et $Mg(ClO_4)_2$.

La caractérisation électrochimique des électrodes modifiés a montré que dans les films de nickel(II) l'épaisseur ne conditionne pas le type de comportement de transport de charge, on a pu observer que tous les films présentent un comportement typique de la monocouche et en ce qui concerne les films les plus épais on a pu vérifier un changement de ce comportement vers un contrôle par diffusion.

La conductibilité des films polymériques, en 0.10 mol dm^{-3} $TEAP/CH_3CN$ a été évaluée à travers la relation entre le degré de ouverture électroactive, Γ, et le nombre de cycles de balayage de potentiel utilisés dans la polymérisation. L'électroactivité des films polymériques a été attribuée au ligand, en compte des valeurs des fractionnées obtenues dans le calcul du degré d'oxydation du film.

Les propriétés électrochimiques des films ont été utilisées pour l'examen des cations métalliques Ba^{2+} et Mg^{2+}. Les cations métalliques ont été successivement ajoutés à l'électrolyte du supporte et les réponses voltamétriques des films polymériques ont été enregistrées après chaque addition. L'addition progressive de ces cations métalliques a révélé des changements significatifs dans les voltamogrammes cycliques: la disparition des ondes du films original et la formation de nouvelles ondes à un potentiel plus positif. On a vérifié aussi que la quantité de cation métallique adsorbée dépendait de l'épaisseur du film, c'étaient les films les plus épais ceux qui adsorbaient une plus grande quantité de cation métallique.

La caractérisation par voltamétrie cyclique des films avec des cations métalliques adsorbés en électrolytes de support indique que les cations métalliques dessorbent du film après plusieurs cycles d'oxydation/reduction.

Índice Geral

AGRADECIMENTOS i

RESUMO ii

ABSTRACT iii

RÉSUMÉ iv

ÍNDICE v

ÍNDICE DE FIGURAS vii

ÍNDICE DE TABELAS xii

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS xiii

CAPÍTULO I INTRODUÇÃO TEÓRICA 1

1.1 ELÉCTRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS 2

1.1.1 ELÉCTRODOS COM MULTICAMADAS ELECTROACTIVAS 3

1.1.2 ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM POLÍMEROS ELECTROQUIMICAMENTE ACTIVOS 4

1.1.2.1 Polimerização electroquímica *in-situ* 4

1.1.3 MECANISMO E TRANSPORTE DE CARGA EM POLÍMEROS ELECTROQUIMICAMENTE ACTIVOS 6

1.1.4 ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM COMPLEXOS DE Ni(II) E Cu(II) COM BASES DE SCHIFF TETRADENTADAS DO TIPO N_2O_2 9

1.2 RECONHECIMENTO ELECTROQUÍMICO DE CATIÕES METÁLICOS UTILIZANDO A VOLTAMETRIA CÍCLICA 12

1.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA. PRINCÍPIOS GERAIS 19

1.3.1 REVERSIBILIDADE ELECTRÓNICA DE UM SISTEMA 20

1.3.1.1 Sistemas electroquimicamente reversíveis 20

1.3.1.2 Sistemas electroquimicamente irreversíveis e quasi-reversíveis 21

1.3.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA COM ELÉCTRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS 22

CAPÍTULO II EXECUÇÃO EXPERIMENTAL 25

2.1 PREPARAÇÃO DE LIGANDOS E COMPLEXOS 26

2.1.1 SOLVENTES E REAGENTES 26

2.1.2 SÍNTESE DE LIGANDOS E COMPLEXOS 26

2.1.3 INSTRUMENTAÇÃO 26

2.1.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 27

2.2 MICROANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPLEXOS DE Ni(II) E Cu(II) 28

2.3 ESTUDOS ELECTROQUÍMICOS EM CH_3CN 28

2.3.1 ELECTROPOLIMERIZAÇÃO 28

2.3.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS 29

2.3.3 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE OXIDAÇÃO DO POLÍMERO 29

2.3.4 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE COBERTURA ELECTROACTIVA DO POLÍMERO 29

2.4 ADIÇÕES DOS CATIÕES METÁLICOS 29

CAPÍTULO III ELECTROPOLIMERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni(II) E Cu(II) 30

3.1 ELECTROPOLIMERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Ni(3-MeOsalpd)] POR VOLTAMETRIA CÍCLICA EM CH_3CN 31

3.1.1 NA PRESENÇA DE Ba^{2+} 33

3.1.2 NA PRESENÇA DE Mg^{2+} 36

3.2 ELECTROPOLIMERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Cu(3-MeOsalpd)] POR VOLTAMETRIA CÍCLICA EM CH_3CN 39

3.2.1 NA PRESENÇA DE Ba^{2+} 40

3.2.2 NA PRESENÇA DE Mg^{2+} 42

3.3 CONCLUSÕES 45

CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÃO ELECTROQUÍMICA DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS 46

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE ELÉCTRODOS MODIFICADOS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA 47

4.1.1 POLI[Ni(3-MeOsalpd)] PREPARADO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DOS CATIÕES DE Ba^{2+} E Mg^{2+} 47

4.1.2 POLI[Cu(3-MeOsalpd)] PREPARADO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DOS CATIÕES DE Ba^{2+} E Mg^{2+} 52

4.2 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE OXIDAÇÃO DOS POLÍMEROS 56

4.3 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE COBERTURA ELECTROACTIVA 57

4.4 ESTUDO DA DINÂMICA DA TRANSFERÊNCIA ELECTRÓNICA 61

4.4.1 POLI[Ni(3-MeOsalpd)] PREPARADO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DOS CATIÕES DE Ba^{2+} E Mg^{2+} 61

4.4.2 POLI[Cu(3-MeOsalpd)] PREPARADO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DOS CATIÕES DE Ba^{2+} E Mg^{2+} 64

4.5 CONCLUSÕES 68

CAPÍTULO V RECONHECIMENTO ELECTROQUIMICO DE CATIÕES METÁLICOS 70

5.1 RECONHECIMENTO DOS CATIÕES Ba^{2+} E Mg^{2+} POR VOLTAMETRIA CÍCLICA 71

5.1.1 POLI[Ni(3-MeOsalpd)] 71

5.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLI[Ni(3-MeOsalpd)] APÓS ADIÇÃO DOS CATIÕES METÁLICOS EM ELECTRÓLITO DE SUPORTE 76

5.1.3 POLI[Cu(3-MeOsalpd)] 77

5.1.4 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLI[Cu(3-MeOsalpd)] APÓS ADIÇÃO DOS CATIÕES METÁLICOS EM ELECTRÓLITO DE SUPORTE 83

5.2 CONCLUSÕES 85

CAPÍTULO VI CONSIDERAÇÕES FINAIS 86

CAPÍTULO VII BIBLIOGRAFIA 90

Índice de Figuras

Figura I-1	Exemplos de monómeros utilizados na preparação *in situ* de polímeros: (i) porfirinas e (ii) compostos aromáticos (anilina, derivado do pirrolo, derivado do tiofeno e *p*-fenileno). vpy=4- vinilpiridina, vbpy=4-vinil-4'-metil-2,2-bipiridina e bpy=2,2'-bipiridina.	6
Figura I-2	(a) Processo de transferência electrónica num polímero redox, *electron hopping*, DCT é o coeficiente de transporte da carga. (b) Representação dos vários passos associados com a transferência de electrões entre os vários centros electroactivos. I – centros electroactivos em equilíbrio a uma distância d_e ; II – colisão entre os dois centros electroactivos e transferência do electrão (δ representa a distância máxima entre os centros , para que ocorra a transferência) ; (III) – afastamento dos centros electroactivos para uma posição de equilíbrio.	7
Figura I-3	Representação do processo de interconversão entre a forma isoladora e a forma condutora dos polímeros condutores.	8
Figura I-4	Reacção global de eléctrodo para um filme redox e para um filme condutor.	9
Figura I-5	Exemplo da fórmula de estrutura de complexos de Ni(II) já estudados.	10
Figura I-6	Representação das formulas de estrutura dos complexos [bis(3-metoxisalicilaldeído)-2,3-propanodiiminato] de níquel (II) e de cobre (II), (a) [Ni(3-MeOsalpd)] e (b) [Cu(3-MeOsalpd)].	11
Figura I-7	Porfirina associada a grupos éter coroa.	13
Figura I-8	Derivado acíclico do ferroceno.	14
Figura I-9	Complexos metálicos de bases de Schiff do tipo N_2O_2, em que se evidencia a possibilidade de interacção com um catião metálico (X^{n+}).	14
Figura I-10	Estruturas gerais de polímeros que possuem propriedades de reconhecimento molecular.	18
Figura I-11	Representação esquemática de um voltamograma cíclico para um processo reversível, com a indicação dos parâmetros que caracterizam a reacção de oxidação-redução: E_{pa}, E_{pc}, i_{pa} e i_{pc}.	19
Figura I-12	Representação esquemática de um voltamograma cíclico para uma monocamada de espécie electroactiva imobilizada na superfície de um eléctrodo.	23
Figura II-1	Representação esquemática da célula electroquímica usada na caracterização de eléctrodos modificados com os complexos de níquel (II) e cobre (II).	27
Figura III-1	Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, para os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 10 ; d) 20 ; e) 50 ; f) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.	32
Figura III-2	Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN e 0,0010 mol dm^{-3} $Ba(ClO_4)_2$, com os seguintes ciclos de varrimento de potencial de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 10 ; d) 20 ; e) 50 ; f) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.	34

Figura III-3 Comparação dos voltamogramas cíclicos na polimerização de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN (linha contínua) e com adição de 0,0010 mol dm^{-3} $Ba(ClO_4)_2$ (linha tracejado), com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1; b) 5 ; c) 10 ; d) 20 ; e) 50 ; f) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}. 35

Figura III-4 Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] 10^{-3} moldm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN e 0,0010 mol dm^{-3} $Mg(ClO_4)_2$, com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}. 37

Figura III-5 Comparação dos voltamogramas cíclicos na polimerização de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN (linha contínua) e na presença de 0,0010 mol dm^{-3} $Mg(ClO_4)_2$ (linha tracejado), com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ciclo ; b) 5 ciclos ; c) 50 ciclos ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}. 38

Figura III-6 Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] a 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento de 0,10 V s^{-1}. 39

Figura III-7 Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] 10^{-3} moldm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN e 0,0010 mol dm^{-3} $Ba(ClO_4)_2$, com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}. 41

Figura III-8 Comparação dos voltamogramas cíclicos na polimerização de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN (linha contínua) e na presença de 0,0010 mol dm^{-3} $Ba(ClO_4)_2$ (linha a tracejado), com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}. 42

Figura III-9 Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] 10^{-3} moldm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN e 0,0010 moldm^{-3} $Mg(ClO_4)_2$, com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}. 43

Figura III-10 Comparação dos voltamogramas cíclicos na polimerização de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN (linha contínua) e na presença de 0,0010 mol dm^{-3} $Mg(ClO_4)_2$ (linha a tracejado), com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}. 44

Figura IV-1 Voltamogramas ciclicos de eléctrodos modificados, em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, a 0,10 V s^{-1}, obtidos com um ciclo de varrimento de potencial: (a) poli[Ni(3-MeOsalpd)], (b) [Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}, (c) poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+}. Linha tracejada 1º ciclo de varrimento. 48

Figura IV-2 Voltamogramas cíclicos do eléctrodos modificados em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}: (a) e (b) poli[Ni(3-MeOsalpd)], (c) e (d) poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}, (e) e (f) poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+}. Filmes preparados com: (a),(c) e (e) 5 ciclos ; (b),(d) e (f) 100 ciclos. Linha tracejada 1º ciclo de varrimento. 49

Figura IV-3 Voltamogramas cíclicos do eléctrodos modificados em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}: (a) poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}. Filmes preparados com 10 ciclos de varrimento de potencial. 51

Figura IV-4 Voltamogramas cíclicos de eléctrodos modificados, em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, a 0,10 V s^{-1}, obtidos com um ciclo de varrimento de potencial: (a) poli[Cu(3-MeOsalpd)], (b) [Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}, (c) poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+}. Linha tracejada 1º ciclo de varrimento. 53

Figura IV-5 Voltamogramas cíclicos do eléctrodos modificados em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}: (a) poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}. Filmes preparados com 10 ciclos de varrimento de potencial. 53

Figura IV-6 Voltamogramas cíclicos do eléctrodos modificados em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}: (a) e (b) poli[Cu(3-MeOsalpd)], (c) e (d) poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}, (e) e (f) poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+}. Filmes preparados com: (a),(c) e (e) 5 ciclos ; (b),(d) e (f) 100 ciclos. 5º ciclo de varrimento. 55

Figura IV-7 Representação gráfica do grau de cobertura electroactiva, em função do número de ciclos de potencial utilizados na preparação do filme: ■ poli[Ni(3-MeOsalpd)], ▲ poli[Ni(3-MeOsalpd)] na presença de Bário(II), • poli[Ni(3-MeOsalpd)] na presença de magnésio(II). 58

Figura IV-8 Representação gráfica do grau de cobertura electroactiva, em função do número de ciclos de potencial utilizados na preparação do filme: ■ poli[Cu(3-MeOsalpd)], ▲ poli[Cu(3-MeOsalpd)] na presença de Bário(II), • poli[Cu(3-MeOsalpd)] na presença de magnésio(II) . 59

Figura IV-9 Representação gráfica do grau de cobertura electroactiva, em função do número de ciclos de potencial utilizados na preparação do filme: ■ poli[Ni(3-MeOsalpd)], • poli[Cu(3-MeOsalpd)]. 60

Figura IV-10 Representação gráfica do grau de cobertura electroactiva, em função do número de ciclos de potencial utilizados na preparação dos filmes: ▲ poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}; ▼ poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+}; ■ poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}; • poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+} . 60

Figura IV-11 voltamogramas cíclicos dos eléctrodos modificados com:
a) e b) poli[Ni(3-MeOsalpd)] – a) 5 ciclos ($1,45x10^{-8}$ mol cm^{-2}) – b) 100 ciclos ($12,4x10^{-8}$ mol cm^{-2})
c) e d) poli[Ni(3-MeOsalpd)] /Ba^{2+}– c) 5 ciclos ($0,17x10^{-8}$ mol cm^{-2}) – d) 100 ciclos ($1,41x10^{-8}$ mol cm^{-2})
e) e f) poli[Ni(3-MeOsalpd)] /Mg^{2+}– e) 5 ciclos ($0,12x10^{-8}$ mol cm^{-2}) – f) 100 ciclos ($0,71x10^{-8}$ mol cm^{-2})
Velocidades de varrimento: 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00 Vs^{-1}. 62

Figura IV-12 Representação gráfica do log *i vs* log v do filme poli [Ni(3-MeOsalpd)] com: a) $E_{pa(II)}$ de 5 ciclos de varrimento, b) $E_{pa(II)}$ de 100 ciclos de varrimento. 63

Figura IV-13 voltamogramas cíclicos dos eléctrodos modificados com:
a) e b) poli[Cu(3-MeOsalpd)] – a) 5 ciclos ($66,80x10^{-8}$ mol cm^{-2}) – b) 100 ciclos ($1111x10^{-8}$ mol cm^{-2}).
c) e d) poli[Cu(3-MeOsalpd)] /Ba^{2+}– c) 5 ciclos ($6,71x10^{-8}$ mol cm^{-2}) – d) 100 ciclos ($62,7x10^{-8}$ mol cm^{-2}).
e) e f) poli[Cu(3-MeOsalpd)] /Mg^{2+}– e) 5 ciclos ($0,39x10^{-8}$ mol cm^{-2}) – f) 100 ciclos ($25,5x10^{-8}$ mol cm^{-2}).
Velocidades de varrimento: 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00 Vs^{-1}. 65

Figura IV-14 - Representação gráfica do log *i vs* log v do filme poli [Cu(3-MeOsalpd)] com: a) $E_{pa(II)}$ de 5 ciclos de varrimento, b) $E_{pa(II)}$ de 100 ciclos de varrimento. 67

Figura V-1 Voltamogramas cíclicos do filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] com adições sucessivas dos catiões metálicos em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, previamente preparados com os seguintes ciclos de varrimento de potencial (a) e (c) 5 ciclos; (b) e (d) 20 ciclos (a) e (b) adições de $Ba(ClO_4)_2$; (c) e (d) – adições de $Mg(ClO_4)_2$. A linha tracejado preto representa o eléctrodo modificado com poli[Ni(3-MeOsalpd)] sem a presença de catiões. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}. 72

Figura V-2 voltamograma cíclico do filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] previamente preparado com 10 ciclos de varrimento de potencial (linha vermelha) e as adições sucessivas de (a) $Ba(ClO_4)_2$; (c) $Mg(ClO_4)_2$. Intensidade do pico anódico *vs* concentração de (b) $Ba(ClO_4)_2$, (d) $Mg(ClO_4)_2$. I e I_0 são, respectivamente, as intensidades de correntes do pico anódico a E_{pa}=0,68 V, na presença e ausência do catião metálico. 73

Figura V-3 Representação gráfica da intensidade do pico anódico *vs* concentração dos metais, (a) Ba^{2+}, (b) Mg^{2+}, para o filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] com diferentes espessuras, 5, 10, 20 e 50 ciclos de varrimento de potencial, (o que corresponde a um grau de cobertura electroactiva de Γ=$1,45x10^{-8}$ até $9,7x10^{-8}$ mol cm^{-2}). 74

Figura V-4 Representação gráfica da intensidade máxima do pico anódico *vs* grau de cobertura electroactiva do filme poli[Ni(3-MeOsalpd)], • adição de Ba^{2+}, ■ adição de Mg^{2+}. (o que corresponde a uma variação de grau de cobertura electroactiva de Γ=$1,45x10^{-8}$ até $9,7x10^{-8}$ mol cm^{-2}). 75

Figura V-5 Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] em electrólito de suporte 0,10 moldm^{-3} TEAP/CH_3CN preparados com cinco ciclos de varrimento de potencial: (a) polimerização na presença de 10^{-3} mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$, (b) adições sucessivas até 650µL de Ba^{2+}, (c) polimerização na presença de 10^{-3} mol dm^{-3} de $Mg(ClO_4)_2$, (d) adição sucessivas até 650µL Mg^{2+}, Velocidade de varrimento 0,10 Vs^{-1}. 76

Figura V-6 Voltamograma cíclico do filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado com 20 ciclos de varrimento de potencial, com 650 µL de perclorato do metal, varrimentos exaustivos sem a presença de catião e o filme original, (a) adição de $Ba(ClO_4)_2$, (b) adição de $Mg(ClO_4)_2$. 77

Figura V-7 Voltamogramas cíclicos do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] com adições sucessivas dos catiões metálicos em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, previamente preparados com os seguintes ciclos de varrimento de potencial (a) e (c) 5 ciclos; (b) e (d) 20 ciclos. (a) e (b)- adições de $Ba(ClO_4)_2$; (c) e (d) – adições de $Mg(ClO_4)_2$. A linha tracejado preto representa o eléctrodo modificado com poli[Cu(3-MeOsalpd)]. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}. 78

Figura V-8 voltamograma cíclico do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] previamente preparado com 10 ciclos de varrimento de potencial (linha vermelha) e as adições sucessivas de: (a) $Ba(ClO_4)_2$; (c) $Mg(ClO_4)_2$. Intensidade do pico anódico *vs* concentração de (b) $Ba(ClO_4)_2$, (d) $Mg(ClO_4)_2$. I e I_0 são as intensidades de correntes dos picos anódicos a E_{pa}=0,90 V, para o Ba^{2+} e E_{pa}=0,80 V, para o Mg^{2+}. 80

Figura V-9 Representação gráfica da intensidade do pico anódico *vs* concentração dos metais, (a) Ba^{2+}, (b) Mg^{2+}, para o filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] com diferentes espessuras, 5, 10, 20 e 50 ciclos de varrimento de potencial, (grau de cobertura electroactiva de Γ=66,8x10^{-8} até 777,0x10^{-8}molcm^{-2}). 81

Figura V-10 Representação gráfica da intensidade máxima do pico anódico *vs* grau de cobertura electroactiva do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)], • adição de Ba^{2+}, ■ adição de Mg^{2+}. (o que corresponde a uma variação de grau de cobertura electroactiva de Γ=66,8x10^{-8} até 777,0x10^{-8} mol cm^{-2}). 82

Figura V-11 Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] em electrólito de suporte 0,10 moldm^{-3} TEAP/CH_3CN preparados com cinco ciclos de varrimento de potencial (a) polimerização na presença de 10^{-3} mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$,. (b) adições sucessivas até 650μL de Ba^{2+}, (c) polimerização na presença de 10^{-3} mol dm^{-3} de $Mg(ClO_4)_2$ (d) adição sucessivas até 650μL Mg^{2+}.Velocidade de varrimento 0,10 Vs^{-1}. 83

Figura V-12 Voltamograma cíclico do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado com 20 ciclos de varrimento de potencial, com 650 μL de perclorato do metal, varrimentos exaustivos sem a presença de catião e o filme original (a) adição de $Ba(ClO_4)_2$, (b) adição de $Mg(ClO_4)_2$ 84

Índice de tabelas

Tabela I-1	Critérios de diagnóstico para um processo de transferência electrónico reversível controlado por difusão.	21
Tabela I-2	Critérios de diagnóstico para um processo de transferência electrónica irreversível controlado por difusão.	22
Tabela I-3	Critérios de diagnóstico para um processo de transferência electrónica quasi-reversível controlado por difusão.	22
Tabela II-1	Análises elementares de C, H e N dos complexos de níquel(II) e cobre(II) preparados.	28
Tabela IV-1	Resultados do grau de oxidação dos filmes	57
Tabela IV-2	Resultados do grau de cobertura electroactiva em função da espessura dos filmes de [Ni(3-MeOsalpd)], [Ni(3-MeOsalpd)] na presença de Ba^{2+} e [Ni(3-MeOsalpd)] na presença de Mg^{2+}	58
Tabela IV-3	Resultados do grau de cobertura electroactiva em função da espessura dos filmes de poli[Cu(3-MeOsalpd)], poli[Cu(3-MeOsalpd)] na presença de Ba^{2+} e poli[Cu(3-MeOsalpd)] na presença de Mg^{2+}	59
Tabela IV-4	Parâmetros associados à recta log *i* *vs* log v (declive) e passo de controlo do processo de transferência de carga para os filmes de níquel(II). O *R* associado à recta variou entre 0,9989 e 0,9999.	64
Tabela IV-5	Parâmetros associados à recta log *i* *vs* log v (declive) e passo de controlo do processo de transferência de carga para os filmes de cobre(II). O *R* associado à recta variou entre 0,9988 e 0,9999.	66
Tabela IV-6	Valores de $Dvc1^{/2}C$ obtidos para os processos anódicos e catódicos dos filmes poli[Cu(3-MeOsalpd)], poli[Cu(3-MeOsalpd)]/Ba^{2+} e poli[Cu(3-MeOsalpd)]/Mg^{2+} pela equação de Randles Sevcik	67

Lista de símbolos e abreviaturas

CH_3CN	Acetonitrilo
TEAP	perclorato de tetraetilamónio
E	Potencial
t	Tempo
v	velocidade de varrimento de potencial
E_p	potencial de pico
E_{pa}	potencial de pico anódico
E_{pc}	potencial de pico catódico
$E_{1/2}$	potencial de meia onda
ΔE	separação do pico anódico e catódico
i	intensidade de corrente eléctrica
i_p	intensidade de corrente eléctrica de pico
i_{pa}	intensidade de corrente eléctrica de pico anódico
i_{pc}	intensidade de corrente eléctrica de pico catódico
n	número de electrões
A	área do eléctrodo de trabalho
D	coeficiente de difusão
D_O	coeficiente de difusão da espécie electroactiva oxidante, *O*
D_R	coeficiente de difusão da espécie electroactiva redutora, *R*
D_{VC}	coeficiente de difusão obtido por voltametria cíclica
C	concentração da espécie electroactiva
C_0	concentração da espécie electroactiva oxidante, *O*
R	constante dos gases ideais
T	temperatura
Γ	grau de cobertura electroactiva
Q	carga
π	valor de *pi*

Caracterização de filmes poliméricos de níquel(II) e cobre(II) com bases de Schiff e aplicação no reconhecimento electroquímico de catiões de metais alcalino-terrosos

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1 ELÉCTRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

Tem constituído um dos vários objectivos da electroquímica moderna a modificação da superfície de eléctrodos com espécies químicas, pois permite controlar a selectividade e a reactividade na interface eléctrodo/solução por processos que ultrapassam o simples ajuste do potencial aplicado, através da especificidade da espécie química depositada. Esta espécie pode funcionar como mediador do processo de transferência electrónica quando é electroquimicamente activa, ou como uma barreira passiva quando a espécie é electroquimicamente inactiva.

Em 1973 surgiu o primeiro trabalho nesta área explorando a adsorsão de olefinas na superfície de um eléctrodo de platina, e utilizando o potencial do eléctrodo para controlar a capacidade de coordenação de iões metálicos pela espécie imobilizada na superfície do eléctrodo[1,2].

Em 1975, aparece a primeira referência aos eléctrodos quimicamente modificados por Murray, com a deposição de organossilicatos funcionalizados, por ligações covalentes a eléctrodos de dióxido de chumbo[3], e posteriormente em eléctrodos de platina, ouro, entre outros. A maior parte destes procedimentos envolveram a imobilização de espécies químicas na superfície do eléctrodo em quantidades muito pequenas, correspondendo a uma monocamada (aprox. 10^{-10} mol.cm^{-2}), e apresentavam uma estabilidade reduzida que condicionou desde logo a sua aplicação.

Wrighton incorporou grupos óxido/redutores, como o ferroceno[4,5] dando origem a um conjunto de eléctrodos quimicamente modificados com quantidades de espécie electroactiva bastante superiores (aprox. 10^{-6} mol cm^{-2}) e com uma elevada estabilidade durante os vários ciclos de oxidação/redução.

Embora esta área da electroquímica tenha sido iniciada com a modificação de superfícies de eléctrodos sólidos com monocamadas de espécies electroactivas, e apesar da síntese de monocamadas ser simples, tornou-se óbvio que muitas aplicações iriam beneficiar se se recobrissem as superfícies dos eléctrodos com várias camadas poliméricas, que funcionassem como mediadores entre eléctrodo e a solução. Ao imobilizar várias camadas poliméricas preparadas com base em monómeros electroquimicamente activos, cria-se uma estrutura tridimensional que permite uma penetração das espécies em solução, substractos, de modo a que a reacção electroquímica ocorra no interior do polímero. Deste modo, espera-se competir com sucesso com a catálise homogénea, uma vez que a reacção catalítica ocorre dentro do polímero, e tal como a fase homogénea, tem-se o mediador a actuar de modo tridimensional. Os eléctrodos com monocamadas adsorvidas, apenas permitem que a reacção ocorra, essencialmente, numa zona bidimensional junto ao eléctrodo.

Um crescente interesse no estudo de eléctrodos quimicamente modificados tem vindo a aumentar depois destes estudos; após duas décadas de desenvolvimento, os eléctrodos quimicamente modificados evoluíram em muitas direcções pelo que hoje em dia se utilizam em diversas áreas, como a catálise, fotoelectroquímica, bioelectroquímica, electroanálise, polímeros condutores e protecção de metais.

1.1.1 ELÉCTRODOS COM MULTICAMADAS ELECTROACTIVAS

Bard[6] e Miller[7] desenvolveram os primeiros trabalhos na área dos eléctrodos modificados com materiais poliméricos electroactivos para recobrir a superfície dos eléctrodos, usando filmes finos de poli(vinilferroceno) e poli(4-nitroestireno), respectivamente. Após estes estudos surgiram publicações de outros grupos, e a investigação sobre eléctrodos modificados com multicamadas poliméricas cresceu rapidamente durante a última década. Actualmente constituem um dos tipos de eléctrodos que apresentam maior variedade e versatilidade de preparação, bem como um grande número de aplicações práticas, tais como sensores químicos e os dispositivos electrónicos, muito embora a electrocatálise seja a sua maior aplicação.

O filme depositado à superfície do eléctrodo funciona como uma barreira entre a solução e o eléctrodo, mediando a transferência directa de electrões entre as espécies electroactivas em solução e o eléctrodo. Existem diferenças significativas entre a situação em que as espécies electroactivas se encontram à superfície do eléctrodo e a situação em que estas estão em solução. No primeiro caso, não existem problemas de difusão significativos, pois as multicamadas imobilizadas no eléctrodo têm vantagem em relação às espécies em solução, devido ao facto das espécies electroactivas se encontrarem à superfície do eléctrodo, pelo que não devem ocorrer limitações de transporte de massa significativas, excepto se o movimento dos iões que mantêm a electroneutralidade do filme for um processo lento. Por outro lado, o elevado número de centros electroactivos concentrados na superfície do eléctrodo conduzem a um valor de corrente eléctrica mais elevada, e por conseguinte a um sinal electroquímico mais intenso. Ou seja, a vantagem na utilização de multicamadas poliméricas comparativamente às monocamadas resulta fundamentalmente em três factores:

- Maior estabilidade e durabilidade
- Estrutura tridimensional que permite a penetração das espécies em solução/substrato, de modo que a reacção possa ocorrer no interior do filme.
- Elevada concentração de centros electroactivos, resultando maior sensibilidade.

UNIVERSIDADE DO PORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS
BIBLIOTECA

Contudo existe um outro factor a ter em conta: a espessura do polímero. Para filmes finos o factor cinético, do movimento dos iões do polímero é um processo lento, não deverá condicionar a velocidade da reacção; no entanto, com o aumento da espessura do filme a permeabilidade do polímero poderá diminuir, e a velocidade da reacção será controlada pelo transporte de massa, à semelhança do que ocorre em solução. Ou seja, se por um lado um polímero espesso deverá em primeira análise dar origem a uma maior eficiência reaccional, já que existe uma maior concentração de espécies electroactivas, por outro lado, o aumento da espessura do filme pode dificultar a entrada do substrato para dentro do polímero, diminuindo a eficiência da reacção electroquímica. A espessura, a estrutura, a densidade e a permeabilidade do filme são por isso factores condicionantes do desempenho electroquímico dos eléctrodos modificados com multicamadas poliméricas.

A modificação da superfície de eléctrodos com multicamadas poliméricas pode ser feita com base em dois tipos diferentes de polímeros: i) polímeros electroquimicamente activos; ii) polímeros de permuta iónica.

1.1.2 ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM POLÍMEROS ELECTROQUIMICAMENTE ACTIVOS

Os polímeros electroquimicamente activos são constituídos por substâncias electroquimicamente activas, como moléculas orgânicas, complexos organometálicos e de coordenação, ligadas a uma cadeia polimérica, ou ligadas entre si formando a cadeia polimérica. Esta classe de materiais poliméricos já era conhecida antes da investigação de eléctrodos modificados começar; contudo, esta permitiu uma melhor compreensão do seu processo de transferência electrónica.

A preparação dos eléctrodos modificados com polímeros electroquimicamente activos pode ser realizada por vários métodos dos quais se destacam dois: os polímeros podem ser preparados previamente e depois adsorvidos à superfície do eléctrodo ou preparados directamente, *in-situ,* na superfície do eléctrodo por polimerização electroquímica. Vai apenas referir-se este último método, por ter sido o método utilizado neste trabalho.

1.1.2.1 Polimerização electroquímica *in-situ*

A técnica de preparação de filmes por polimerização *in-situ* foi introduzida pelos grupos de Wrighton e de Murray-Meyer.[9] A electropolimerização é o método mais usado na preparação de eléctrodos modificados. O eléctrodo funciona como um iniciador da reacção, formando espécies radicalares ou complexos de metais intermediários, na proximidade do eléctrodo, que reagem com o monómero produzindo um polímero que se

deposita na superfície do eléctrodo. A velocidade da formação dos radicais e espécies de complexos intermediárias é controlada pelo potencial do eléctrodo e quantificada pela densidade de corrente eléctrica, o que permite controlar experimentalmente a quantidade de polímero depositado. É necessário ter em conta que nem todas as espécies radicalares ou complexos metálicos intermediários poderão dar origem ao polímero, e que nem todo o polímero se deposita no eléctrodo; a carga consumida neste processo não está necessariamente associada com a formação do polímero e, por outro lado, parte da carga despendida poderá estar relacionada com a oxidação do próprio polímero. Na figura I-1 encontram-se exemplos de monómeros utilizados na preparação *in-situ* de polímeros.

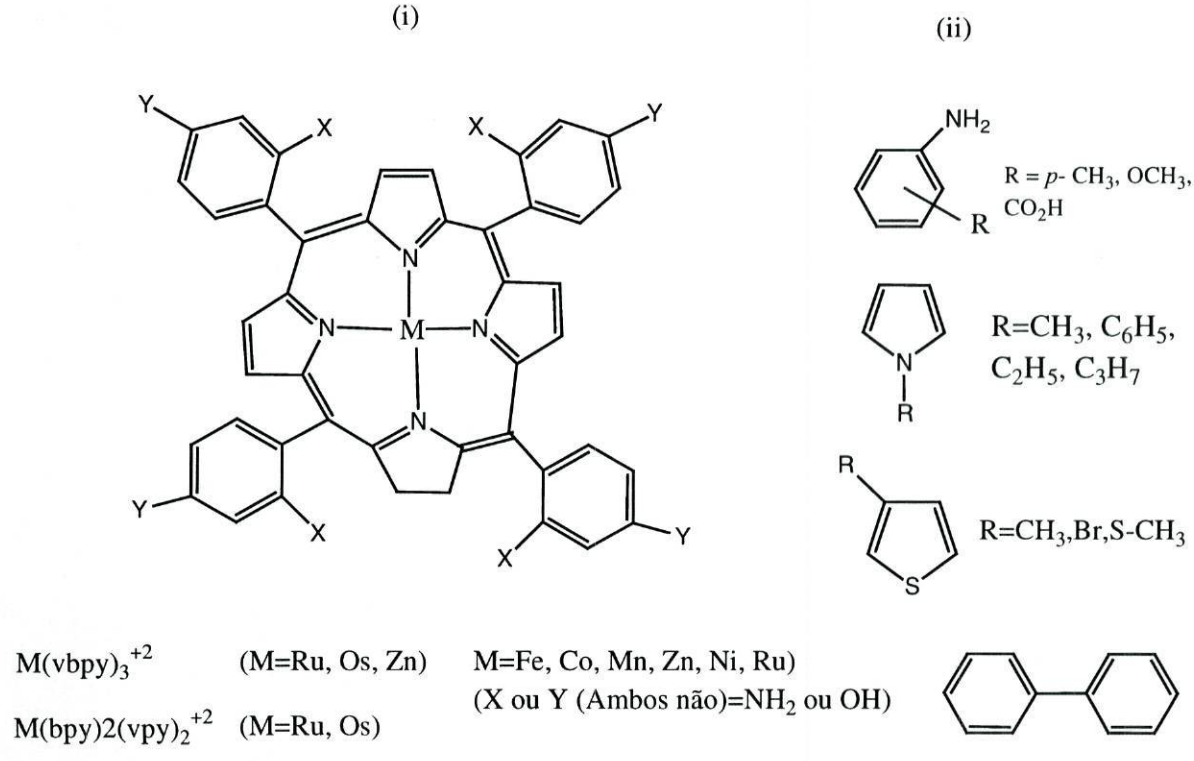


Figura I-1 - Exemplos de monómeros utilizados na preparação *in situ* de polímeros: (i) porfirinas e (ii) compostos aromáticos (anilina, derivado do pirrolo, derivado do tiofeno e *p*-fenileno).
vpy=4- vinilpiridina, vbpy=4-vinil-4'-metil-2,2-bipiridina e bpy=2,2'-bipiridina.

1.1.3 MECANISMO E TRANSPORTE DE CARGA EM POLÍMEROS ELECTROQUIMICAMENTE ACTIVOS

Existem dois mecanismos distintos para o transporte electrónico em polímeros de multicamadas que depende do monómero que o constitui: (i) *polímeros redox* – transferência electrónica entre os centros electroactivos vizinhos. (ii) *polímeros condutores* – através da deslocalização da carga (electrões) num sistema π conjugado.

- ***Polímeros redox***

Para os polímeros chamados de *polímeros redox*, a transferência electrónica corre por um mecanismo de "saltos de electrões" , (electron hopping), entre as espécies electroactivas, (complexos metálicos ou organometálicos), figura I-2. Este tipo de mecanismo requer a ocorrência de colisões entre os centros electroactivos adjacentes, o que pressupõe uma flexibilidade relativa da estrutura polimérica, caso contrário, o transporte de electrões será dificultado.[16]

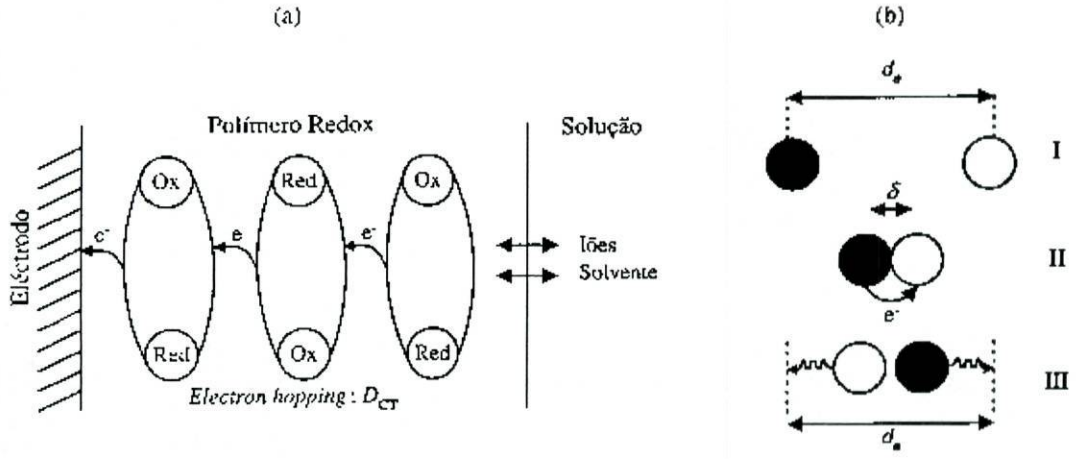


Figura I-2 – (a) Processo de transferência electrónica num polímero redox, *electron hopping*, DCT é o coeficiente de transporte da carga. (b) Representação dos vários passos associados com a transferência de electrões entre os vários centros electroactivos. I – centros electroactivos em equilíbrio a uma distância d_e ; II – colisão entre os dois centros electroactivos e transferência do electrão (δ representa a distância máxima entre os centros, para que ocorra a transferência) ; (III) – afastamento dos centros electroactivos para uma posição de equilíbrio.

Os primeiros modelos matemáticos utilizados para descrever este mecanismo de permuta de electrões entre os centros electroactivos adjacentes são baseados na lei de Fick, e consideram que o transporte de carga, numa primeira aproximação, é descrito pelo gradiente de concentração e pode ser quantificado em termos de um coeficiente de difusão[10,11].

Modelos mais elaborados, foram posteriormente desenvolvidos, onde se considera a participação de outros factores na velocidade do transporte de electrões tais como: (i) concentração dos centros electroactivos[12]; (ii) restrições da mobilidade dos segmentos e cadeias do polímero (filmes rígidos)[13]; (iii) migração e difusão dos contra-iões que compensam a carga o filme[14]; (iv) morfologia do filme[15].

- ***Polímeros condutores***

Para os *polímeros condutores*, que são constituídos por moléculas orgânicas contendo ligações duplas conjugadas ao longo da cadeia, a transferência electrónica é feita através de electrões π deslocalizados. Estes polímeros têm a capacidade de se interconverterem entre uma forma condutora e uma forma isoladora, como se encontra representado na figura I-3. No estado neutro observam-se propriedades isoladoras devido à elevada diferença de energia entre as bandas de valência e de condução, e devido ao facto da banda de valência estar completa. Quando se oxidam ou se reduzem criam-se novos níveis de energia entre as bandas de valência e as de condução, o que facilita a condução eléctrica.

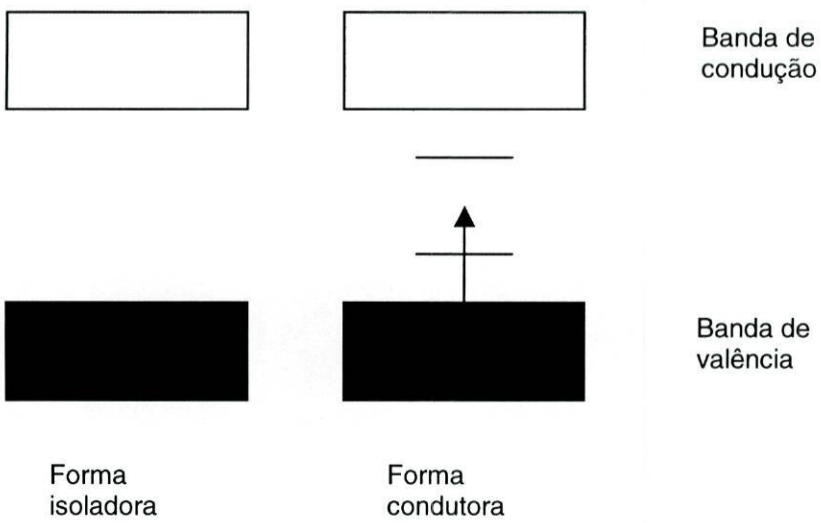


Figura I-3 - Representação do processo de interconverção entre a forma isoladora e a forma condutora dos polímeros condutores.

O processo de transferência de carga em polímeros com multicamadas é um processo complexo que engloba vários passos: (i) processo de transferência electrónica heterogéneo entre o eléctrodo e o filme, (ii) processo de transferência electrónica ao longo das cadeias poliméricas, e (iii) fluxo de iões e de solvente. Na figura I-4 encontra-se representado o processo de transferência de carga num eléctrodo com multicamadas poliméricas, polímeros redox e polímeros condutores, onde as espécies electroactivas estão imobilizadas no polímero.

A velocidade de transferência electrónica na interface eléctrodo/polímero é normalmente rápida, e por essa razão a velocidade do processo global normalmente é controlada pela cinética do transporte electrónico através do polímero. Estes processos são acompanhados por um fluxo de iões de modo a manter a electroneutralidade da estrutura polimérica; durante a redução das espécies electroquimicamente activas, os catiões do electrólito de suporte migram da solução para o interior do polímero, ou os aniões inicialmente presentes no interior deste, são expelidos do polímero para a solução. Qual destas situações ocorre depende do polímero e das condições experimentais usadas e esta velocidade, pode em determinadas situações, ser suficientemente lenta, tornando-se o passo mais lento, e consequentemente, o processo de transferência de carga passa a ser controlada pela difusão dos iões.

Pode-se concluir que o processo de transferência de carga nestes agregados moleculares organizados depende significativamente da estrutura tridimensional do polímero, visto que esta influencia, quer a velocidade de transporte de electrões entre os centros activos, quer a velocidade de entrada e de saída de solvente e iões que ocorre simultaneamente[17].

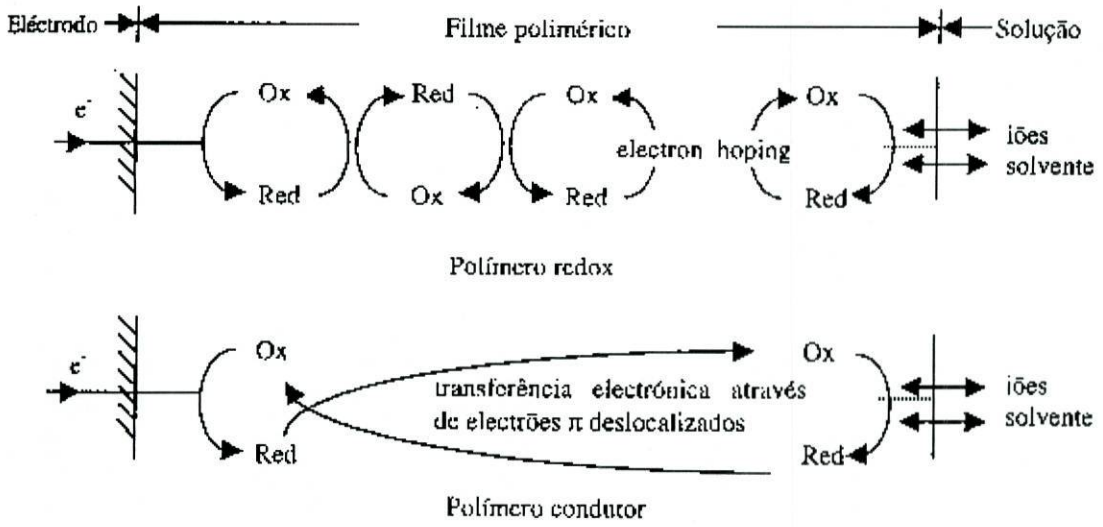


Figura I-4 – Reacção global de eléctrodo para um filme redox e para um filme condutor

1.1.4 ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM COMPLEXOS DE Ni(II) E Cu(II) COM BASES DE SCHIFF TETRADENTADAS DO TIPO N_2O_2

Os complexos de Ni(II) com bases de Schiff tetradentadas do tipo N_2O_2 derivadas do salicilaldeído são oxidados a complexos de Ni(III) hexacoordenados em solventes fortemente coordenantes, tais como dmf e $(CH_3)_2SO$[18-21], enquanto que em solventes com moderado/fraco poder de coordenação, de que é exemplo o CH_3CN, os complexos polimerizam na superfície do eléctrodo de trabalho, originando filmes electroactivos[22-32].

Os estudos de electropolimerização de complexos de Ni(II) foram iniciados por Goldsby e seus colaboradores[26,27], que começaram por electropolimerizar vários complexos de Ni(II), nomeadamente [Ni(salen)] e seus derivados, em eléctrodos de Pt e óxido de estanho dopado com índio. Posteriormente Audebert[28-31] e Dahm[32] electropolimerizaram este tipo de complexos usando essencialmente a voltametria cíclica e a coulometria a potencial constante.

O mecanismo de polimerização, bem como o comportamento electroquímico de oxidação dos eléctrodos modificados, não estão ainda completamente compreendidos, e dos vários estudos feitos é possível identificar dois tipos distintos de comportamento. Goldsby e Audebert[26-31] propuseram que a polimerização ocorre por um processo de oxidação baseado no ligando. Por seu lado Dahm[32], propôs um processo de oxidação centrado no metal, seguido da formação irreversível de ligações fenil-fenil entre monómeros de Ni(III). Em relação ao comportamento electroquímico de oxidação, Dahm[32] considerou-o também centrado no metal, enquanto que Goldsby e Audebert[26-31] propõem que o sítio electroquimicamente activo no polímero é o ligando. Vilas-Boas[22] utilizando os conjuntos de técnicas espectroscópicas, IVTF e UV-VIS (*in situ)* e RPE (*ex-situ*), obteve resultados que evidenciam, claramente, uma electroactividade centrada no ligando.

A técnica electroquímica mais usada para caracterizar estes eléctrodos modificados tem sido a voltametria cíclica, uma vez que alguns destes eléctrodos apresentam uma estabilidade electroquímica baixa.

Os estudos de electropolimerização deste tipo de complexos, com Ni(II) e Cu(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 derivadas do salicilaldeído com diferentes pontes de diimina foram alvo de estudo exaustivo no nosso laboratório. A fórmula de estrutura dos complexos estudados encontra-se representada na figura I-5.

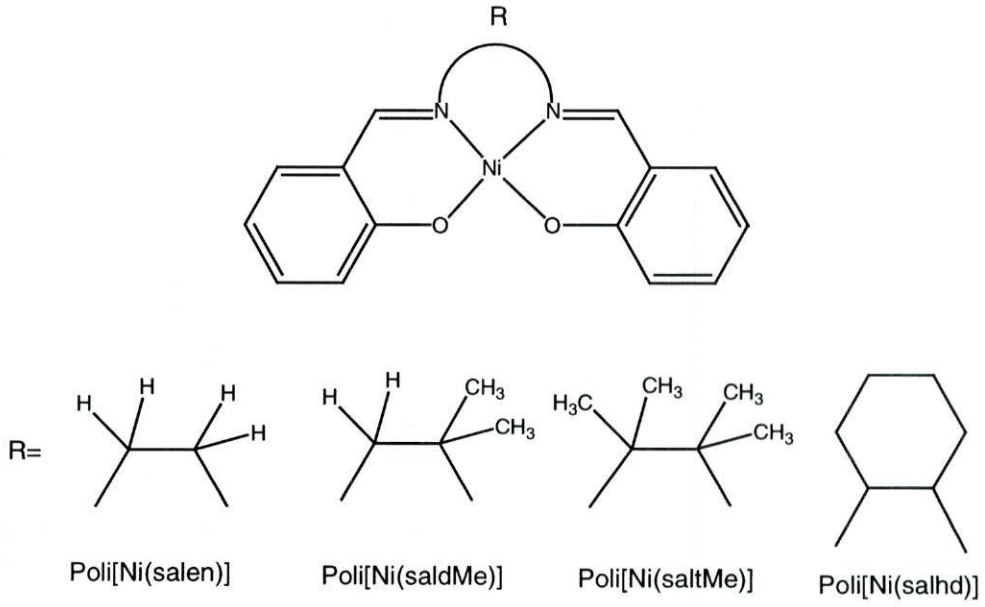


Figura I-5 – Fórmula de estrutura dos complexos de Ni(II) estudados.

Relativamente à influência da ponte diimina na estabilidade dos filmes verificou-se que as pontes de diimina derivada da etilenodiamina que proporcionavam maior estabilidade aos filmes eram as pontes que tinham os substituintes mais volumosos. Por outro lado, dos vários substituintes usados no fragmento de aldeído, o metoxilo na posição 3 foi aquele que proporcionou igualmente maior estabilidade ao filme.

O objectivo do trabalho apresentado nesta tese enquadra-se num projecto amplo que consiste na preparação e caracterização de eléctrodos modificados com bases de Schiff, e pode ser dividido em duas vertentes:

i) Preparação e caracterização electroquímica de eléctrodos modificados com os complexos [bis(3-metoxisalicilaldeído)-2,3-propanodiiminato] de níquel(II), [Ni(3-MeOsalpd)], e [bis(3-metoxisalicilaldeído)-2,3-propanodiiminato] de cobre(II), [Cu(3-MeOsalpd)], por voltametria cíclica.

ii) Reconhecimento electroquímico de catiões metálicos em eléctrodos modificados com os complexos descritos anteriormente utilizando a voltametria cíclica. A capacidade de uma estrutura deste tipo para complexar catiões pode ser evidenciada pela modificação das suas propriedades electroquímicas. Assim, as modificações no comportamento electroquímico de um polímero originadas pela presença de um catião metálico passam por desvios das ondas para potencial, alteração da sua intensidade de corrente, ou aparecimento de novas ondas no voltamograma cíclico.

Escolheu-se o aldeído com o substituinte metoxilo na posição 3, uma vez que foi o que proporcionou melhor estabilidade aos filmes já preparados. Os grupos metoxilo no fragmento de aldeído juntamente com os dois oxigénios do salicilaldeído, formarem uma pseudo-coroa de átomos de oxigénio, que pode actuar como local de coordenação para catiões representativos. Assim, fez-se a preparação e caracterização electroquímica de eléctrodos modificados com os complexos [bis(3-metoxisalicilaldeído)-2,3-propanodiiminato] de níquel (II) e de Cobre (II), [Ni(3-MeOsalpd)] e [Cu(3-MeOsalpd)] por voltametria cíclica, cujas fórmulas de estrutura se apresentam e avaliou-se as capacidades de adsorção dos filmes relativamente aos catiões Ba^{2+} e Mg^{2+}.

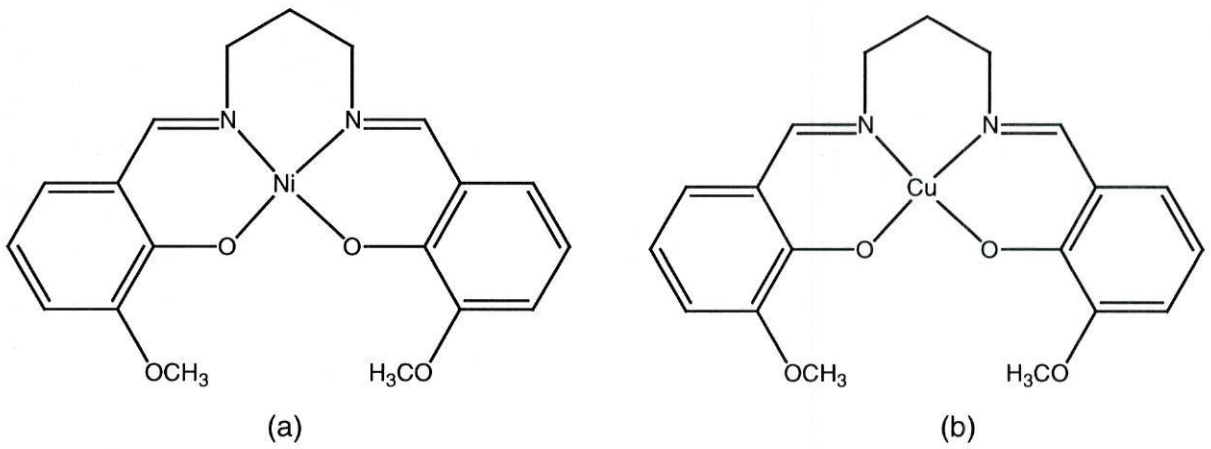


Figura I-6 – Fórmulas de estrutura dos complexos [bis(3-metoxisalicilaldeído)-2,3-propanodiiminato] de níquel (II) e de cobre (II), (a) [Ni(3-MeOsalpd)] e (b) [Cu(3-MeOsalpd)].

1.2 RECONHECIMENTO ELECTROQUÍMICO DE CATIÕES METÁLICOS UTILIZANDO A VOLTAMETRIA CÍCLICA

O reconhecimento molecular envolve interacções intermoleculares, que implicam complementaridade geométrica entre o receptor e o hóspede, a nível de forma e tamanho, assim como grandes áreas de contacto entre estes. Além disso, o reconhecimento de espécies químicas passa também pela complementaridade electrónica a nível do local de complexação, de forma a permitir que entre o receptor e o hóspede se estabeleçam interacções do tipo carga/dípolo ou dípolo/dípolo, ligações de hidrogénio e de van der Waals [56].

Até ao início dos anos setenta, o reconhecimento molecular estava estritamente ligado a sistemas biológicos, mas com os trabalhos devidos a Pederson[57], Lehn[58] e Cram[59], foi rapidamente estendido à área da Química e o interesse crescente que este tema tem fomentado nos últimos anos, traduz-se no elevado número de sistemas receptores preparados[56].

A química das moléculas receptoras representa uma extensão da química de coordenação, não se limitando aos iões de metais de transição, mas a todo o tipo de substractos: catiónicos, aniónicos e espécies neutras orgânicas, inorgânicas ou biológicas[56]. Grande parte do trabalho realizado tem-se centrado na síntese de receptores selectivos a catiões metálicos alcalinos, alcalino-terrosos[60] e de lantanídeos[61-63], embora já sejam conhecidos muitos outros sistemas selectivos a espécies aniónicas e neutras, e mesmo macrociclos com locais de coordenação para aniões e catiões numa mesma molécula.

De acordo com o número de locais de complexação, os receptores podem ser monotópicos, se possuirem apenas uma unidade receptora para uma única espécie, ou politópicos, no caso de terem duas ou mais unidades receptoras[56].

O processo de reconhecimento implica que, após a complexação do hóspede, haja alteração de uma propriedade física ou química do macro(poli)ciclo receptor, pelo que este último pode ser considerado um sensor concebido para exibir uma determinada resposta na presença do ião ou da espécie neutra. Há diversas técnicas que permitem estudar a complexação de uma espécie química por um macrociclo e, desta forma, fazer o reconhecimento da primeira.

Os métodos electroquímicos, mais precisamente a voltametria cíclica, são vulgarmente utilizados para estudar o processo de interacção receptor-hóspede. O reconhecimento de espécies químicas por esta técnica pode passar por deslocamentos das ondas ou aparecimento de uma nova onda no voltamograma cíclico de um receptor electroquimicamente activo, após a adição da espécie hóspede[34,35].

A voltametria cíclica foi uma das técnicas que permitiu o reconhecimento dos lantanídeos por uma família de derivados do calixareno funcionalizados com ferroceno. Esses estudos evidenciaram que os receptores electroquimicamente activos reconheceram os catiões trivalentes, através de desvios anódicos do par $Fc\text{-}Fc^{+}$ ligado ao calixareno, desvios estes ocasionados pela repulsão resultante de um ião lantanídeo carregado positivamente na proximidade do ferroceno, o que inibe o processo de oxidação[62].

A caracterização electroquímica, realizada por voltametria cíclica, da metaloporfirina representada na figura I-7, sendo M=Fe(II), revelou um processo de oxidação reversível. A adição do catião alcalino K^{+} a este macrociclo leva à formação de um dímero, originando dois processos de oxidação reversíveis no voltamograma cíclico, um a menor valor de potencial e outro a maior valor de potencial, relativamente ao processo do monómero inicial[35].

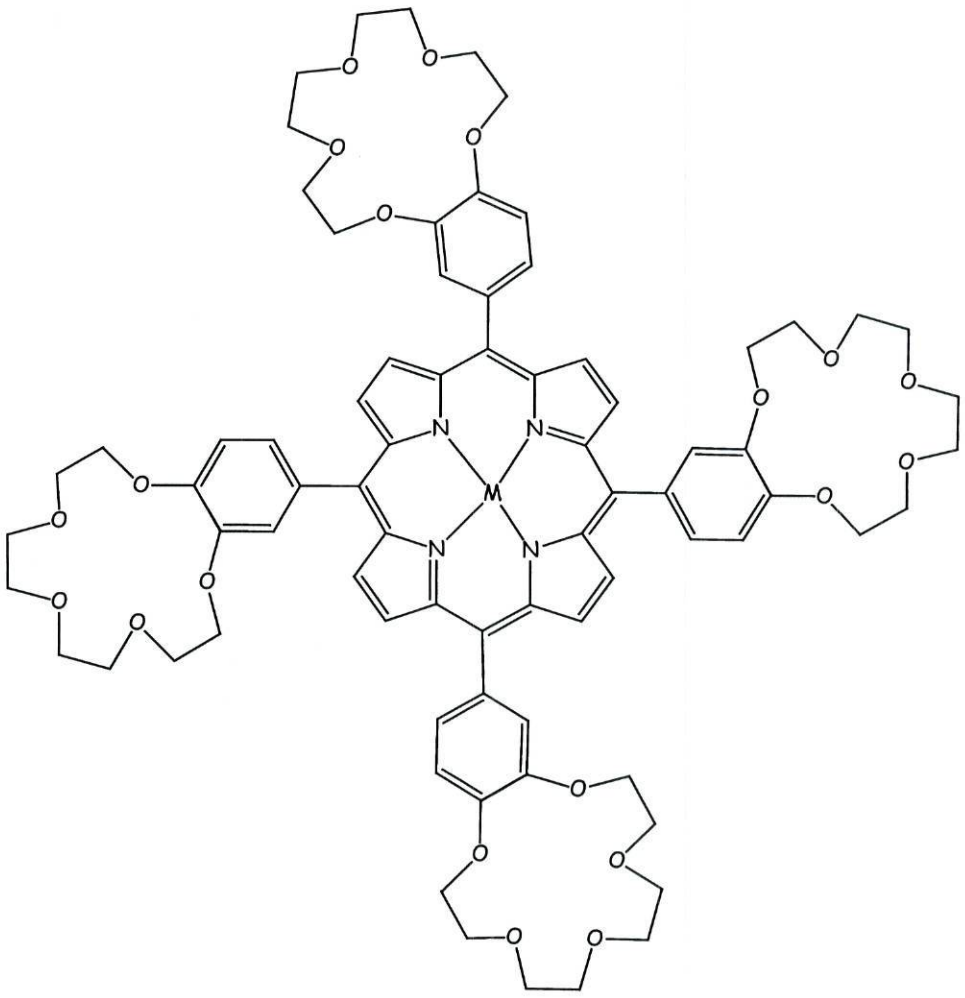


Figura I-7 - Porfirina associada a grupos éter coroa.

Os compostos de cadeia aberta podem complexar espécies químicas, desde que disponham de uma cavidade não cíclica que contenha átomos dadores. No âmbito deste trabalho, este tipo de cavidade foi designada por pseudo-coroa (figuras I-8 e I-9).

Beer e Smith sintetizaram uma série de ferrocenos acíclicos, como o representado na figura I-8, que funcionam também como receptores para catiões metálicos, ocorrendo a coordenação aos átomos dadores de densidade electrónica (O e N)[64].

O processo de reconhecimento de catiões pode ser realizado por outro tipo de receptores não cíclicos – complexos metálicos derivados de bases de Schiff tetradentadas do tipo N_2O_2, como os que se podem observar na figura I-9[65,66]. Estudos realizados por espectrofotometria de UV/Vis confirmaram que este tipo de moléculas interactua com catiões, tal como um receptor cíclico, através dos átomos de oxigénio que coordenam simultaneamente a dois centros metálicos.

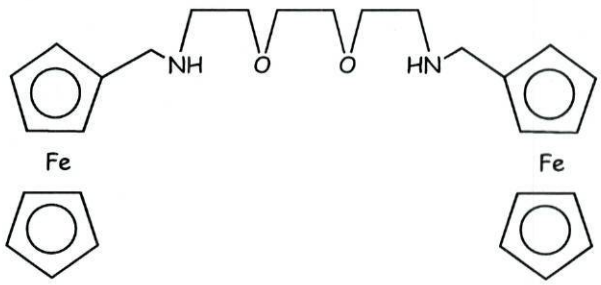


Figura I-8 - Derivado acíclico do ferroceno.

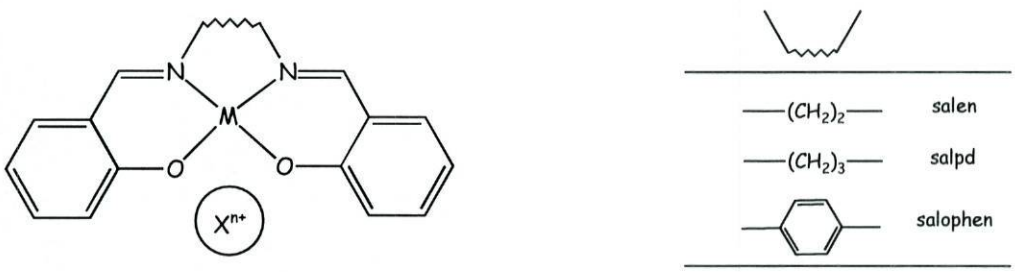


Figura I-9 – Complexos metálicos de bases de Schiff do tipo N_2O_2, em que se evidencia a possibilidade de interacção com um catião metálico (X^{n+}).

- **Em solução**

A voltametria cíclica é uma das técnicas que pode ser usada no reconhecimento de catiões metálicos por complexos de metais de transição com cavidades coroa ou pseudo-coroa, quando os iões dos metais de transição estiverem na proximidade do local de coordenação das espécies a reconhecer e forem electroquimicamente activos[33]. Este tipo de compostos combinam, então, uma cavidade coroa ou pseudo-coroa rica em densidade electrónica com um centro electroquimicamente activo, que responde à presença de outro catião que não seja electroquimicamente activo no intervalo de potencial utilizado.

O interesse deste tipo de reconhecimento reside na possibilidade de haver complexação selectiva de uma espécie por um hospedeiro, reconhecimento esse que pode ser traduzido por uma determinada resposta electroquímica[34, 35, 36].

O reconhecimento electroquímico de um catião ou de outra espécie química depende da natureza da cavidade anfitriã; estes sistemas podem reconhecer a interacção entre um catião metálico e a cavidade mediante um, ou pela combinação de alguns, dos cinco mecanismos referidos a seguir:

i) interacção electrostática através do espaço entre o centro electroquimicamente activo e a molécula do receptor complexada;

ii) ligações químicas, tipicamente ligações químicas conjugadas, entre a cavidade receptora e o local electroquimicamente activo;

iii) coordenação directa entre o centro electroquimicamente activo e a molécula do receptor complexada;

iv) alteração conformacional do centro electroquimicamente activo causada pela complexação do catião hóspede;

v) interferência originada pelo hóspede na comunicação entre dois centros electroquimicamente activos.

Alguns estudos com complexos modificados com bases de Schiff funcionalizadas com coroas e pseudo-coroas foram desenvolvidos no nosso laboratório, tendo-se verificado que por voltametria cíclica é possível fazer o reconhecimento dos catiões representativos e lantanídeos adicionados aos complexos de Ni(II) e Cu(II) utilizando o processo de redução dos complexos. As alterações evidenciadas nos voltamogramas cíclicos dos complexos, após a adição dos catiões metálicos, estão de acordo com os comportamentos referidos anteriormente: formação de novas ondas, ou deslocamento das ondas originais. Os deslocamentos das ondas ocorreram, regra geral, para potenciais mais positivos, uma vez que o complexo receptor-catião é mais facilmente reduzido do que o receptor neutro.

Nos casos em que se formou uma nova onda e o novo processo manteve a reversibilidade, o que se verificou para os complexos do tipo [M(3-MeOsalpd)], foi possível

calcular os valores da razão entre a constante de estabilidade relativa à interacção complexo neutro-catião metálico (K_1) e a constante de estabilidade respeitante à interacção complexo reduzido-catião metálico (K_2) Nestes sistemas, verificou-se que o valor da razão K_2/K_1 aumenta com a razão carga/raio, pelo que os catiões lantanídeo provocam um maior deslocamento das ondas do que os alcalino-terrosos, e estes últimos originam deslocamentos mais significativos do que os alcalinos[68].

- **Em filmes poliméricos**

A maior parte dos estudos de reconhecimento molecular referem-se a estudos em solução. O conhecimento da interacção específica receptor - hospedeiro e a sua aplicação a sistemas heterogéneos, especialmente em filmes poliméricos, estão menos desenvolvidos.

O reconhecimento electroquímico de catiões metálicos por filmes poliméricos contendo grupos éter coroa ou pseudo-coroa constitui uma área bastante importante de estudo. Neste tipo de trabalhos, começa por se realizar a deposição electroquímica de um material como um filme na superfície do eléctrodo, por exemplo, a partir da oxidação dos seus monómeros. Nestes filmes o centro electroquimicamente activo pode estar incorporado na matriz de um sólido polimérico, quer por ser uma unidade da cadeia polimérica, quer por estar covalentemente ligado a esta[37, 42-44].

A capacidade de uma estrutura polimérica deste tipo para complexar catiões pode ser evidenciada, tal como acontece nos estudos em solução, pela modificação das suas propriedades electroquímicas. Se as propriedades do grupo funcional não forem perturbadas após a imobilização na superfície do eléctrodo e se este estiver na proximidade do centro electroquimicamente activo, o comportamento electroquímico é alterado pelo efeito da complexação[45]. Assim, as modificações no comportamento electroquímico de um polímero contendo cavidades coroa, originadas pela presença de um catião metálico, passam por desvios das ondas para potencial mais negativo ou menos negativo[43,46], alteração da sua intensidade de corrente[47], ou até aparecimento de novas ondas no voltamograma cíclico[48].

A sensibilidade dos filmes poliméricos contendo grupos éter coroa ou pseudo-coroa para reconhecer catiões metálicos é também função da relação entre o diâmetro da cavidade coroa e o diâmetro iónico do catião, não esquecendo o poder de polarização do ião[43,49]. Além da afinidade catião-cavidade, parâmetros característicos do filme como grau de oxidação do polímero, natureza do contra-ião associado ao catião complexado e solvente devem ser tidos em conta, embora a influência destes dois últimos efeitos ainda não tenha sido completamente elucidada. Por outro lado, no decurso da oxidação do filme geram-se cargas positivas ao longo da cadeia polimérica, que resultam em repulsões electrostáticas com o catião inorgânico, afectando a complexação. Além disso, a pequena distância entre o

éter coroa e a estrutura polimérica pode impedir a migração e o transporte do catião dentro do polímero. Contudo, aumentando esta distância, a interacção entre o éter coroa e o sistema conjugado será menor e, consequentemente, o reconhecimento electroquímico de catiões tornar-se-á menos sensível[43].

Quando ocorre a complexação do catião, a densidade electrónica doada pelos oxigénios dos éteres coroa à estrutura conjugada polimérica diminui, o que origina aumento do potencial de oxidação do polímero[43]. Por outro lado, se a espécie imobilizada à superfície do eléctrodo estiver na forma reduzida, a complexação de um catião metálico na coroa estabiliza-a, originando um desvio para potencial menos negativo[50].

Os polímeros já estudados que exibem propriedades de reconhecimento molecular, podem ser incorporados dentro das estruturas genéricas apresentadas na figura I-10. Na estrutura Ia e Ib o receptor (éter coroa) está situado na coluna central do polímero. A estrutura II possui uma conformação flexível na cadeia pendente do receptor. As estruturas III e IV incorporam o receptor ou substituinte redox (ou os ambos) dentro da cadeia pendente. Na estrutura VI, a coluna central do polímero não é a unidade que fornece o sinal analítico, esta serve apenas para prender o filme à superfície do eléctrodo, e como material de transporte dos electrões; a unidade que fornece o sinal é o substituinte redox. Na estrutura VII, o receptor está inserido interior do filme polimérico sem ligação química a este[67].

Historicamente, o primeiro exemplo de reconhecimento molecular usando filmes foi referido por Roncali para derivados de politiofeno (PT) (estrutura tipo II). A base da interacção dos iões metálicos com a cadeia éter causou modificações na conformação da cadeia PT, de planar para cadeia torcida ou vice-versa[69]. As propriedades electrónicas destas duas conformações são diferentes e a ligação do catião metálico foi monitorizada electroquimicamente e espectroscopicamente por UV-VIS.

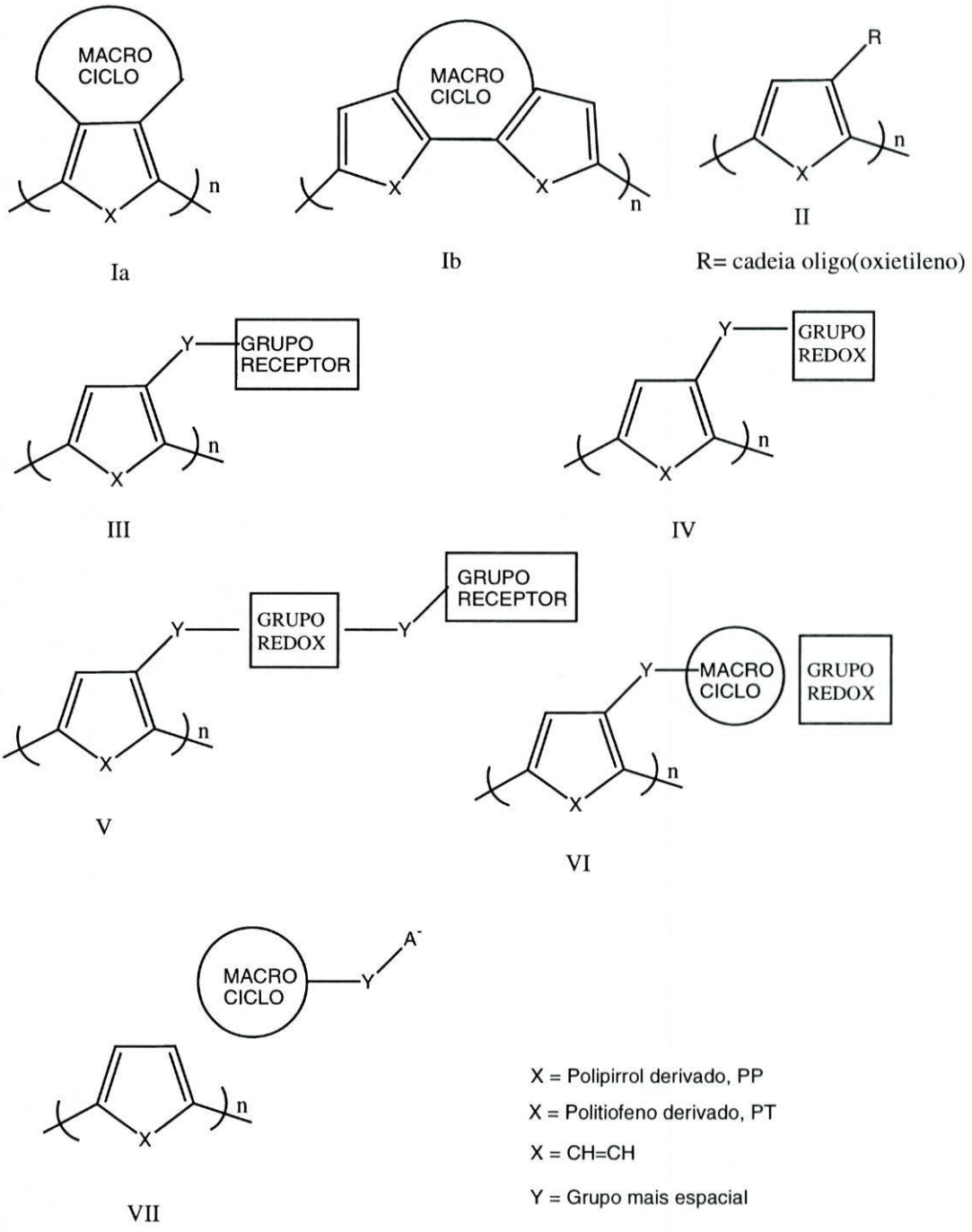


Figura I-10 – Estruturas gerais de polímeros que possuem propriedades de reconhecimento molecular.

1.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA. PRINCÍPIOS GERAIS

Durante as duas últimas décadas as técnicas de varrimento de potencial tais como a voltametria cíclica, começaram a ser aplicadas a um número crescente de sistemas, ao mesmo tempo que a sua descrição matemática era desenvolvida para permitir a determinação de parâmetros cinéticos para uma grande variedade de mecanismos. É, contudo na área dos estudos mecanísticos preliminares que as técnicas de varrimento, em particular a voltametria cíclica, são mais úteis.

Uma experiência de voltametria cíclica consiste em fazer variar o potencial aplicado entre um valor inicial E_1 e um valor E_2, sendo depois invertida a direcção de varrimento de potencial até ao valor inicial de potencial, E_1. É costume escolher-se um valor de potencial E_1 para o qual uma determinada espécie não é electroactiva e faz-se variar o potencial a uma velocidade de varrimento (+v), constante, até ao valor de E_2, ocorrendo neste espaço de tempo a oxidação ou redução desta espécie. No procedimento oposto, é invertida a direcção da velocidade de varrimento (-v), regressando o potencial ao valor de E_1, e assim sucessivamente em ciclos repetidos.

A representação gráfica i =f(E), figura I-11, denomina-se voltamograma cíclico e os parâmetros que lhe estão associados são: os potenciais de pico anódico e catódico (E_{pa} e E_{pc} , respectivamente) e as intensidades de corrente eléctrica anódica e catódica (i_{pa} e i_{pc}, respectivamente)[51].

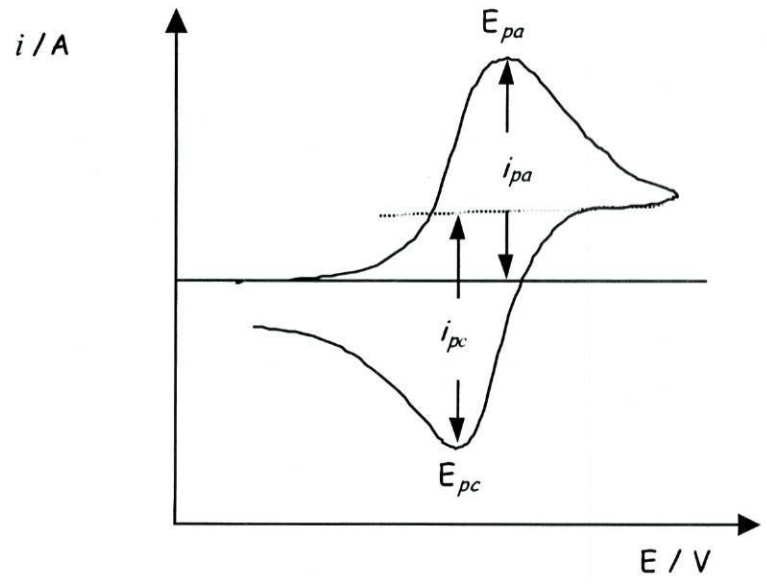


Figura I-11 - Representação esquemática de um voltamograma cíclico para um processo reversível, com a indicação dos parâmetros que caracterizam a reacção de oxidação-redução: E_{pa}, E_{pc}, i_{pa} e i_{pc}.

O modelo proposto para o processo heterogéneo de transferência de carga entre o eléctrodo e a espécie electroactiva, é constituído pelos seguintes passos distintos: (i) transporte da espécie electroactiva em solução para a proximidade da superfície do

eléctrodo de trabalho, (ii) rearranjo estrutural da espécie, (iii) formação de um estado activo, reacção de transferência electrónica entre a espécie e o eléctrodo, e nova formação de um estado activado, (iv) rearranjo estrutural do produto final, e (v) transporte do produto final para a solução[51].

Este modelo explica a razão por que vários processos de transferência de carga diferem grandemente nas suas velocidades, dependendo de só serem necessárias reorientações mínimas ou da necessidade de se dar um rearranjo maior, para atingir a configuração para a transferência electrónica.

1.3.1 REVERSIBILIDADE ELECTRÓNICA DE UM SISTEMA

Se um processo de transferência de carga é reversível, a velocidade de transferência electrónica ocorre a um a velocidade superior à do processo de difusão da espécie electroactiva, até ao eléctrodo[51]. Um processo de transferência de carga controlado pela difusão da espécie electroactiva e pela cinética da transferência electrónica da reacção respectiva, designa-se por quasi-reversível. Uma reacção em que o processo de transferência electrónico é muito mais lento que a velocidade de difusão designa-se por irreversível[51].

A classificação de um sistema electroquímico na qual o processo de eléctrodo é considerado como reversível, irreversível ou quasi-reversível, é, portanto, uma classificação cinética de acordo com o valor da velocidade de transporte de massa em relação à velocidade de transferência electrónica.

1.3.1.1 Sistemas electroquimicamente reversíveis

Num sistema reversível, o valor da intensidade de corrente eléctrica é independente da velocidade de transporte de massa. Quando este transporte de massa é assegurado por fenómenos de difusão, o fluxo de massa da espécie electroactiva para o eléctrodo é descrito pelas leis de Fick[50], e a concentração da espécie electroactiva à superfície do eléctrodo é controlada pelo potencial de eléctrodo de acordo com a equação de Nernst[50] . Por resolução das leis de Fick para as condições fronteira apropriadas e atendendo à equação de Nernst, e para uma reacção de redução representada por,

$$(\text{oxidante})O + ne \leftrightarrow (\text{redutor})R \qquad [I\text{-}1]$$

obtém-se a expressão da intensidade de corrente eléctrica de pico catódico, expressa em *ampere* (A) e designada de Randles-Sevcik [I-2]

$$i_{pc}=(2,69x10^5)n^{3/2}AD^{1/2}{}_0\,C_0\,\nu^{1/2} \qquad [I\text{-}2]$$

onde n é o número de electrões transferidos, A é a área do eléctrodo (cm^2), D_0 é o coeficiente de difusão da espécies electroactiva O (cm^2s^{-1}), C_0 é a concentração da espécie electroactiva no seio da solução (mol cm^{-3}), e ν é a velocidade de varrimento de potencial ($V\ s^{-1}$). O potencial de pico, ao contrário da intensidade de corrente eléctrica, é independente da velocidade de varrimento de potencial e relaciona-se com o potencial formal da equação [I-3],

$$E_p=E^0-(RT/nF)[1,109+1/2ln(D_R/D_0)] \qquad [I\text{-}3]$$

Onde D_R e D_0 são, respectivamente, os coeficientes de difusão da espécie reduzida (reagente) e da espécie oxidada (produto), e os restantes parâmetros têm o significado habitual.

Na tabela I-1 estão resumidos os critérios que permitem diagnosticar a reversibilidade electroquímica de um sistema controlado por difusão[50].

Tabela I-1 – Critérios de diagnóstico para um processo de transferência electrónico reversível controlado por difusão.

1- O valor da razão $\lvert i_{pa} / i_{pc} \rvert$ é igual à unidade e independente da velocidade de varrimento de potencial.
2- i_p é proporcional a $\nu^{1/2}$.
3- O valor de $\Delta E=E_{pc}-E_{pa}$ = 0,059/n V e é independente da velocidade de varrimento de potencial.
3- E_p é independente da velocidade de varrimento de potencial.

1.3.1.2 Sistemas electroquimicamente irreversíveis e quasi-reversíveis

Quando a velocidade de difusão da espécie electroactiva para a vizinhança do eléctrodo de trabalho é superior à velocidade de transferência electrónica, o sistema adquire um controlo cinético resultante da velocidade de transferência electrónica, e o sistema designa-se por electroquimicamente irreversível. Para estes sistemas apenas se observa uma onda correspondente ao processo directo, uma vez que o processo inverso não ocorre ou ocorre a uma velocidade muito lenta.

Nos casos intermédios, em que a velocidade de transferência electrónica é da mesma ordem de grandeza da velocidade de difusão da espécie electroactiva, o sistema apresenta um controlo misto e é considerado como electroquimicamente quasi-reversível.

A abordagem matemática destes sistemas é mais complexa, e como não é necessária para a realização/análise deste trabalho fica remetida para a literatura[50] , referindo-se apenas alguns dos critérios de diagnóstico de um sistema irreversível e quasi-reversível, nas tabelas I-2 e I-3, respectivamente.

Tabela I-2- Critérios de diagnóstico para um processo de transferência electrónica irreversível controlado por difusão.

1 – Ausência de onda voltamétrica no varrimento inverso de potencial.
2 – i_p é proporcional a $\nu^{1/2}$

Tabela I-3 - Critérios de diagnóstico para um processo de transferência electrónica quasi-reversível controlado por difusão.

1 – E_p varia com a velocidade de varrimento de potencial.
2 - ΔE varia com a velocidade de varrimento de potencial.

1.3.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA COM ELÉCTRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

Para um eléctrodo com a superfície modificada com uma monocamada electroquimicamente activa, e em condições de completa oxidação/redução da espécie electroactiva, o passo limitante do processo de transferência de carga é a própria cinética do processo de transferência electrónica, uma vez que não ocorrem fenómenos de difusão. Neste caso, a intensidade de corrente de pico é dada pela equação [I-4][53],

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \nu \Gamma}{4RT} \qquad \text{[I-4]}$$

onde n é o número de electrões transferidos, A é a área do eléctrodo (cm^2), F é a constante de Faraday, ν é a velocidade de varrimento ($V\ s^{-1}$), R é a constante dos gases perfeitos, T a temperatura e em que Γ é o grau de cobertura electroactiva e será definido no parágrafo seguinte.

O voltamograma resultante tem a forma representada na figura I-12, onde se verifica a igualdade $E_{pa}=E_{pc}$.

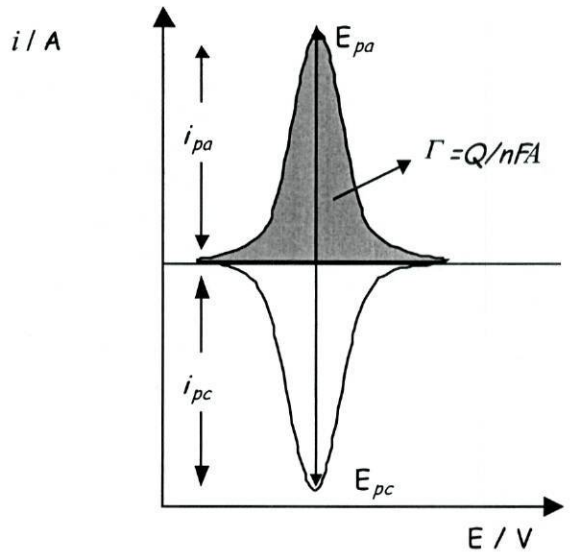


Figura I-12 - Representação esquemática de um voltamograma cíclico para uma monocamada de espécie electroactiva imobilizada na superfície de um eléctrodo.

Para um processo de oxidação-redução exaustivo e para uma situação em que a concentração da espécie electroactiva se mantém constante, como é o caso de filmes à superfície de eléctrodos[53,54], a quantidade total da espécie electroactiva depositada à superfície do eléctrodo, Γ, denominada por grau de cobertura electroactiva, pode ser determinada a partir da equação [I-5],

$$\Gamma = Q/nFA \qquad [I\text{-}5]$$

em que Q é a carga total transferida durante o processo de oxidação e é determinada pela integração da área sob a onda voltamétrica,

$$Q = \int i dt \qquad [I\text{-}6]$$

e onde n é o número de electrões transferidos, A é a área do eléctrodo (cm^2), F é a constante de Faraday.

No entanto, um eléctrodo quimicamente modificado com um filme constituído por multicamadas poliméricas, pode apresentar um processo de transferência de carga com comportamento típico de monocamada, ou de controlo por difusão. A natureza de transferência de carga depende da espessura do filme e da escala de tempo associada à técnica electroquímica usada para o seu estudo. Se o processo de transporte electrónico é mais rápido que a escala de tempo experimental, a concentração das espécies oxidadas/reduzidas é uniforme e estão em equilíbrio termodinâmico com o potencial de

eléctrodo aplicado, pelo que a forma das curvas intensidade de corrente-potencial é simétrica, comportamento típico monocamada.

Para a situação inversa, em que o processo de transporte electrónico é lento, é observado um comportamento análogo ao verificado em solução, para o qual o passo limitante do processo de transferência de carga é a difusão das espécies desde um volume considerado infinito até à superfície do eléctrodo. Por outro lado, sob condições de controlo de difusão, os voltamogramas cíclicos apresentam as mesmas características que os voltamogramas obtidos para espécies em solução: a intensidade de corrente de pico, nestas condições, e para uma reacção de eléctrodo reversível, é dada pela equação de Randles-Sevcik [I-2], e pode ser usada para estimar coeficientes de difusão em filmes poliméricos, D_{VC}[53,54].

À medida que se aumenta a espessura do filme polimérico e a velocidade de varrimento de potencial, observa-se uma transição de um comportamento de monocamada, controlado cineticamente e onde a intensidade de corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varrimento de potencial, para um comportamento de típico difusão semi-infinita onde a intensidade de corrente de pico depende de $\nu^{1/2}$.

CAPÍTULO II

EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 PREPARAÇÃO DE LIGANDOS E COMPLEXOS

2.1.1 SOLVENTES E REAGENTES

A orto-vanilina, e 1,3-propanodiamina (Aldrich, pureza 99%), utilizados na síntese dos ligandos, foram obtidos comercialmente e usados sem qualquer tratamento adicional.

O acetonitrilo, fornecido pela Merck (*pro analysi*), foi refluxado duas vezes sobre hidreto de cálcio (Merck, reagente puro) e destilado sob uma corrente de argon antes de ser usado.

O electrólito de suporte usado foi o perclorato de tetraetilamónio (TEAP) fornecido pela Fluka (puríssimo), e foi mantido numa estufa a uma temperatura média de 60 ºC.

Na preparação dos complexos de Ni(II) e Cu(II) utilizaram-se, respectivamente, acetato de níquel tetraidratado e acetato de cobre tetraidratado (Merck, *pro analysi*).

2.1.2 SÍNTESE DE LIGANDOS E COMPLEXOS

A síntese do ligando foi efectuada em meio etanólico, por condensação de Schiff entre a orto-vanilina e a 1,3-propanodiamina, de acordo com o procedimento descrito na literatura[55]. A reacção foi realizada em refluxo durante duas horas e utilizando os reagentes em proporções estequiométricas. Posteriormente, o ligando foi recristalizado de acetonitrilo e seco sob vácuo durante várias horas.

A síntese dos complexos de Ni(II) e Cu(II), foi feita de acordo com o procedimento descrito na literatura[55] e consistiu no refluxo durante duas horas de uma solução etanólica contendo acetato de níquel(II)/cobre(II) tetraidratado e a base de Schiff em proporções estequiométricas[55]. Os complexos foram recristalizados de acetonitrilo e posteriormente secos sob vazio durante várias horas.

2.1.3 INSTRUMENTAÇÃO

As experiências electroquímicas foram efectuadas num potencióstato/galvanóstato Autolab PGSTAT 20, ligado a um computador. A célula electroquímica utilizada foi uma célula de três eléctrodos (figura II-1), usando-se um sistema de três eléctrodos constituído por um eléctrodo de platina (BAS), com a área de 0,0314 cm^2 como eléctrodo de trabalho, uma rede de platina como contra-eléctrodo, e um eléctrodo de Ag/AgCl (1,0 mol dm^{-3}) (Methrom 6.0724.140) como eléctrodo de referência.

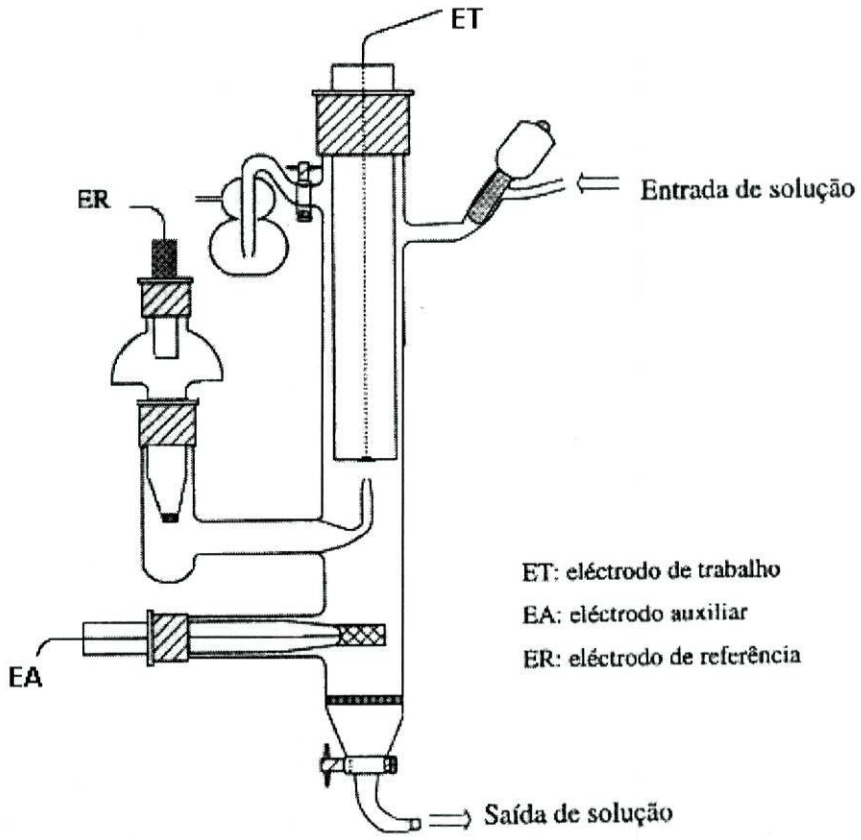


Figura II-1 – Representação esquemática da célula electroquímica usada na caracterização de eléctrodos modificados com os complexos de níquel (II) e cobre (II).

2.1.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de realizar qualquer experiência, a célula electroquímica foi sempre passada pelo solvente a utilizar, e no fim de um dia de experiências lavada com água e acetona e colocada na estufa. O eléctrodo de trabalho, antes de cada experiência foi limpo com uma suspensão aquosa de alumina 0,3 μm (Buehler), num disco de lixa fina (Buehler), e depois passado por água desionizada e pelo solvente a utilizar. No final de um dia de experiências, o eléctrodo é novamente polido na lixa fina e limpo com água desionizada e acetona, e colocado na estufa. O contra-eléctrodo foi lavado com água desionizada e acetona, e colocado na estufa, no fim de um dia de experiências. O eléctrodo de referência foi sempre lavado, antes de cada experiência, com água desionizada e solução de electrólito de suporte, pela ordem indicada.

Na realização das experiências electroquímicas utilizaram-se soluções de concentração 10^{-3} mol dm^{-3} de complexo de Ni(II) e Cu(II), e 0,10 mol dm^{-3} para o electrólito de suporte. Todas as soluções usadas foram previamente desarejadas fazendo-se borbulhar árgon durante cerca de cinco minutos. Todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente e sob atmosfera de árgon.

2.2 MICROANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPLEXOS DE Ni(II) E Cu(II)

A caracterização elementar dos complexos de Ni(II) e Cu(II) foi efectuada através da sua análise elementar de C, H e N, no Instituto de Tecnologia Química e Biologia (ITQB), da Universidade Nova de Lisboa.

Na tabela II-1 apresentam-se as fórmulas químicas, respectivas abreviaturas e o resultado das análises elementares dos complexos de Ni(II) e Cu(II) preparados.

Tabela II-1 - Análises elementares de C, H e N dos complexos de níquel(II) e cobre(II) preparados.

Complexo	Abreviatura	Fórmula molecular	%C	%H	%N
[bis(3-metoxisalicilaldeído)-2,3-propanodiiminato] de níquel(II)	[Ni(3-MeOsalpd)($2H_2O$)]	$NiC_{19}H_{20}N_2O_4.2H_2O$	52,0 (52,4)	5,6 (5,6)	6,3 (6,4)
[bis(3-metoxisalicilaldeído)-2,3-propanodiiminato] de cobre(II)	[Cu(3-MeOsalpd)]	$CuC_{19}H_{20}N_2O_4$	56,6 (56,5)	4,9 (5,0)	6,9 (6,9)

Os valores das percentagens elementares entre parêntesis referem-se aos valores calculados com base na estequiometria prevista.

2.3 ESTUDOS ELECTROQUÍMICOS EM CH_3CN

2.3.1 ELECTROPOLIMERIZAÇÃO

O filme de poli[Ni(3-MeOsalpd)] foi depositado no eléctrodo de trabalho, utilizando ciclos de varrimento de potencial, num intervalo de potencial de -0,2 a 1,3 V. O filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] foi depositado no eléctrodo de trabalho, utilizando os mesmos ciclos de varrimento de potencial, mas num intervalo de potencial de -0,4 a 1,4 V.

Os filmes de poli[Ni(3-MeOsalpd)] e poli[Cu(3-MeOsalpd)] foram, também, depositados no eléctrodo de trabalho utilizando uma solução de electrólito de suporte contendo 0,0010 mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$ e $Mg(ClO_4)_2$.

Foram preparados filmes com diferentes espessuras usando um número de ciclos de varrimento de potencial, que variou de um a cento cinquenta. Nestas experiências usou-se uma velocidade de varrimento de potencial de 0,10 V s^{-1}.

2.3.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS

Depois da electropolimerização o eléctrodo modificado foi lavado, sem o desmontar da célula electroquímica, com CH_3CN, e as experiências electroquímicas posteriores foram realizadas em filmes imersos em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN. A caracterização destes filmes foi feita utilizando velocidades de varrimento de potencial entre 0,01 a 0,2 V s^{-1}, com cinco ciclos de varrimento de potencial, no intervalo de potencial de - 0,2 a 1,3 V para o complexo de níquel e -0,2 a 1,4 V para o complexo de cobre.

2.3.3 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE OXIDAÇÃO DO POLÍMERO

Prepararam-se filmes com um ciclo de varrimento de potencial a 0,10 V s^{-1}, poli[Ni(3-MeOsalpd)] e poli[Cu(3-MeOsalpd)] na ausência e na presença de $Ba(ClO_4)_2$ e $Mg(ClO_4)_2$, e fez-se a sua caracterização por voltametria cíclica, utilizando a velocidade de varrimento de 0,010 V s^{-1} e os intervalos de potencial anteriormente referidos.

2.3.4 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE COBERTURA ELECTROACTIVA DO POLÍMERO

Prepararam-se filmes de poli[Ni(3-MeOsalpd)] e poli[Cu(3-MeOsalpd)] na ausência e na presença de $Ba(ClO_4)_2$ e $Mg(ClO_4)_2$, com diferentes espessuras, usando ciclos de varrimento de potencial que variaram de um a cem ciclos, e uma velocidade de varrimento de potencial de 0,10 V s^{-1}. Obtiveram-se posteriormente, os voltamogramas cíclicos dos eléctrodos assim modificados usando cinco ciclos de varrimento de potencial a 0,010 V s^{-1}.

2.4 ADIÇÕES DOS CATIÕES METÁLICOS

Prepararam-se filmes de poli[Ni(3-MeOsalpd)] e poli[Cu(3-MeOsalpd)] com diferentes espessuras utilizando: 1, 5, 10, 20 e 50 ciclos de varrimento de potencial, e uma velocidade de varrimento de potencial de 0,10 V s^{-1}.

Posteriormente, para cada filme, mergulhado em 5,0 cm^{-3} de 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, foram adicionadas, sucessivamente, quantidades iguais de catião, 50μL, de uma solução de $2{,}5 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$ e de $Mg(ClO_4)_2$, ao electrólito de suporte até se verificar que não havia alteração da intensidade de corrente do voltamograma cíclico. Após as adições obtiveram-se os voltamogramas cíclicos do filme em solução de electrólito de suporte.

CAPÍTULO III

ELECTROPOLIMERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni(II) E Cu(II)

3.1 ELECTROPOLIMERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Ni(3-MeOsalpd)] POR VOLTAMETRIA CÍCLICA EM CH_3CN.

O eléctrodo modificado com o complexo [Ni(3-MeOsalpd)] foi preparado por electropolimerização utilizando a voltametria cíclica. A escolha das condições experimentais utilizadas durante o processo de preparação do filme, no que se refere aos limites de potencial e velocidades de varrimento, foi efectuada de modo a obter a maior estabilidade do sistema electroquímico. Assim, o processo de deposição foi efectuado entre –0,2 e 1,3 V, a uma velocidade de 0,10 V s^{-1}.

Na figura III-1 estão representados os voltamogramas cíclicos do complexo [Ni(3-MeOsalpd)] com 1, 5, 10, 20, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial. Verifica-se que os ciclos não são repetíveis, o que indica a formação de um filme à superfície do eléctrodo.

É possível observar no voltamograma com um ciclo de varrimento de potencial, duas ondas anódicas, $E_{pa(II)}$=0,71 e $E_{pa(III)}$=0,96 V, e três ondas catódicas, $E_{pc(I)}$=0,14; $E_{pc(II)}$=0,36 e $E_{pc(III)}$=0,60 V. No 2º ciclo de varrimento de potencial observa-se a formação de uma nova onda anódica a $E_{pa(I)}$=0,57 V, que é atribuída à oxidação do filme formado. Durante os ciclos de varrimento subsequentes verifica-se um aumento de intensidade de todas as ondas. Os voltamogramas correspondentes a dez ciclos de varrimento de potencial e, sobretudo, a partir de vinte ciclos de potencial, apresentam apenas duas ondas anódicas bem definidas. Não se observa alteração do potencial de pico para as várias ondas ao longo dos diferentes ciclos de varrimento de potencial.

A observação do eléctrodo de trabalho no final destas experiências, revela a deposição de um filme amarelo-esverdeado; o aumento da intensidade de corrente observada para os vários ciclos é devido ao aumento da área do eléctrodo por deposição de um filme que é condutor.

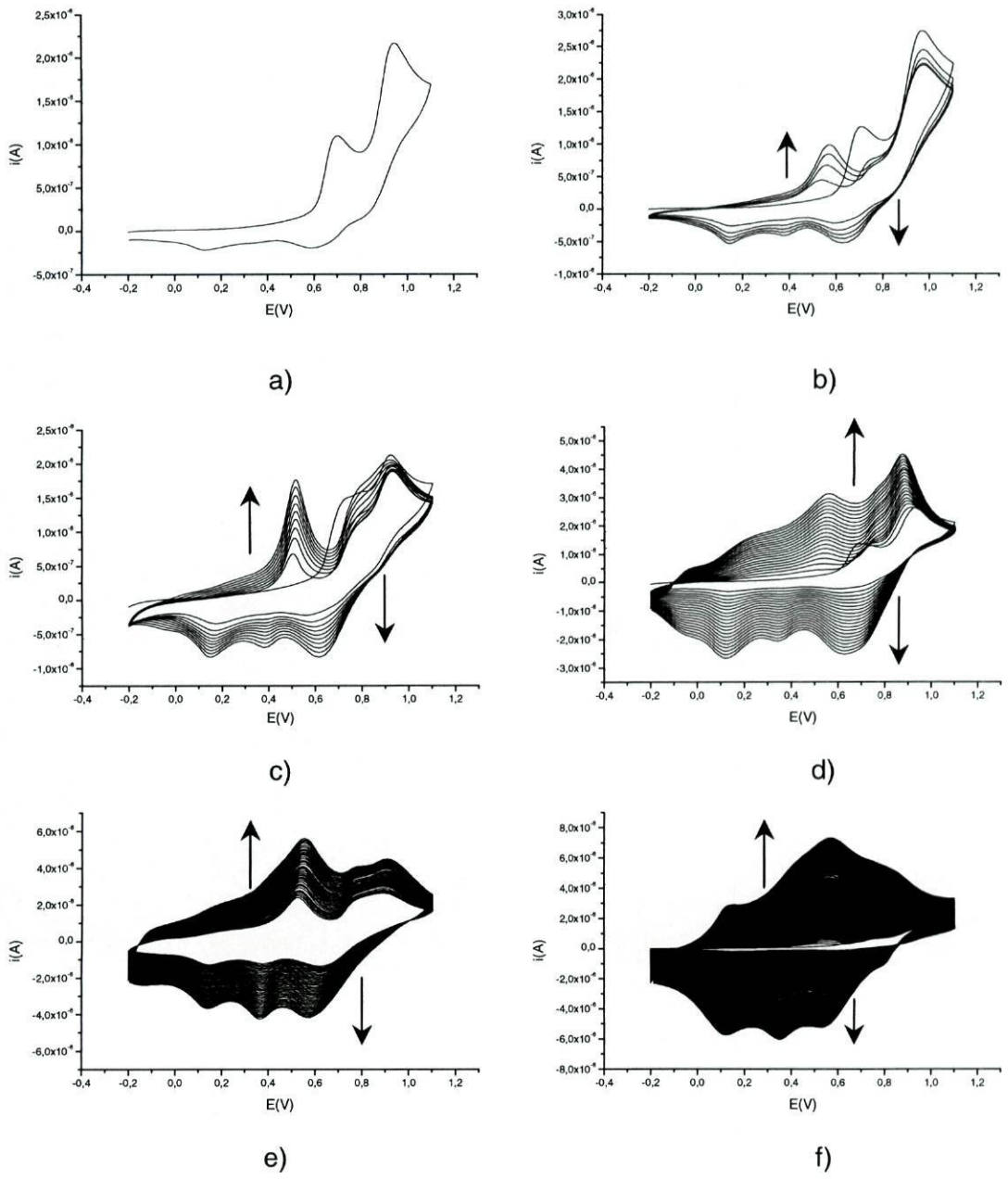


Figura III-1 - Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, para os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 10 ; d) 20 ; e) 50 ; f) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

3.1.1 NA PRESENÇA DE Ba^{2+}

Foi preparado o eléctrodo modificado com o complexo [Ni(3-MeOsalpd)] por electropolimerização utilizando a voltametria cíclica, em electrólito de suporte contendo 0,0010 mol dm^{-3} em $Ba(ClO_4)_2$.

A escolha das condições experimentais utilizadas durante o processo de preparação do filme, no que se refere aos limites de potencial e velocidades de varrimento, foi efectuada de modo a obter a maior estabilidade do sistema electroquímico. Assim, o processo de deposição foi efectuado entre –0,2 e 1,3 V, a uma velocidade de 0,10 V s^{-1}.

Na figura III-2 estão representados os voltamogramas cíclicos da polimerização com 1, 5, 10, 20, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial do complexo [Ni(3-MeOsalpd)], na presença de 0,0010 mol dm^{-3} em Ba^{2+}.

É possível observar no voltamograma com um ciclo de varrimento de potencial apenas uma onda anódica intensa a $E_{pa(II)}$=0,94 V, e três ondas catódicas, $E_{pc(I)}$=0,33 V, $E_{pc(II)}$=0,59 V e $E_{pc(III)}$=0,84 V. No 2º ciclo de varrimento de potencial aparece uma nova onda anódica, $E_{pa(I)}$=0,70 V, que se atribui à oxidação do filme depositado, verificando-se que a onda anódica, $E_{pa(II)}$=0,94 V, existente na polimerização com um ciclo de varrimento de potencial, diminui de intensidade; a onda catódica, $E_{pc(III)}$=0,84 V, aumenta de intensidade.

Após 10 ciclos de varrimento de potencial verifica-se a existência de apenas duas ondas bem definidas, $E_{pa(I)}$=0,70 V e $E_{pc(II)}$=0,59 V, cujas intensidades aumentam. Conclui-se, também, que se forma um filme polimérico à superfície do eléctrodo na presença de Ba^{2+}.

Na figura III-3 estão representados o último ciclo de varrimento de potencial dos voltamogramas cíclicos da polimerização do complexo [Ni(3-MeOsalpd)] preparado com 1, 5, 10, 20, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial na presença e ausência do catião Ba^{2+}.

A análise das figuras permite verificar que na presença de Ba^{2+} :

- Ocorre diminuição do número de processos electroquímicos;
- As ondas deslocam-se para valores mais positivos, o que poderá dever-se à presença do Ba^{2+} na pseudo-coroa do complexo, que aumentando a carga positiva dificulta a oxidação do monómero e polímero recém formado.

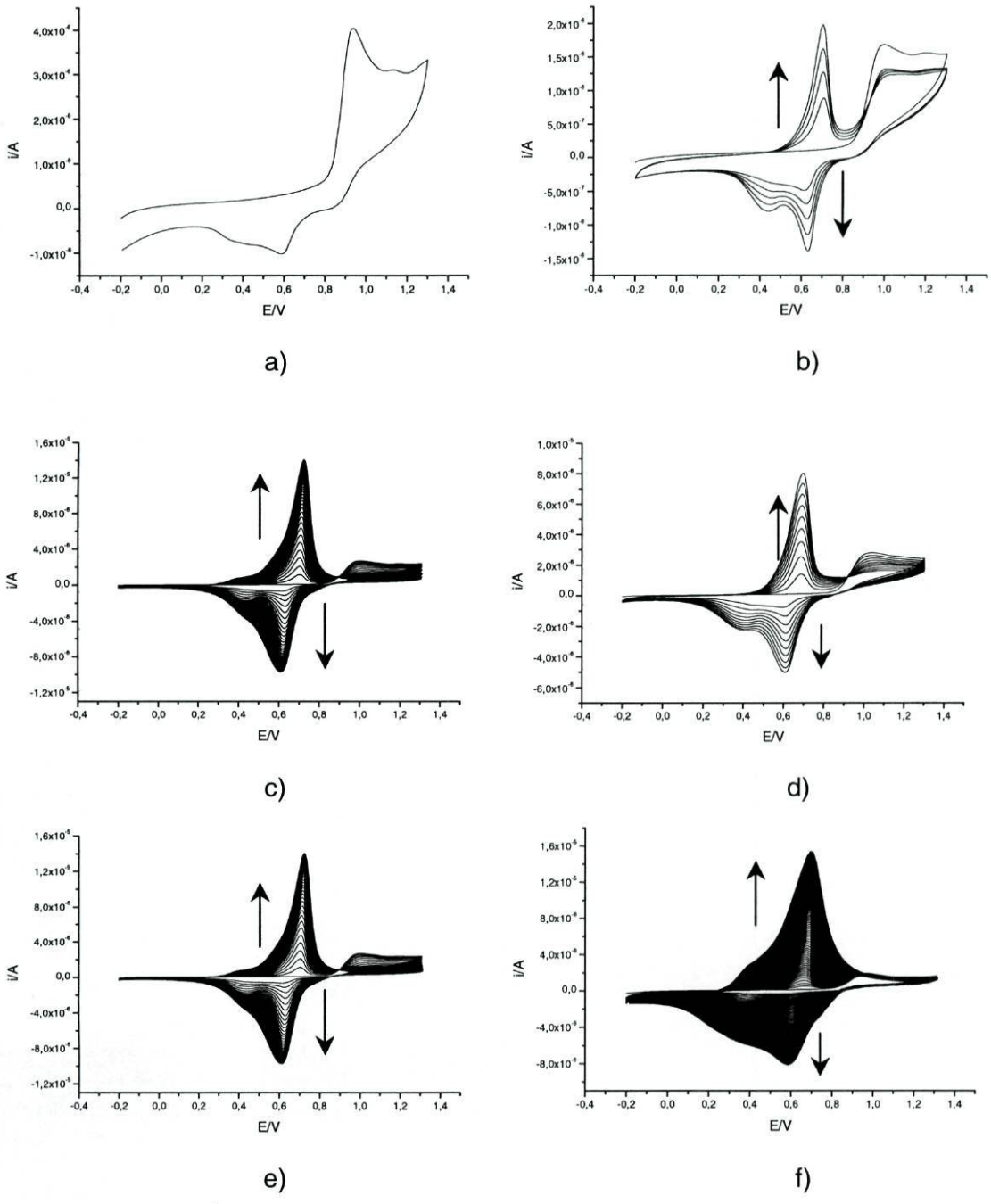


Figura III-2 - Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN e 0,0010 mol dm^{-3} $Ba(ClO_4)_2$, com os seguintes ciclos de varrimento de potencial de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 10 ; d) 20 ; e) 50 ; f) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

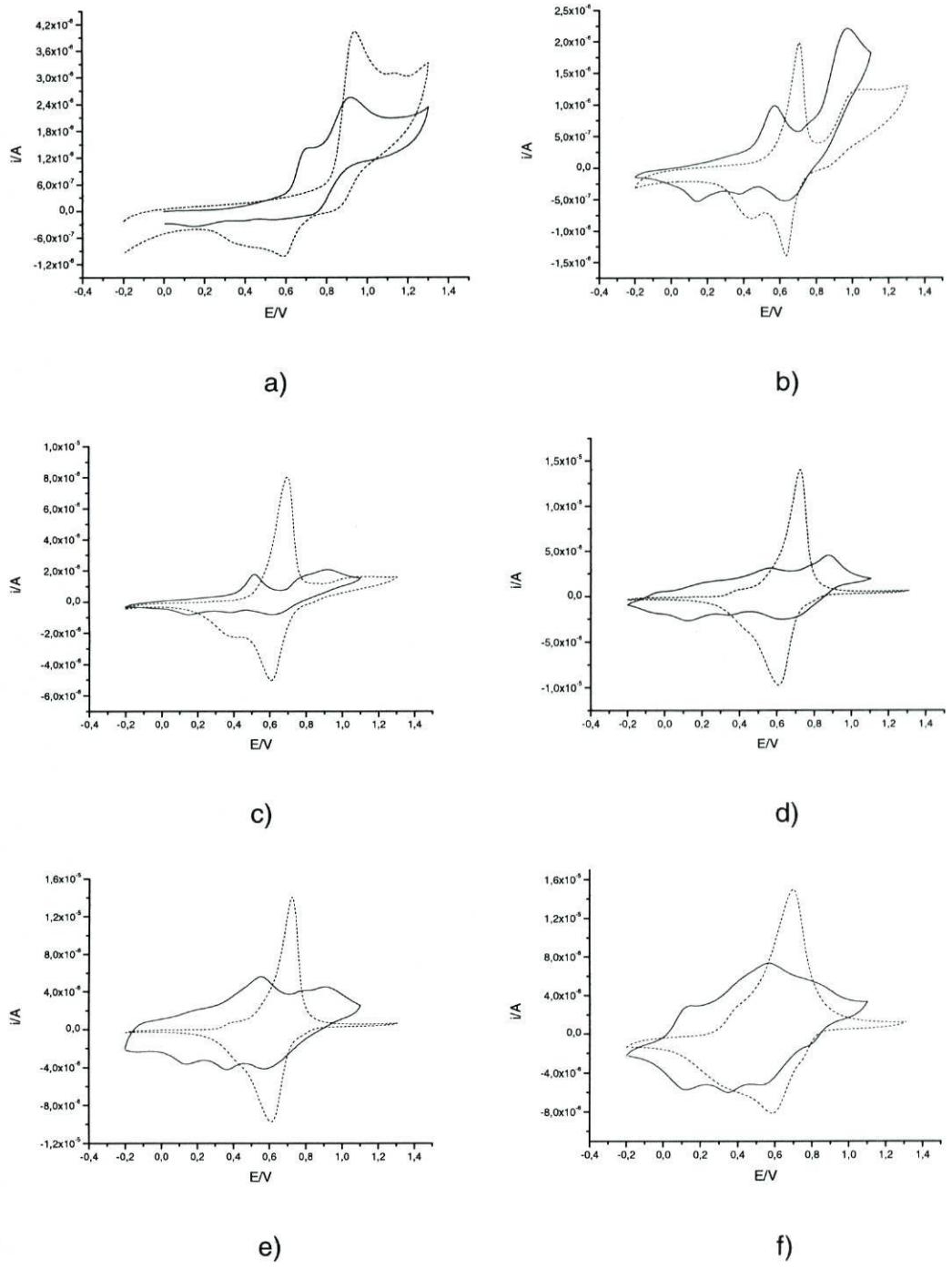


Figura III-3 – Comparação dos voltamogramas cíclicos na polimerização de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN (linha contínua) e com adição de 0,0010 mol dm^{-3} $Ba(ClO_4)_2$ (linha tracejado), com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1; b) 5 ; c) 10 ; d) 20 ; e) 50 ; f) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

3.1.2 NA PRESENÇA DE Mg^{2+}

Foi preparado o eléctrodo modificado com o complexo [Ni(3-MeOsalpd)] utilizando a voltametria cíclica, em electrólito de suporte contendo 0,0010 mol dm^{-3} em $Mg(ClO_4)_2$. O processo de deposição é efectuado entre –0,2 e 1,3 V, a uma velocidade de 0,10 V s^{-1}. Na figura III-4 estão representados os voltamogramas cíclicos da polimerização do complexo [Ni(3-MeOsalpd)] em 0,0010 mol dm^{-3} de Mg^{2+} a 1, 5, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial e uma velocidade de potencial de 0,10 V s^{-1}.

O voltamograma cíclico referente ao 1º ciclo de varrimento de potencial de uma solução do complexo [Ni(3-MeOsalpd)] em TEAP/CH_3CN na presença de Mg^{2+}, apresenta uma inflexão que corresponde a um valor de potencial próximo do limite de potencial usado. São visíveis duas ondas catódicas de pequena intensidade, a $E_{pc(II)}$=0,30 V e a $E_{pc(III)}$=0,64 V. A partir do 2º ciclo de varrimento de potencial aparece uma onda anódica a $E_{pa(I)}$=0,69 V, que aumenta de intensidade à medida que a espessura do polímero aumenta, e aparece uma terceira onda catódica a potenciais menos positivos, $E_{pc(I)}$=0,20 V. A partir dos cinquenta ciclos de varrimento de potencial, e até aos cem ciclos de varrimento de potencial, verifica-se o aparecimento de uma segunda onda anódica a potencial menos positivo que a anterior, $E_{pa(II)}$=0,40 V, e o aumento de intensidade das três ondas catódicas que mantêm o mesmo potencial dos filmes menos espessos.

Na figura III-5 estão representados o último ciclo de varrimento de potencial dos voltamogramas cíclicos da polimerização do complexo [Ni(3-MeOsalpd)] preparado com 1, 5, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial na ausência e na presença do catião Mg^{2+}.

Da figura III-5, conclui-se que na presença de Mg^{2+}:

- As ondas também se deslocam para potenciais mais positivos, devido à interacção do Mg^{2+} na pseudo-coroa do complexo, que aumenta a carga positiva, dificultando a oxidação do monómero e polímero formado.
- Nos filmes preparados com um número elevado de ciclos de varrimento de potencial, embora, não haja diminuição do número de processos electroquímicos, observa-se uma diminuição grande na intensidade de corrente, o que sugere que o filme apresenta uma grande extensão em que não é electroactivo.

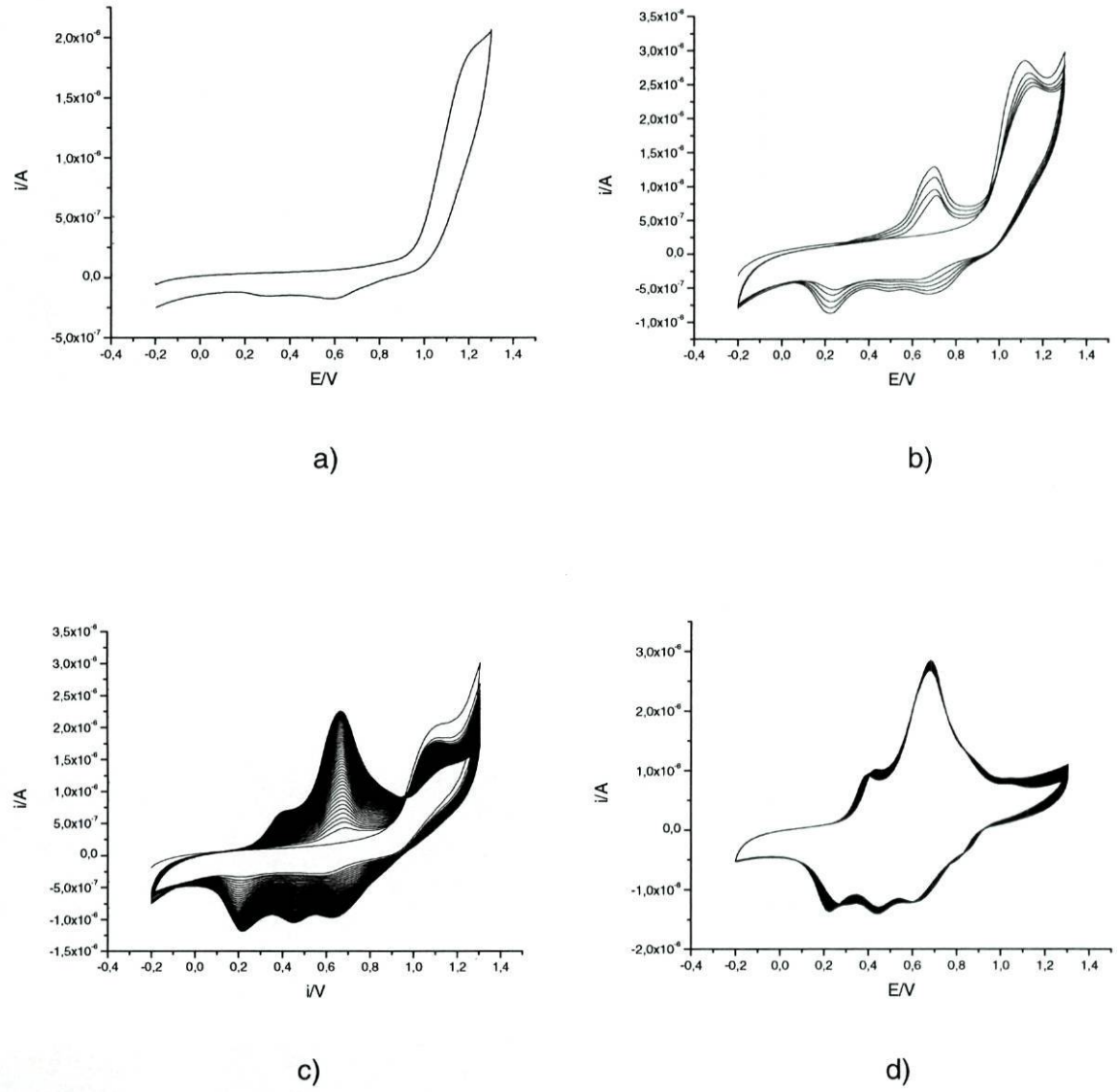


Figura III-4 - Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] 10^{-3} moldm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN e 0,0010 mol dm^{-3} $Mg(ClO_4)_2$, com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

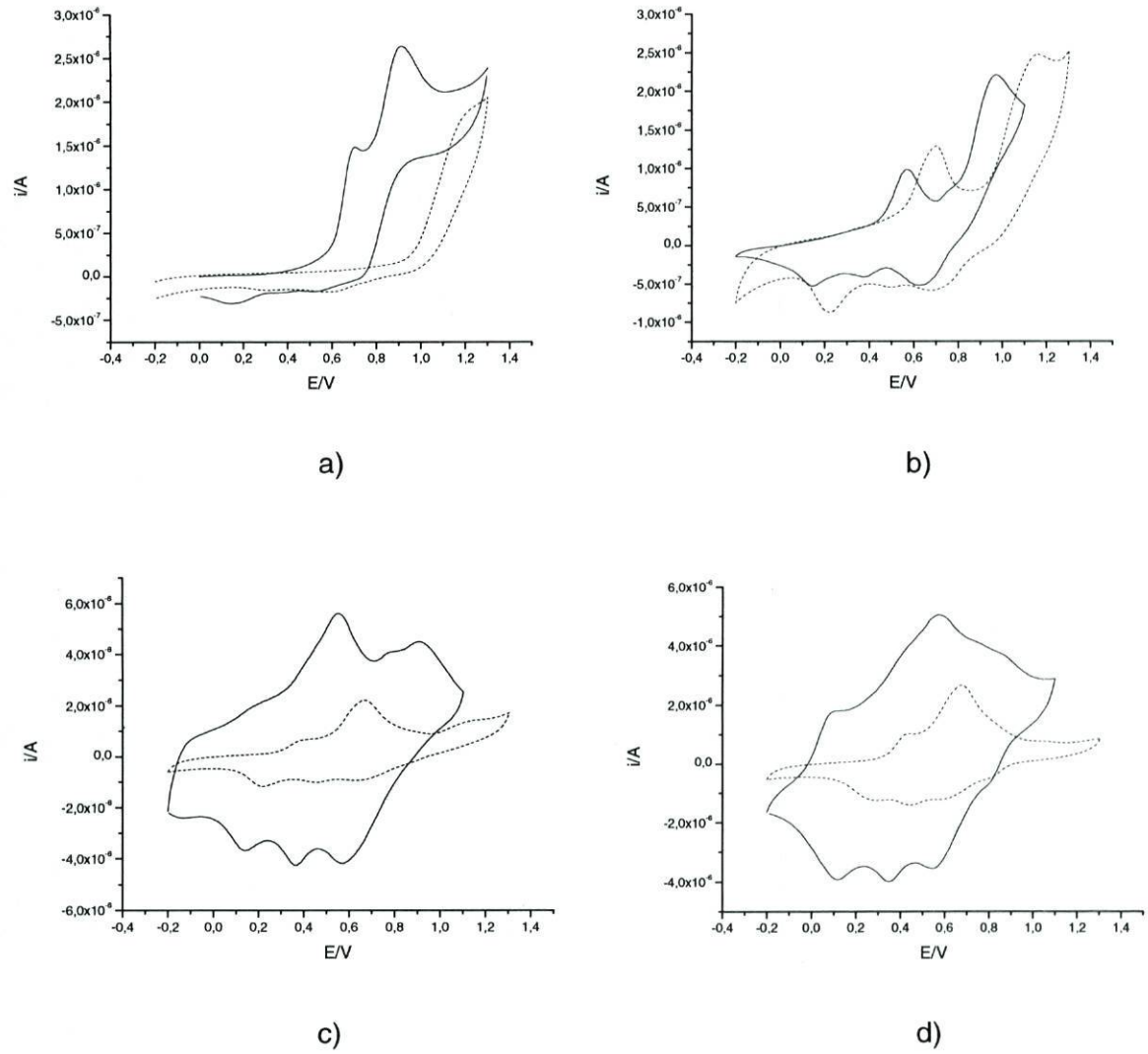


Figura III-5 - Comparação dos voltamogramas cíclicos na polimerização de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN (linha contínua) e na presença de 0,0010 mol dm^{-3} $Mg(ClO_4)_2$ (linha tracejado), com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ciclo ; b) 5 ciclos ; c) 50 ciclos ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

3.2 ELECTROPOLIMERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Cu(3-MeOsalpd)] POR VOLTAMETRIA CÍCLICA EM CH_3CN

O eléctrodo modificado com o complexo [Cu(3-MeOsalpd)] foi preparado por electropolimerização utilizando a voltametria cíclica. A escolha das condições experimentais utilizadas durante o processo de preparação do filme, no que se refere aos limites de potencial e velocidades de varrimento, foi efectuada de modo a obter a maior estabilidade do sistema electroquímico. Assim, o processo de deposição é efectuado entre –0,4 e 1,4 V, a uma velocidade de 0,10 V s^{-1}.

Na figura III-6 são apresentados os voltamogramas cíclicos de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, com 1, 5, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial, a uma velocidade de potencial de 0,10 V s^{-1}.

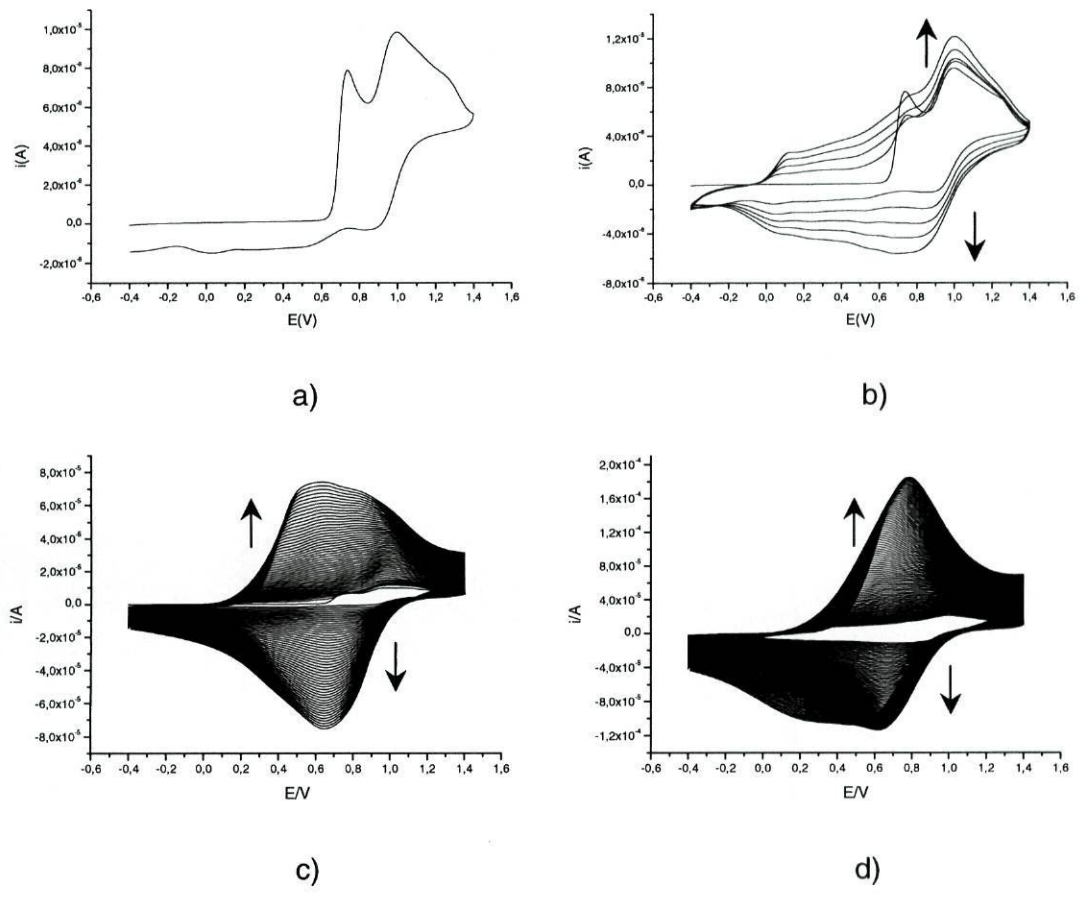


Figura III-6 - Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] a 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento de 0,10 V s^{-1}.

Verifica-se que os ciclos não são repetíveis o que indica a formação de um filme à superfície do eléctrodo.

É possível observar no voltamograma com um ciclo de varrimento de potencial, duas ondas anódicas a $E_{pa(II)}$=0,73 V e $E_{pa(III)}$=0,99 V, e uma onda catódica mais bem definida a $E_{pc(I)}$=0,86 V. No 2º ciclo de varrimento de potencial aparece uma onda anódica nova a $E_{pa(I)}$=0,10 V, que é atribuída à oxidação do filme formado à superfície do eléctrodo de trabalho.

Verifica-se também que a onda anódica a $E_{pa(II)}$=0,73 V tende a desaparecer nos ciclos de potencial subsequentes e o pico anódico a $E_{pa(III)}$=0,99 V vai aumentando de intensidade. Após 10 ciclos de varrimento de potencial verifica-se a tendência para o alargamento das várias ondas anódicas. Quando se atinge os 100 ciclos de varrimento de potencial, observa-se apenas uma onda anódica larga a E_{pa}=0,78 V e uma catódica a E_{pc}=0,63 V.

A observação do eléctrodo de trabalho no final destas experiências, revela a deposição de um filme esverdeado. O aumento da intensidade de corrente observada para os vários ciclos é devido ao aumento da área do eléctrodo por deposição de um filme que é condutor.

3.2.1 NA PRESENÇA DE Ba^{2+}

Foi preparado o eléctrodo modificado com o complexo [Ni(3-MeOsalpd)] por electropolimerização utilizando a voltametria cíclica, em electrólito de suporte contendo 0,0010 mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$. O processo de deposição é efectuado por variação de potencial entre –0,4 e 1,4 V, a uma velocidade de 0,10 V s^{-1}.

Na figura III-7 estão representados os voltamogramas cíclicos da polimerização do complexo [Cu(3-MeOsalpd)] preparados com 1, 5, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial na presença de 0,0010 mol dm^{-3} de Ba^{2+}.

É possível observar no voltamograma com um ciclo de varrimento de potencial uma única onda anódica, $E_{pa(I)}$=1,11 V, e uma onda catódica, $E_{pc(I)}$=0,81 V. No 2º ciclo de varrimento de potencial, verifica-se o aparecimento de uma nova onda anódica a $E_{pa(II)}$=0,89 V, que corresponde à oxidação do filme formado na superfície do eléctrodo trabalho. A onda catódica a $E_{pc(I)}$=0,81 V, já existente, apresenta o mesmo valor potencial de pico, e a sua intensidade de corrente aumenta de $i_{pc(I)}$=2,6x10^{-6} para $i_{pc(I)}$=8,6x10^{-6} A.

A partir de 50 ciclos de varrimento de potencial verifica-se o desaparecimento da onda anódica, $E_{pa(I)}$=1,11 V, e o aparecimento de uma outra onda anódica a potencial menos positivo, $E_{pa(III)}$=0,54 V. Até aos 100 ciclos de varrimento, observam-se as duas ondas anódicas E_{pa}=0,54 V e E_{pa}=0,89 V e apenas uma onda catódica bastante larga, E_{pc}=0,81 V.

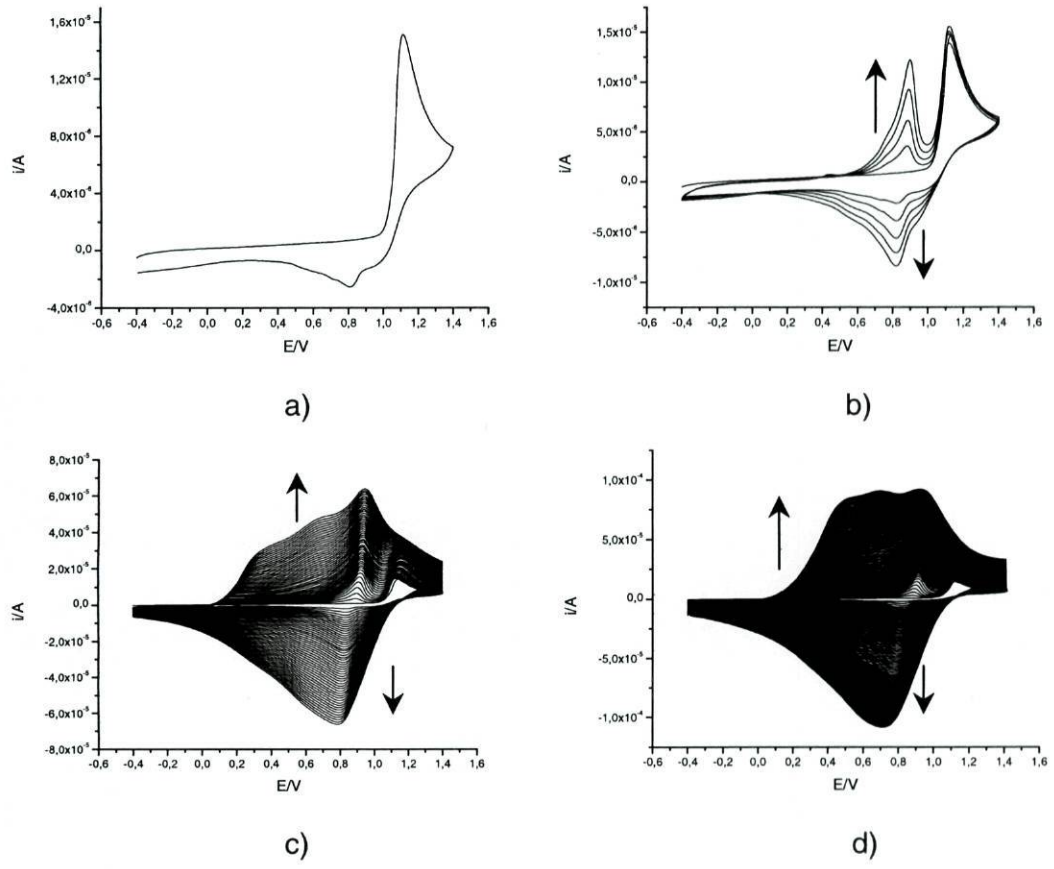


Figura III-7 - Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] 10^{-3} moldm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN e 0,0010 mol dm^{-3} $Ba(ClO_4)_2$, com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

Na figura III-8 estão representados o último ciclo de varrimento de potencial dos voltamogramas cíclicos da polimerização do complexo [Cu(3-MeOsalpd)] preparados com 1, 5, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial na ausência e presença do catião Ba^{2+} a uma velocidade de potencial de 0,10 V s^{-1}.

A análise da figura III-8, mostra que na presença de Ba^{2+} :

- As bandas deslocam-se para valores mais positivos, o deverá ser devido à interacção do Ba^{2+} na pseudo-coroa do complexo, que aumenta a carga positiva, dificultando a oxidação do monómero e filme formado.
- Nos filmes de maior espessura, ocorre uma diminuição da intensidade dos picos, o que poderá indicar que existe um número elevado de locais que não são electroquimicamente activos.

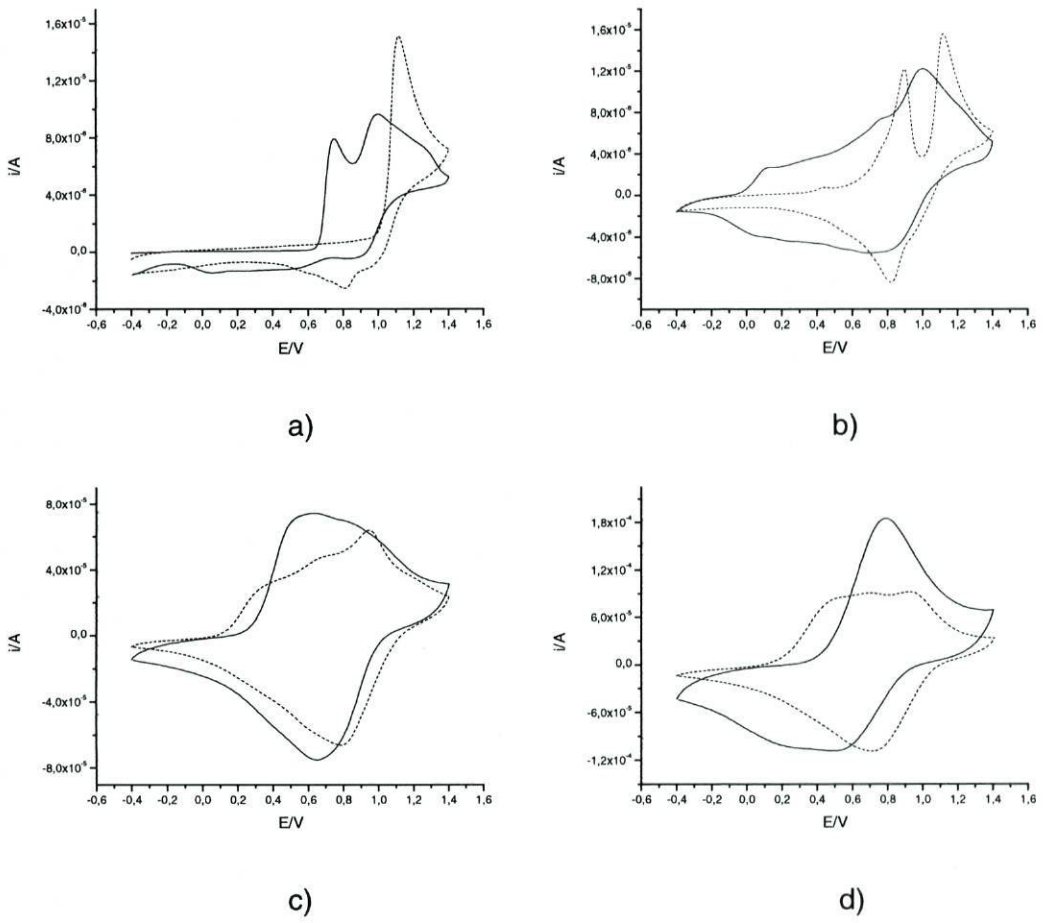


Figura III-8 - Comparação dos voltamogramas cíclicos na polimerização de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN (linha contínua) e na presença de 0,0010 mol dm^{-3} $Ba(ClO_4)_2$ (linha a tracejado), com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

3.2.2 NA PRESENÇA DE Mg^{2+}

Foi preparado o eléctrodo modificado com o complexo [Cu(3-MeOsalpd)] por electropolimerização utilizando a voltametria cíclica, em electrólito de suporte contendo 0,0010 mol dm^{-3} de $Mg(ClO_4)_2$. O processo de deposição é efectuado entre –0,4 e 1,4 V, a uma velocidade de 0,10 V s^{-1}.

Na figura III-9 estão representados os voltamogramas cíclicos da polimerização do complexo [Cu(3-MeOsalpd)] preparado com 1, 5, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial em 0,0010 mol dm^{-3} de Mg^{2+} a uma velocidade de potencial de 0,10 V s^{-1}.

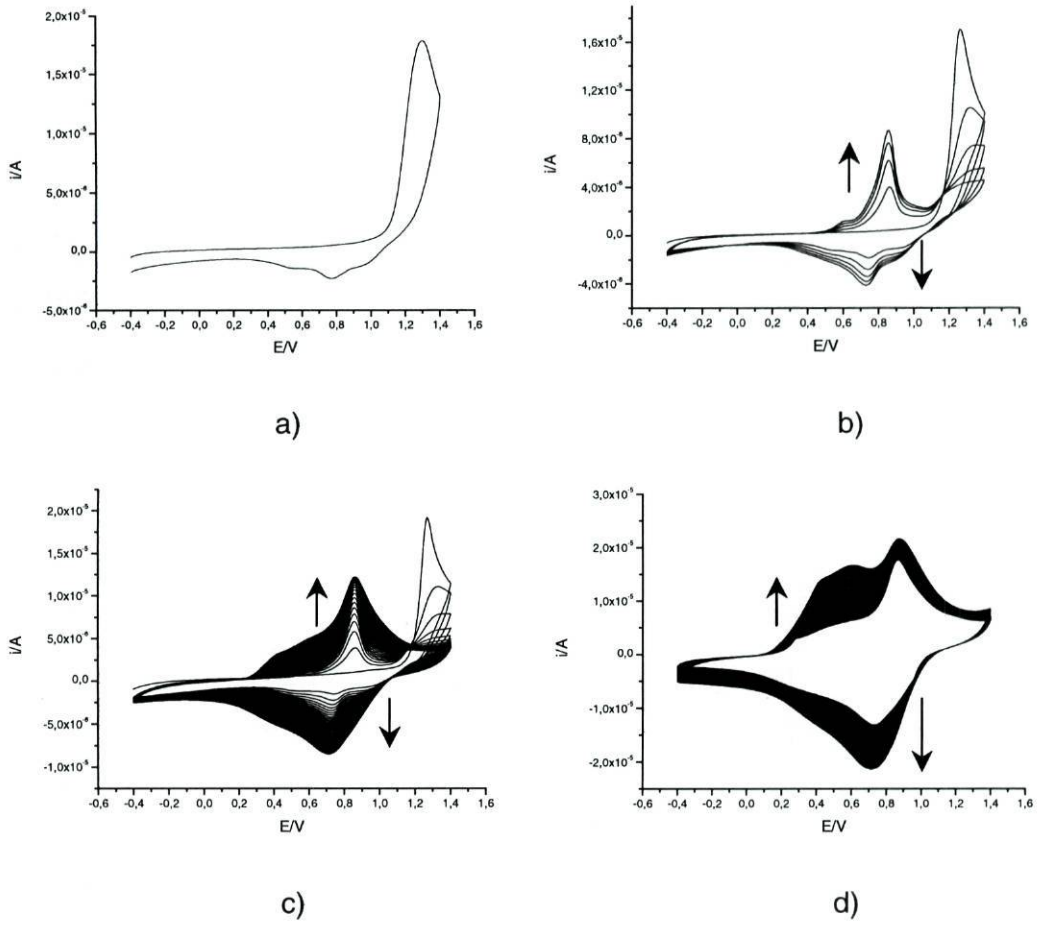


Figura III-9 - Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] 10^{-3} moldm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN e 0,0010 mol dm^{-3} $Mg(ClO_4)_2$, com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

É possível observar no voltamograma com um ciclo de varrimento uma única onda anódica, $E_{pa(I)}$=1,30 V, e uma onda catódica, $E_{pc(I)}$=0,77 V. No 2º ciclo de varrimento verifica-se o aparecimento de uma nova onda anódica, $E_{pa(II)}$=0,85 V, mantendo-se a onda já existente, $E_{pa(I)}$=1,30 V, ao mesmo valor de potencial, mas com um aumento de intensidade de corrente de quase o dobro, de $i_{pa(I)}$=2,44 x10^{-6} para $i_{pa(I)}$=4,18 x10^{-6} A.

Para filmes mais espessos surge uma terceira onda anódica a $E_{pa(III)}$=0,60 V que aumenta de intensidade de corrente à medida que aumenta o número de ciclos de varrimento de potencial; as restantes ondas anódicas e catódicas mantêm os mesmos valores de potencial de pico, mas as intensidades de corrente aumentam. No voltamograma com 50 ciclos de varrimento não se observa a onda anódica, $E_{pa(I)}$=1,30 V.

Na figura III-10 estão representados o último ciclo de varrimento de potencial dos voltamogramas cíclicos da polimerização do complexo [Cu(3-MeOsalpd)] preparados com

1, 5, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial na ausência e na presença do catião Mg^{2+} a uma velocidade de potencial de 0,10 V s^{-1}.

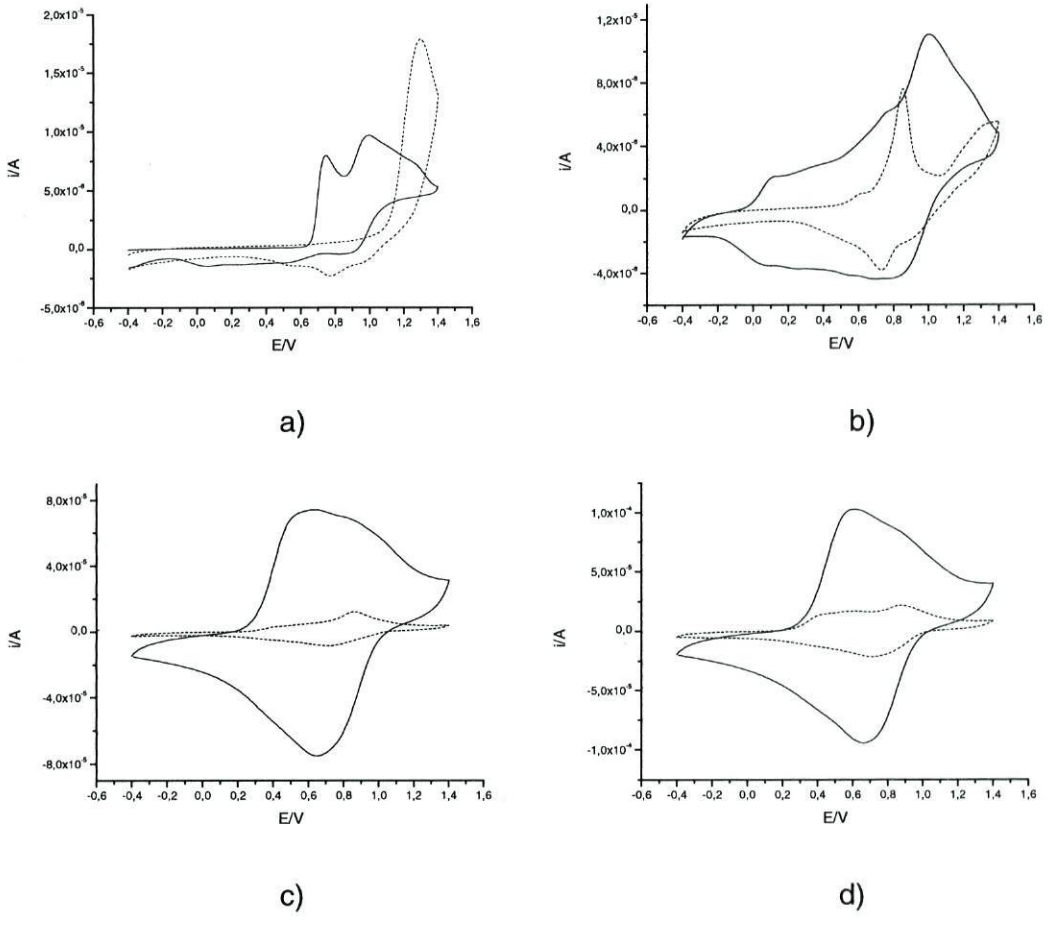


Figura III-10 - Comparação dos voltamogramas cíclicos na polimerização de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] 10^{-3} mol dm^{-3} em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN (linha contínua) e na presença de 0,0010 mol dm^{-3} $Mg(ClO_4)_2$ (linha a tracejado), com os seguintes ciclos de varrimento de potencial: a) 1 ; b) 5 ; c) 50 ; d) 100 ciclos. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

A comparação dos voltamogramas cíclicos da polimerização na ausência e na presença do catião magnésio, mostra que:

- Ocorre um deslocamento das ondas anódicas e catódicas para potenciais mais positivos, o que poderá dever-se à coordenação do Ba^{2+} na pseudo-coroa do complexo, o que dificultará a oxidação quer do monómero quer do filme;
- Existe uma diminuição de intensidade de corrente, especialmente, em filmes espessos, possivelmente devido a parte do filme não estar electroactivo.

3.3 CONCLUSÕES

Os dois complexos, [Ni(3-MeOsalpd)] e [Cu(3-MeOsalpd)], quer na ausência quer na presença dos catiões Ba^{2+} e Mg^{2+}, electropolimerizam à superfície do eléctrodo de platina.

Todos os complexos apresentam um ou mais processos de oxidação, nos intervalos de potencial considerados.

Os complexos de níquel(II) e cobre(II) na presença dos catiões de bário(II) e magnésio(II), apresentaram, deslocamento das ondas anódicas e catódicas para potenciais mais positivos, o que poderá dever-se à interacção dos catiões metálicos na pseudo-coroa do complexo, aumentando a carga positiva do complexo, dificultando quer a oxidação do monómero quer a oxidação do filme formado.

Apenas o complexo de níquel(II) na presença de bário(II), apresentou uma diminuição do número de processos electroquímicos.

A diminuição de intensidade de corrente dos picos, especialmente, em filmes espessos, é devido à totalidade do filme não estar electroactivo.

CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO ELECTROQUÍMICA DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE ELÉCTRODOS MODIFICADOS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Com o objectivo de se conhecer e avaliar a electroactividade dos eléctrodos modificados com os filmes de Poli[Ni(3-MeOsalpd)] e Poli[Cu(3-MeOsalpd)] e ainda dos mesmos filmes preparados na presença de catiões bário e magnésio, procedeu-se à caracterização electroquímica dos eléctrodos modificados, por voltametria cíclica, em solução de electrólito de suporte, 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN. Estes estudos incluíram ainda a determinação do grau de oxidação dos filmes, o grau de cobertura electroactiva e o estudo da dinâmica do processo de transferência de carga.

4.1.1 POLI[Ni(3-MeOsalpd)] PREPARADO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DOS CATIÕES Ba^{2+} E Mg^{2+}

Na figura IV-1 estão representados os voltamogramas cíclicos dos eléctrodos modificados, preparados com um ciclo de varrimento de potencial a uma velocidade de potencial de 0,10 V s^{-1} .

O eléctrodo modificado com poli[Ni(3-MeOsalpd)], no primeiro ciclo de varrimento, figura IV-1(a), apresenta duas ondas anódicas, $E_{pa(I)}$=0,54 V e $E_{pa(II)}$=0,82 V, e três ondas catódicas, $E_{pc(I)}$=0,18 V, $E_{pc(II)}$=0,39 V e $E_{pc(III)}$=0,59 V. O filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de bário(II), figura IV-1(b), apresenta três ondas anódicas a $E_{pa(I)}$=0,50 V, $E_{pa(II)}$=0,68 V e $E_{pa(III)}$=0,94 e três ondas catódicas, $E_{pc(I)}$=0,15 V, $E_{pc(II)}$=0,36 V e $E_{pc(III)}$=0,57 V. O filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de magnésio, figura IV-1(c), apresenta uma única onda anódica, $E_{pa(I)}$=0,73 V e duas ondas catódicas a $E_{pc(I)}$=0,21 V e $E_{pc(II)}$=0,53 V, toda elas de baixa intensidade de corrente.

Os voltamogramas cíclicos dos filmes preparados com um ciclo de varrimento de potencial apresentam um número de processos electroquímicos diferentes, sendo o voltamograma cíclico do filme preparado na presença de Mg^{2+} aquele que apresenta menor número de processos.

Os potenciais de pico observados para as ondas anódicas, no primeiro ciclo, são, no caso do filme preparado na presença de bário(II), muito semelhantes aos encontrados durante o processo de polimerização, *capítulo III, secção 3.1.1,* nomeadamente $E_{pa(III)}$ com potencial a 0,94 V. No caso do filme preparado na presença de magnésio(II), o baixo número de processos electroquímicos é também verificado durante o processo de polimerização.

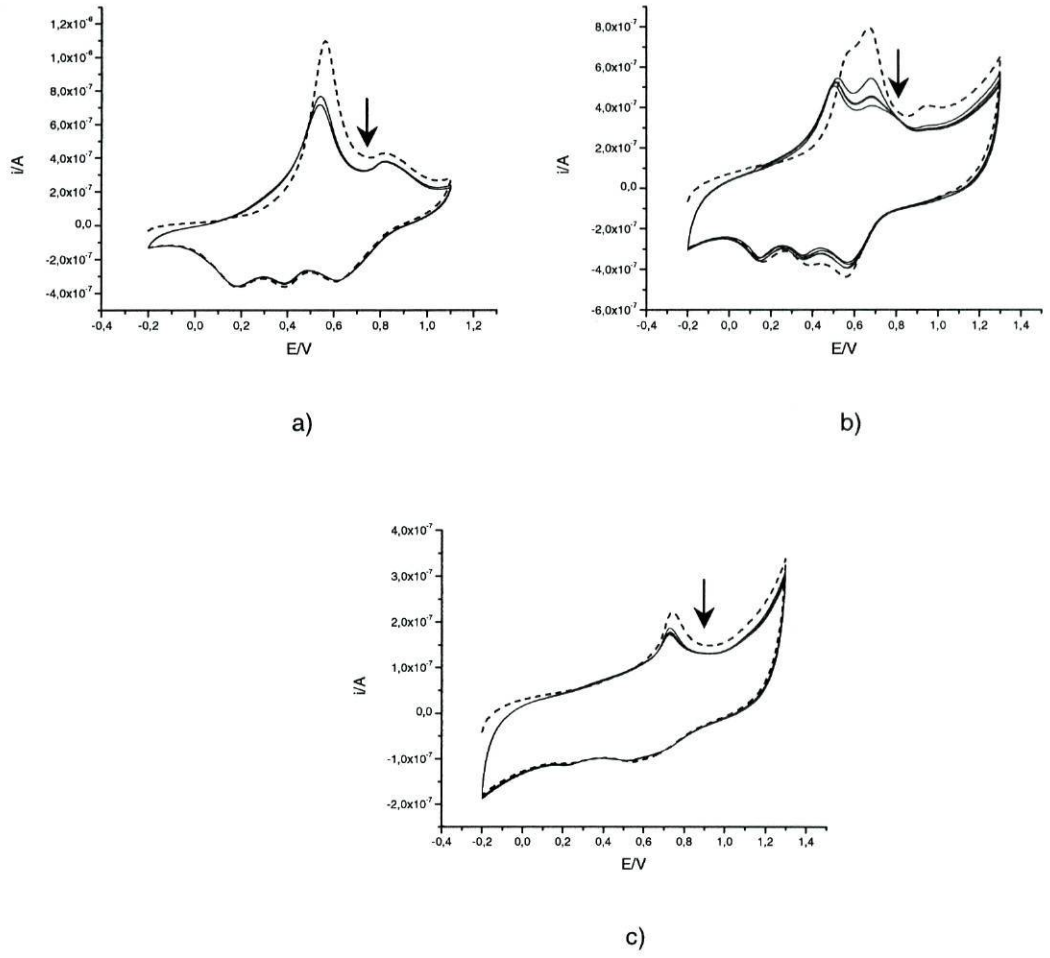


Figura IV-1 – Voltamogramas ciclicos de eléctrodos modificados, em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, a 0,10 V s^{-1}, obtidos com um ciclo de varrimento de potencial: (a) poli[Ni(3-MeOsalpd)], (b) [Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}, (c) poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+}. Linha tracejada 1º ciclo de varrimento.

O filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado com um maior número de ciclos de varrimento de potencial, figura IV-2, apresenta um comportamento electroquímico semelhante ao descrito anteriormente; no entanto os filmes preparados na presença dos catiões apresentam um perfil de ondas diferente do filme preparado com um ciclo de varrimento de potencial.

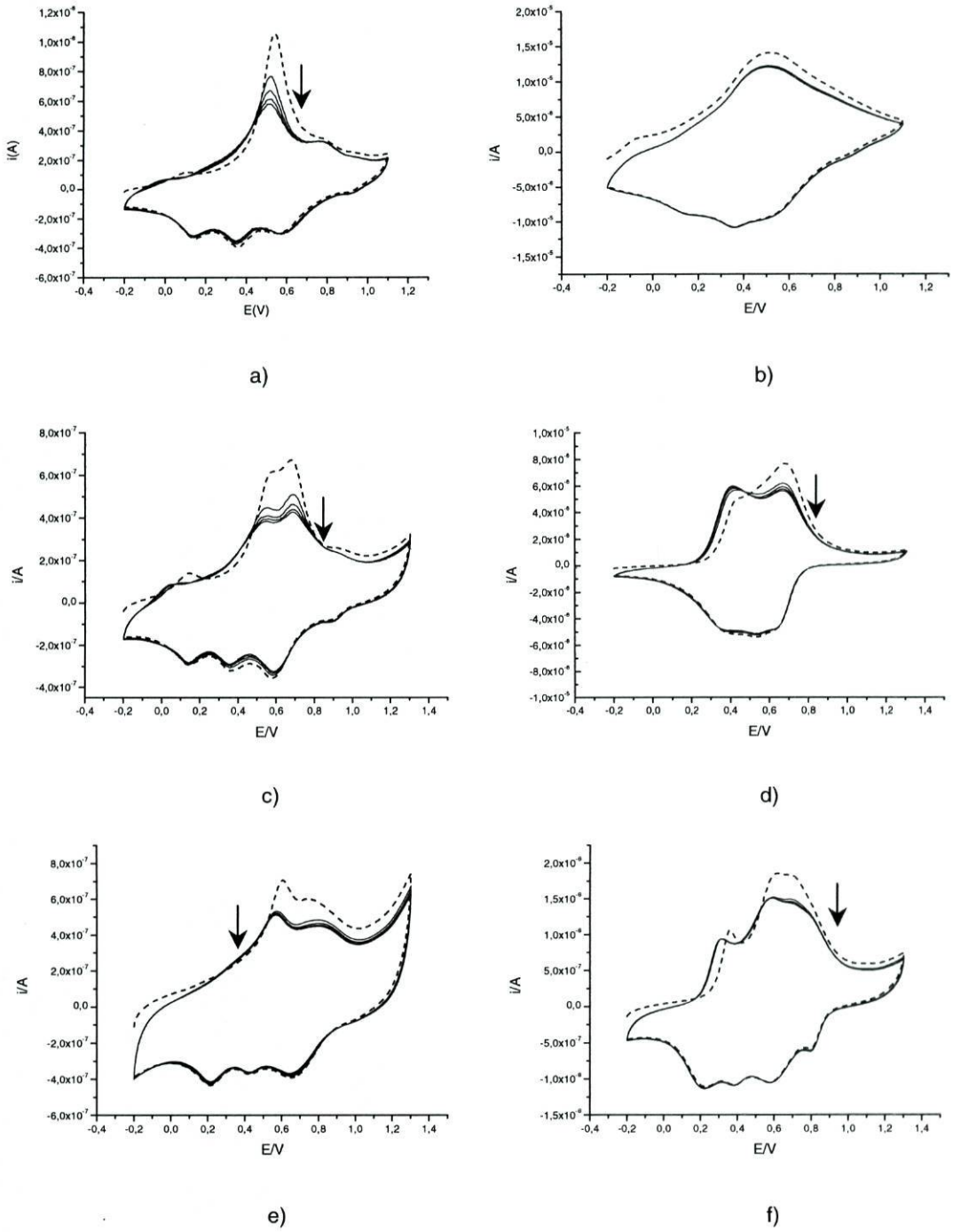


Figura IV-2 - Voltamogramas cíclicos do eléctrodos modificados em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}: (a) e (b) poli[Ni(3-MeOsalpd)], (c) e (d) poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}, (e) e (f) poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+}. Filmes preparados com: (a),(c) e (e) 5 ciclos ; (b),(d) e (f) 100 ciclos. Linha tracejada 1º ciclo de varrimento.

Para o filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado com 5 ciclos de varrimento de potencial, a onda anódica $E_{pa(I)}$ desloca-se para 0,49 V e a onda $E_{pa(II)}$ desloca-se para 0,75 V, mantendo-se ao mesmo valor de potencial as ondas catódicas $E_{pc(I)}$, $E_{pc(II)}$ e $E_{pc(III)}$. Para o filme preparado com 100 ciclos de varrimento de potencial, figura IV-2b), observa-se o aparecimento de mais duas ondas novas: $E_{pa(III)}$=0,16 V e $E_{pc(IV)}$=0,76 V.

No filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+} e com cinco ciclos de varrimento de potencial, a onda anódica $E_{pa(I)}$ desloca-se para potenciais mais positivos de 0,53 V, e a sua intensidade de corrente diminui, enquanto que a onda anódica $E_{pa(III)}$ aumenta de intensidade de corrente, mas o valor de E_{pa} não se altera. Nas ondas catódicas não ocorre qualquer alteração. Nos filmes mais espessos, (preparados com 100 ciclos de varrimento de potencial), o voltamograma apresenta duas ondas anódicas bem definidas, $E_{pa(I)}$ desloca-se para 0,40 V e a $E_{pa(II)}$ desloca-se para 0,66 V; nas ondas catódicas verifica-se um coalescer das ondas numa mais larga.

No filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+}, e com cinco ciclos de varrimento de potencial, a onda anódica $E_{pa(I)}$ desloca-se para 0,81 V com aumento da intensidade de corrente, e aparece uma nova onda a $E_{pa(II)}$=0,57 V. A onda catódica, $E_{pc(I)}$ mantém o mesmo valor de potencial, aumentando de intensidade de corrente, $E_{pc(II)}$ desloca-se para 0,43 V, e aparece uma nova onda a $E_{pc(III)}$=0,66 V. Para filmes espessos, preparados com 100 ciclos de varrimento de potencial, observa-se que as ondas anódicas $E_{pa(I)}$ e $E_{pa(II)}$ coalescem numa única banda larga a 0,58 V, aparecendo uma nova onda anódica a potenciais mais baixos, 0,30 V; no varrimento inverso observa-se o aparecimento de uma quarta onda catódica a potenciais mais elevados $E_{pc(IV)}$=0,80 V.

Os filmes preparados na presença dos catiões metálicos apresentam as ondas anódicas a potenciais mais positivos relativamente ao filme preparado na ausência dos metais, o que sugere que a presença dos catiões Ba^{2+} e Mg^{2+} coordenados na pseudo-coroa dificultam o processo de oxidação do filme.

A diferença entre o primeiro ciclo de varrimento de potencial após a polimerização e os ciclos subsequentes de varrimento de potencial foi atribuída, no caso do filme preparado na ausência dos metais, à oxidação de algumas moléculas de monómero residual e a oligómeros não polimerizados e presos na matriz do polímero[26]. Nos filmes preparados com 150 ciclos de varrimento de potencial, não ocorrem grandes alterações entre o 1º ciclo de varrimento de potencial e os restantes ciclos.

Nos filmes preparados na ausência de catiões metálicos metais, a diferença entre o primeiro ciclo de varrimento após a polimerização e os subsequentes torna-se menos acentuada com o aumento do número de ciclos utilizados na electropolimerização, ($\Delta i_{(1ciclo)}$=3,7x10^{-7} A; $\Delta i_{(100ciclos)}$=2x10^{-6} A). Com o aumento do número de ciclos, a quantidade de polímero depositado na superfície do eléctrodo aumenta, e consequentemente a

densidade de corrente eléctrica. A observação de que o efeito do primeiro ciclo torna-se menos importante para filmes espessos (obtidos com maior número de ciclos de polimerização), sugere que este efeito é dependente da espessura do filme. Depois de acondicionado o filme, e após algum tempo de repouso, se se efectuar uma nova série de varrimentos de potencial, o primeiro ciclo continua a apresentar uma densidade de corrente anódica superior à dos varrimentos seguintes; no entanto, esta diferença é muito menor do que a observada para o primeiro ciclo depois da polimerização.

No caso dos filmes preparados na presença de catiões metálicos poderá ocorrer o mesmo tipo de fenómenos, mas a diferença entre o primeiro ciclo e os restantes, também é atribuída à saída do metal da matriz do filme. Quando se obtêm os voltamogramas cíclicos dos filmes preparados na presença de catiões metálicos em 0,10 moldm^{-3} TEAP/CH_3CN, figura IV-3, verifica-se que o voltamograma cíclico tende para a forma do voltamograma cíclico do filme preparado na ausência dos metais. Este comportamento sugere que o varrimento anódico destes filmes provoca a saída do catião metálico dos filmes.

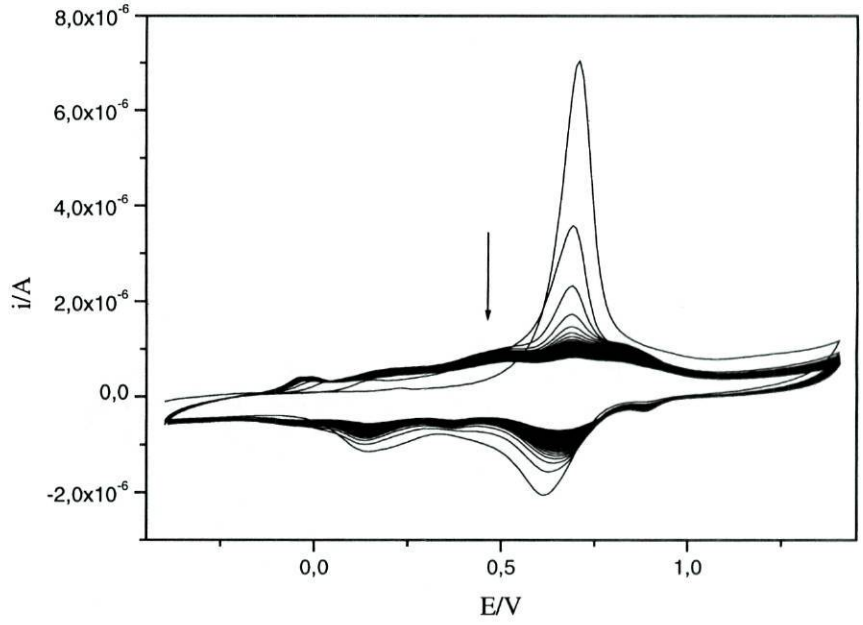


Figura IV-3 - Voltamogramas cíclicos do eléctrodos modificados em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}: (a) poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}. Filmes preparados com 10 ciclos de varrimento de potencial.

4.1.2 POLI[Cu(3-MeOsalpd)] PREPARADO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DOS CATIÕES Ba^{2+} E Mg^{2+}

Nos voltamogramas da figura IV-4(a), referentes ao polímero poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado com um ciclo de varrimento de potencial, observam-se três ondas anódicas, $E_{pa(I)}$=0,17 V, $E_{pa(II)}$=0,57 V e $E_{pa(III)}$=0,76 V, e três ondas catódicas $E_{pc(I)}$=0,34 V, $E_{pc(II)}$=0,74 V e $E_{pc(III)}$=1,07 V.

O filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de bário(II) apresenta também, três ondas anódicas a $E_{pa(I)}$=0,17 V, $E_{pa(II)}$=0,62 V e $E_{pa(III)}$=0,89 V, mas apenas uma única onda catódica a $E_{pc(I)}$=0,75 V bastante larga. O filme preparado na presença de magnésio(II) com um ciclo de varrimento de potencial, figura IV-4(c), apresenta três ondas anódicas, $E_{pa(I)}$=0,20 V, $E_{pa(II)}$=0,59 V e $E_{pa(III)}$=0,85 V, e duas ondas catódicas, $E_{pc(I)}$=0,38 V e $E_{pc(II)}$=0,77 V.

Também nestes filmes, a presença dos catiões metálicos, altera os voltamogramas cíclicos, verificando-se que os filmes preparados na presença dos catiões metálicos apresentam as ondas anódicas a potenciais mais positivos relativamente ao filme preparado na ausência dos metais. Tal efeito é devido ao aumento da carga positiva no polímero, o que faz com que a oxidação se dê a potenciais mais positivos, tal como acontecia nos filmes de níquel.

Também como nos filmes de níquel, a diferença entre o primeiro ciclo após a polimerização e os ciclos subsequentes de varrimento de potencial, no caso do filme preparado na ausência dos metais, foi atribuída à oxidação de algumas moléculas de monómero residual e a oligómeros não polimerizados e presos na matriz do polímero[26]. Também nestes filmes se fez um varrimento de potencial exaustivo, durante 150 ciclos e não se verificaram alterações nos voltamogramas, além da alteração já mencionada do 1º ciclo de varrimento para com os ciclos subsequentes.

Para os filmes preparados na presença dos metais, verificou-se que após dez ciclos de varrimento de potencial em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, os filmes apresentavam a forma dos voltamograma dos filmes preparados na ausência de metais, o que sugere que o catião metálico durante cada ciclo de oxidação do filme vai saindo da pseudo-coroa para o electrólito de suporte, figura IV-5.

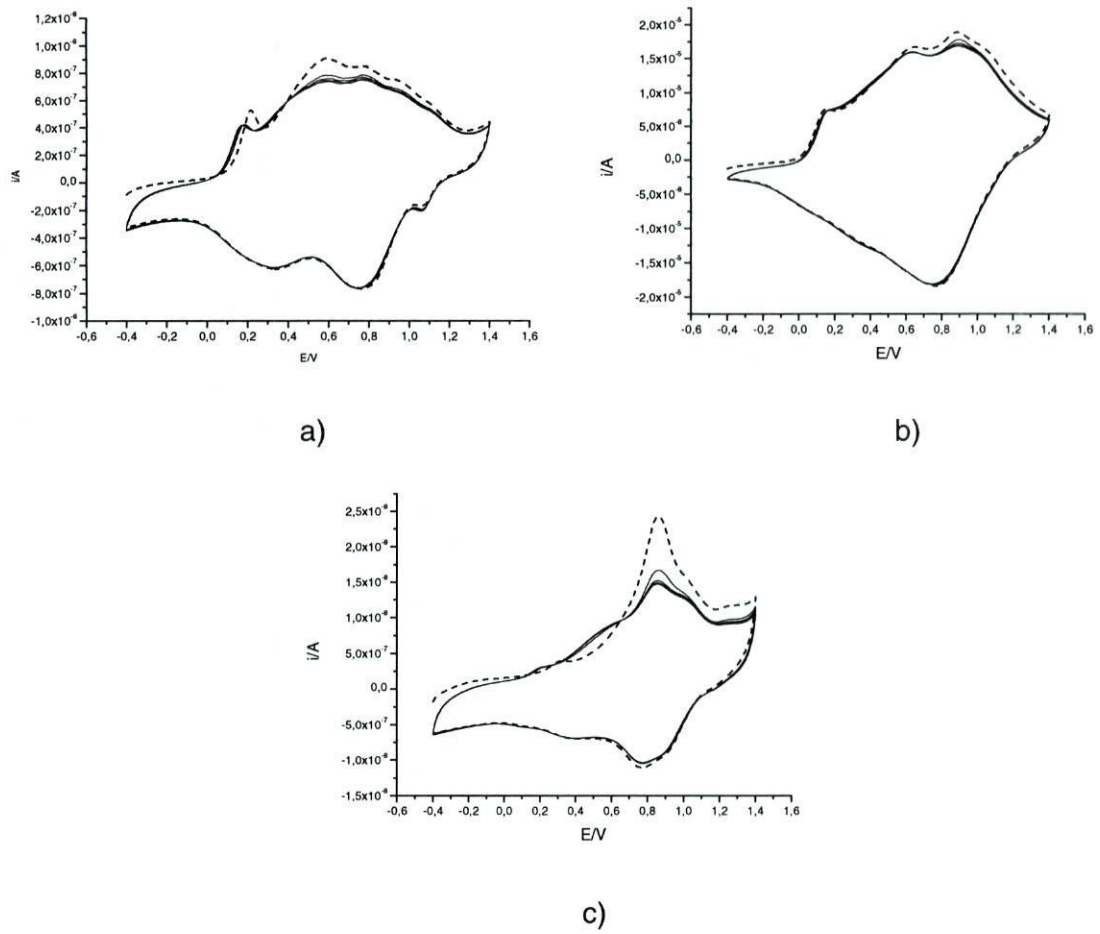


Figura IV-4 – Voltamogramas cíclicos de eléctrodos modificados, em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, a 0,10 V s^{-1}, obtidos com um ciclo de varrimento de potencial: (a) poli[Cu(3-MeOsalpd)], (b) [Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}, (c) poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+}. Linha tracejada 1º ciclo de varrimento.

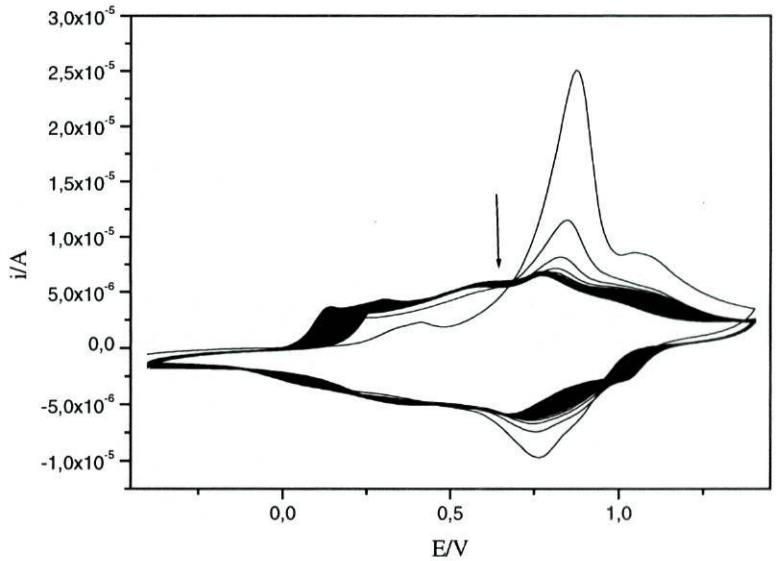


Figura IV-5 - Voltamogramas cíclicos do eléctrodos modificados em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}: (a) poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}. Filmes preparados com 10 ciclos de varrimento de potencial.

Na figura IV-6 apresentam-se os voltamogramas cíclicos de eléctrodos modificados em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN para filmes finos, preparados com cinco ciclos de varrimento de potencial, e para filmes espessos, preparados com cem ciclos de varrimento de potencial.

Com o aumento de espessura do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)], as ondas anódicas tendem a coalescer numa única onda larga, o que se verifica a partir do voltamograma do filme preparado com 50 ciclos de varrimento, onde $E_{pa(II)}$=0,60 V e $E_{pc(II)}$=0,70 V. Para o filme preparado com 100 ciclos de varrimento de potencial a onda anódica $E_{pa(II)}$ ocorre a 0,87 V e a onda catódica desloca-se para $E_{pc(II)}$=0,06 V.

No voltamograma do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado com 5 ciclos de varrimento de potencial, na presença de bário(II), verifica-se que a onda anódica, $E_{pa(I)}$, desloca-se para 0,10 V, $E_{pa(II)}$ para 0,86 V e $E_{pa(III)}$ para 1,10 V. Para filmes mais espessos e a partir de filmes preparados com 50 ciclos de varrimento de potencial, as ondas anódicas, $E_{pa(I)}$ e $E_{pa(II)}$, tendem a coalescer numa única onda mais larga a 0,67 V, e $E_{pa(III)}$ desloca-se para 0,92 V. Para o filme mais espesso, preparado com 100 ciclos de varrimento de potencial, o voltamograma torna-se bastante simples com duas ondas anódicas a $E_{pa(I)}$=0,60 V e $E_{pa(II)}$=0,88 V, e uma única onda catódica, $E_{pc(I)}$=0,74 V.

Nos filmes poli[Cu(3-MeOsalpd)], preparados na presença de magnésio(II), com 5 ciclos de varrimento de potencial, as ondas anódicas e catódicas presentes no filme preparado com 1 ciclo de varrimento de potencial, mantêm os mesmos valores de potencial, mas aumentando as suas intensidades de corrente. Para filmes espessos, preparados a partir de 50 ciclos de varrimento de potencial, apenas se observam duas ondas anódicas, $E_{pa(II)}$=0,62 V, $E_{pa(III)}$=0,82 V, e uma onda catódica, E_{pc}=0,72 V, situação que se mantém para filmes preparados com 100 ciclos de varrimento de potencial.

Os filmes de cobre preparados na presença dos catiões metálicos apresentam respostas electroquímicas diferentes relativamente aos filmes preparados na ausência dos catiões metálicos, embora essas diferenças sejam mais acentuadas nos filmes de níquel.

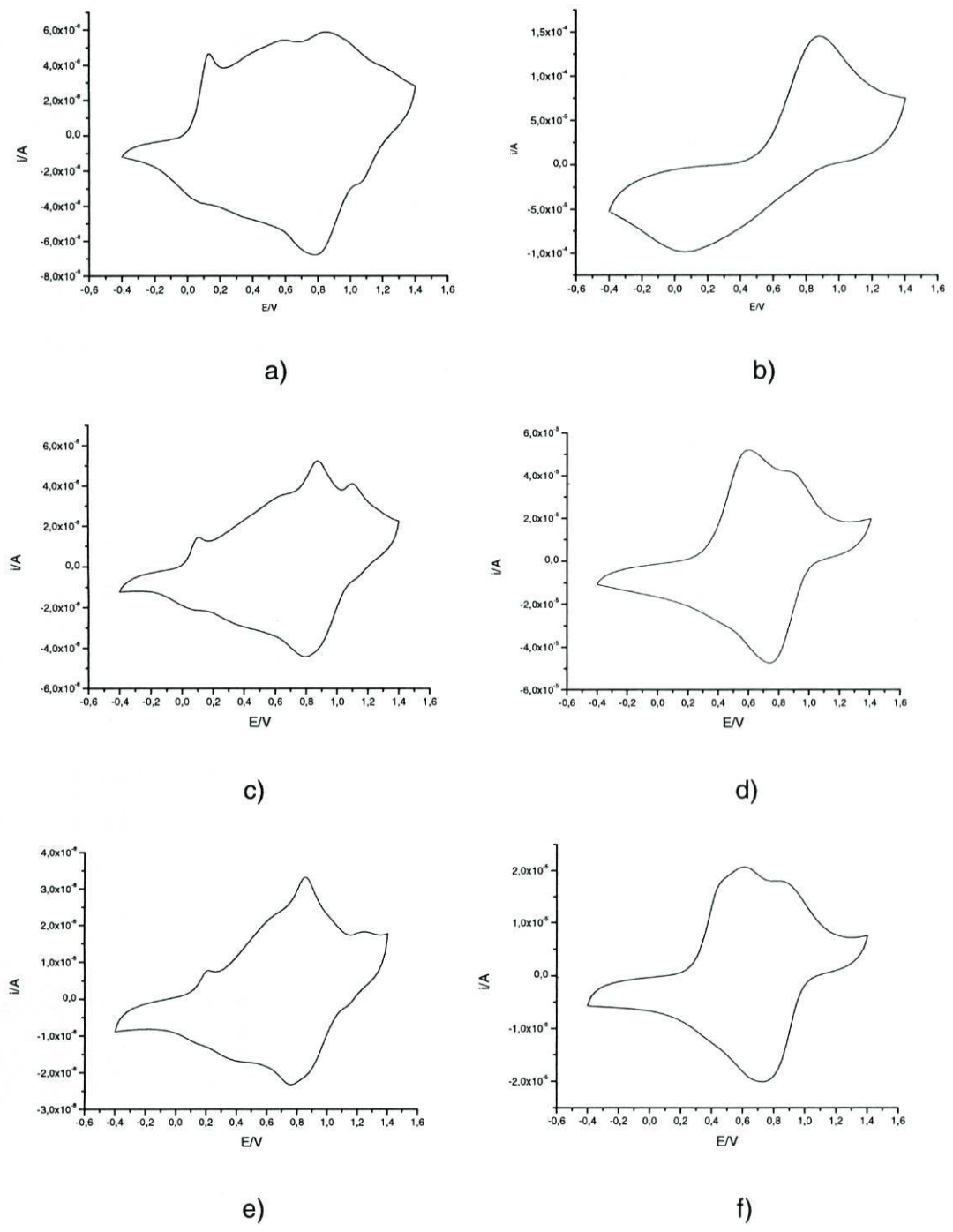


Figura IV-6 - Voltamogramas cíclicos do eléctrodos modificados em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}: (a) e (b) poli[Cu(3-MeOsalpd)], (c) e (d) poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+}, (e) e (f) poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+}. Filmes preparados com: (a),(c) e (e) 5 ciclos ; (b),(d) e (f) 100 ciclos. 5º ciclo de varrimento.

4.2 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE OXIDAÇÃO DOS POLÍMEROS

Na determinação do grau de oxidação dos polímeros consideram-se filmes preparados com um ciclo de varrimento de potencial, e posterior caracterização por voltametria cíclica. Os voltamogramas correspondentes à polimerização e à caracterização dos filmes foram apresentados no terceiro e quarto capítulo.

Para o cálculo do grau de oxidação do polímero, *n*, considera-se a situação em que a carga associada à degradação do filme é pequena. Nesta situação são considerados três processos electroquímicos possíveis, contribuintes para a carga total envolvida[22] : polimerização, processo redox baseado no ligando e processo redox baseado no metal. A polimerização, por ligação fenil-fenil em posição *para*, estará associada à remoção de dois electrões (e dois protões) por unidade monomérica, a extensão de oxidação do anel fenílico envolverá 2y electrões, por unidade monomérica, e a extensão de Ni(II/III) e Cu(II/III) no varrimento redox contribuirá com z electrões por núcleo metálico, onde z poderá ser igual a um ou zero.

O cálculo do grau de oxidação do polímero baseia-se na razão entre a carga envolvida durante o processo anódico da polimerização e a carga envolvida no varrimento anódico do filme, sendo determinada pela equação IV-1[22]:

$$\frac{\text{Qpol}}{\text{Qoxid}} = \frac{(2+2y+z)}{(2y+z)} \qquad \text{[IV-1]}$$

Na tabela IV-1 apresentam-se os valores das cargas consumidas durante o varrimento anódico da polimerização e do filme, os valores de y e z, obtidos com base na equação [IV-1], e respectivo desvio padrão, para os diversos polímeros preparados com um ciclo de varrimento.

A análise dos valores obtidos indica que para os filmes [Ni(3-MeOsalpd)] preparados na ausência e na presença de bário(II) e magnésio(II), a equação VI-1 tem significado físico apenas se z=0. Verifica-se que os valores obtidos para o grau de oxidação, *n*, são fraccionados, o que sugere que a oxidação se deve dar no ligando e não no centro metálico. O transporte electrónico está associado ao sistema π do ligando, funcionando o metal como uma ponte entre os dois fragmentos do aldeído, contrariamente ao que se observa para polímeros redox em que o transporte electrónico é efectuado por saltos de electrões entre os centros metálicos que são activos[22].

Tabela IV-1 – Resultados obtidos para o grau de oxidação dos filmes

Complexo	Q_{pol}/Q_{oxid}	Z*	Y	n =2y
[Ni(3-MeOsalpd)]	5,40±0,31	0	0,19±0,01	0,38±0,02
[Ni(3-MeOsalpd)] /0,001 mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$	10,32±0,52	0	0,11±0,01	0,22±0,02
[Ni(3-MeOsalpd)] /0,001 mol dm^{-3} de $Mg(ClO_4)_2$	5,30±0,25	0	0,23±0,01	0,47±0,02
[Cu(3-MeOsalpd)]	10,80±0,48	0	0,10±0,01	0,21±0,02
[Cu(3-MeOsalpd)] /0,001 mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$	3,08±0,12	0	0,48±0,01	0,95±0.02
[Cu(3-MeOsalpd)] /0,001 mol dm^{-3} de $Mg(ClO_4)_2$	4,03±0,10	0	0,33±0,01	0,66±0,02

* Para que a equação IV-1 tenha significado físico é necessário que z=0.

Não se observou qualquer relação entre os valores de *n* dos filmes preparados, o que aparentemente sugere que a presença dos catiões Mg^{2+} e Ba^{2+} não altera significativamente o grau de oxidação dos filmes, bem como o processo de transporte electrónico.

4.3 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE COBERTURA ELECTROACTIVA

Para a determinação do grau de cobertura electroactiva, *capítulo I, secção 1.2.3*, equação [I-5], foram consideradas as experiências com filmes com diferentes espessuras, que correspondem a filmes preparados com ciclos de varrimento de potencial variáveis entre um e cem. Na tabela IV-2 encontram-se os valores numéricos obtidos na determinação do grau de cobertura electroactiva, e na figura IV-7 representa-se a relação entre o grau de cobertura electroactiva, e o número de ciclos de varrimento de potencial, utilizados na preparação dos filmes poli[Ni(3-MeOsalpd)], poli[Ni(3-MeOsalpd)] na presença de 0,0010 mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$ e poli[Ni(3-MeOsalpd)] na presença de 0,0010 mol dm^{-3} de $Mg(ClO_4)_2$.

O aumento do número de ciclos de varrimento de potencial utilizados na preparação do filme corresponde a um aumento da quantidade de filme depositado na superfície do eléctrodo e equivale a um aumento do número de centros electroactivos.

Como se pode constatar pelos gráficos representados na figura IV-7 e IV-8, para todos os complexos existe um aumento quase linear do grau de cobertura electroactiva com o aumento de espessura do filme até ao ciclo de varrimento de potencial cem. Quando se comparam os valores de Γ para os filmes de níquel e cobre na ausência de metais, preparados com o mesmo número de ciclos de varrimento de potencial, constata-se que os complexos de cobre apresentam valores de Γ muito mais elevados que os de níquel, cerca

de 100 vezes mais, o poderá indicar que estes filmes são mais espessos que os níquel e consequentemente que a eficácia da polimerização é superior. Por outro lado, verifica-se também, que para os filmes preparados na presença dos catiões metálicos, Ba^{2+} e Mg^{2+}, ambos os tipos de filmes apresentam valores de Γ mais baixos. No caso dos filmes de cobre preparados na presença do catião metálico magnésio(II), o valor de Γ é cerca de 100 vezes menos que a do mesmo filme preparado na ausência do catião metálico.

Tabela IV-2 – Resultados do grau de cobertura electroactiva em função da espessura dos filmes de [Ni(3-MeOsalpd)], [Ni(3-MeOsalpd)] na presença de Ba^{2+} e [Ni(3-MeOsalpd)] na presença de Mg^{2+}

Nº de ciclos	[Ni(3-MeOsalpd)] $10^8\,\Gamma$/mol cm^{-2}	[Ni(3-MeOsalpd)] com Ba^{2+} $10^8\,\Gamma$/mol cm^{-2}	[Ni(3-MeOsalpd)] com Mg^{2+} $10^8\,\Gamma$/mol cm^{-2}
1	0,10	0,01	0,01
5	1,45	0,17	0,12
10	2,8	0,48	0,15
50	9,7	0,81	0,46
100	12,4	1,41	0,71

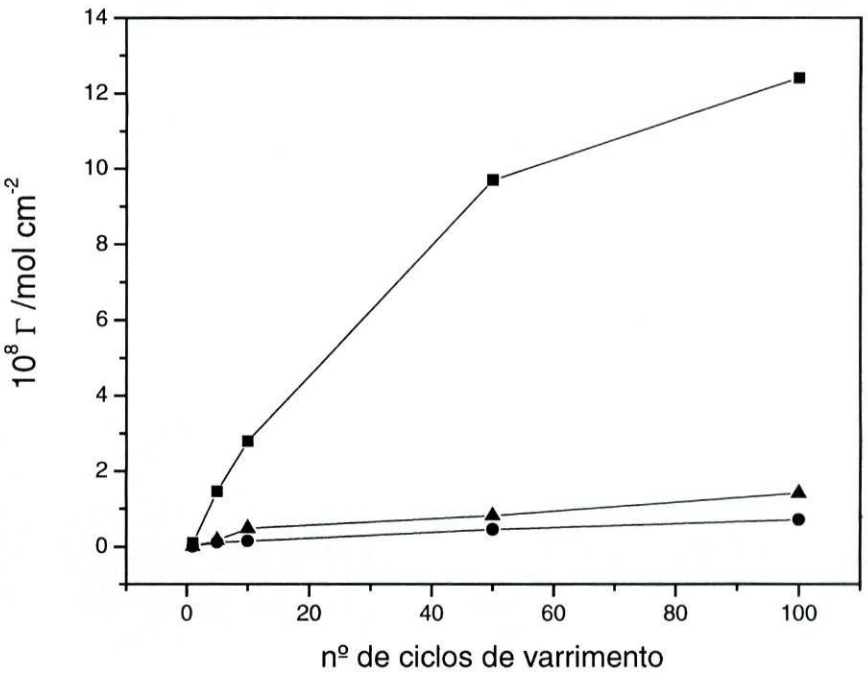


Figura IV-7 – Representação gráfica do grau de cobertura electroactiva, em função do número de ciclos de potencial utilizados na preparação do filme: ■ poli[Ni(3-MeOsalpd)], ▲ poli[Ni(3-MeOsalpd)] na presença de Bário(II), ● poli[Ni(3-MeOsalpd)] na presença de magnésio(II) .

Tabela IV-3 – Resultados do grau de cobertura electroactiva em função da espessura dos filmes de poli[Cu(3-MeOsalpd)], poli[Cu(3-MeOsalpd)] na presença de Ba^{2+} e de Mg^{2+}

Nº de ciclos	[Cu(3-MeOsalpd)] $10^8\,\Gamma$/mol cm^{-2}	[Cu(3-MeOsalpd)] com Ba^{2+} $10^8\,\Gamma$/mol cm^{-2}	[Cu(3-MeOsalpd)] com Mg^{2+} $10^8\,\Gamma$/mol cm^{-2}
1	0,83	1,95	0,156
5	66,80	6,71	0,397
10	127,00	13,0	4,73
50	777	72,1	9,10
100	1111	72,7	25,5

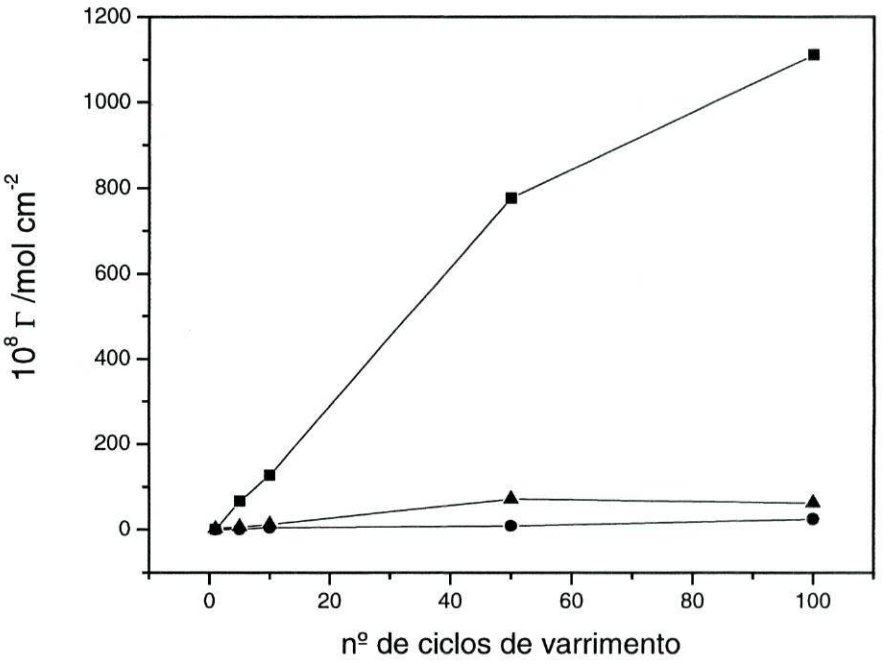


Figura IV-8 – Representação gráfica do grau de cobertura electroactiva, em função do número de ciclos de potencial utilizados na preparação do filme: ■ poli[Cu(3-MeOsalpd)], ▲ poli[Cu(3-MeOsalpd)] na presença de Bário(II), ● poli[Cu(3-MeOsalpd)] na presença de magnésio(II) .

Analisando os valores do grau de cobertura electroactiva dos filmes de níquel e de cobre, verifica-se ainda um aspecto que merece realce: a variação do grau de cobertura de filmes finos (preparado com 1 ciclo de varrimento) para filmes espessos (preparados com 100 ciclos de varrimento) é nos filmes de níquel cerca de 100 vezes superior, enquanto que nos filmes de cobre esta diferença é de aproximadamente 1000 vezes superior, figura IV-9 e IV-10.

Duas hipóteses se colocam para estas diferenças: (i) os filmes de níquel têm uma menor eficiência de polimerização e consequentemente têm uma menor espessura que os filmes de cobre, com uma diminuição dos locais quimicamente activos, e/ou (ii) os filmes têm aproximadamente a mesma espessura, e consequentemente os mesmos número de sítios

quimicamente activos, pelo que se pode concluir que no caso do filme de níquel grande parte dos locais não estão activos.

Os catiões metálicos presentes na polimerização dos filmes, provocam um aumento da carga positiva do polímero e a redistribuição da densidade electrónica provocando a diminuição do número de centros electroactivos ou a diminuição da eficiência de polimerização, o que poderá explicar o baixo grau de cobertura electroactiva.

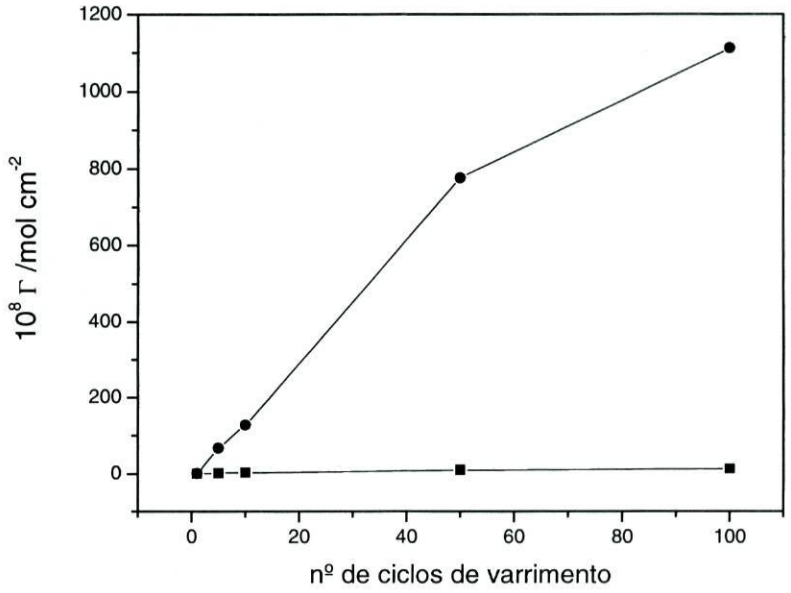


Figura IV-9 – Representação gráfica do grau de cobertura electroactiva em função do número de ciclos de potencial utilizados na preparação do filme: ■ poli[Ni(3-MeOsalpd)], • poli[Cu(3-MeOsalpd)].

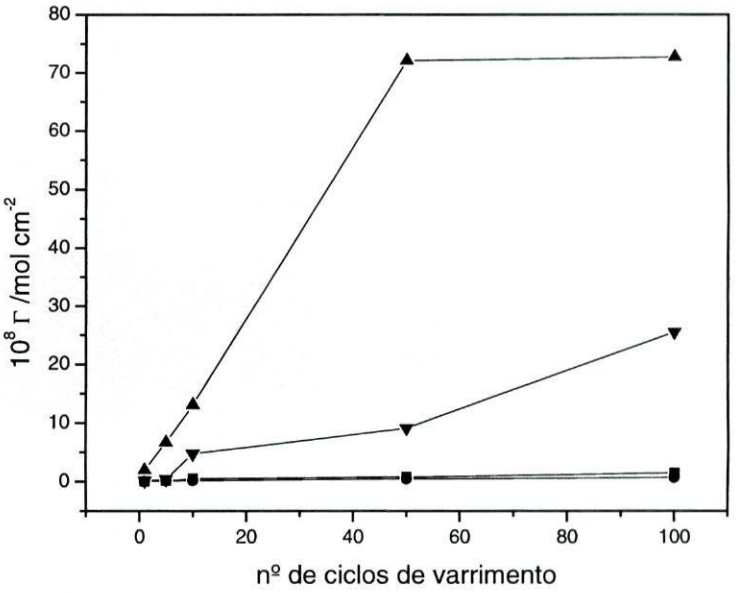


Figura IV-10 – Representação gráfica do grau de cobertura electroactiva em função do número de ciclos de potencial utilizados na preparação dos filmes: ▲ poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+} ; ▼ poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+}; ■ poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Ba^{2+} • poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na presença de Mg^{2+} .

4.4 ESTUDO DA DINÂMICA DA TRANSFERÊNCIA ELECTRÓNICA

Um eléctrodo quimicamente modificado com um filme constituído por multicamadas poliméricas, pode apresentar um processo de transferência de carga com comportamento típico de monocamada, ou de difusão (semelhante ao que se observa em solução), dependendo da sua espessura e da escala de tempo associada à técnica electroquímica usada para o seu estudo.

À medida que se aumenta a espessura do filme polimérico e a velocidade de varrimento de potencial, pode observar-se uma transição de um comportamento típico de uma monocamada, controlado cineticamente e onde a intensidade de corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varrimento de potencial, para um comportamento típico de difusão semi-infinita onde a intensidade de corrente de pico depende de $v^{1/2}$ [22]. Assim a relação log i *vs* log v permite determinar o passo limitante associado ao transporte de carga.

Nesta secção estudaram-se os processos de transferência de carga dos filmes poli[Ni(3-MeOsalpd)], poli[Ni(3-MeOsalpd)] na ausência e presença dos catiões Ba^{2+} e Mg^{2+}, por voltametria cíclica usando diferentes velocidades de varrimento de potencial, para filmes com diferentes espessuras, preparados com um ciclo de varrimento de potencial até cem ciclos de potencial.

4.4.1 POLI[Ni(3-MeOsalpd)] PREPARADO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DOS CATIÕES DE Ba^{2+} E Mg^{2+}

Na figura IV-11 apresentam-se os voltamogramas cíclicos, obtidos com velocidades de varrimento entre 0,01 até 0,20 V s^{-1}, para os filmes de poli[Ni(3-MeOsalpd)], preparados na ausência e na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} com 5 e 100 ciclos de varrimento de potencial.

Para os filmes poli[Ni(3-MeOsalpd)], preparados com 1, 5, 10, 20, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial, o que corresponde a uma variação do grau de cobertura electroactiva entre $0{,}10 \times 10^{-8}$ e $12{,}4 \times 10^{-8}$ mol cm^{-2}, e para as velocidades de varrimento anteriormente descritas, verifica-se que com o aumento da velocidade de varrimento a intensidade de corrente aumenta, e os potenciais de pico mantêm-se aproximadamente constantes, o que sugere que os processos electroquímicos apresentam reversibilidade e que um comportamento típico de monocamada.

Em relação aos filmes preparados na presença de bário(II) e magnésio(II), com 1, 5, 10, 20, 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial, observa-se um comportamento globalmente idêntico ao descrito para o poli[Ni(3-MeOsalpd)]; as características observadas nas respostas voltamétricas destes filmes indicam um comportamento típico de monocamada, em que o processo de transferência de carga é controlado cineticamente,

figura IV-11(c) a (f). Para os filmes mais espessos, os pequenos afastamentos registados, entre os potenciais de pico são atribuídos à resistência do filme.

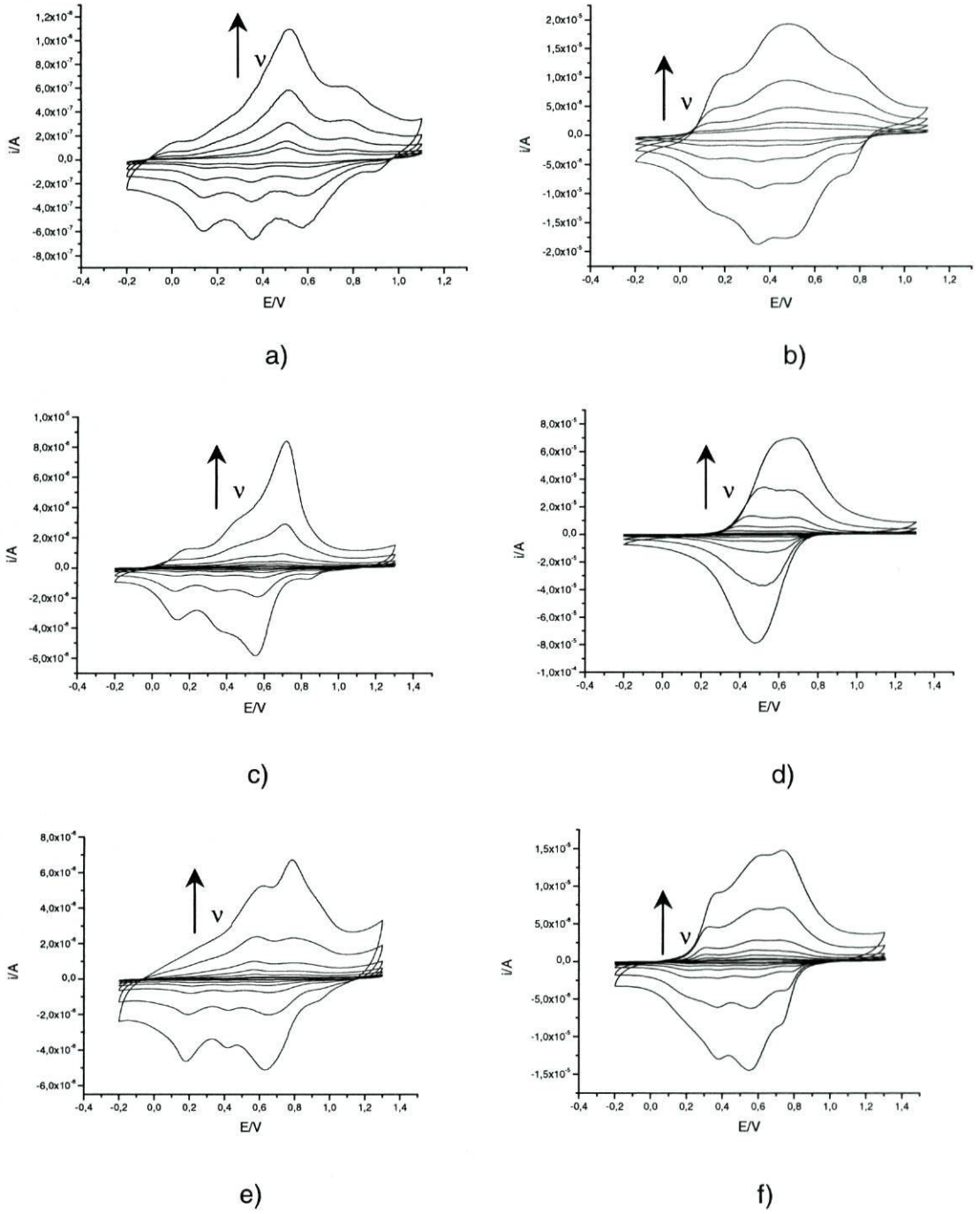


Figura IV-11 – voltamogramas cíclicos dos eléctrodos modificados com:
a) e b) poli[Ni(3-MeOsalpd)] – a) 5 ciclos ($1{,}45\times10^{-8}$ mol cm^{-2}) – b) 100 ciclos ($12{,}4\times10^{-8}$ mol cm^{-2})
c) e d) poli[Ni(3-MeOsalpd)] /Ba^{2+}– c) 5 ciclos ($0{,}17\times10^{-8}$ mol cm^{-2}) – d) 100 ciclos ($1{,}41\times10^{-8}$ mol cm^{-2})
e) e f) poli[Ni(3-MeOsalpd)] /Mg^{2+}– e) 5 ciclos ($0{,}12\times10^{-8}$ mol cm^{-2}) – f) 100 ciclos ($0{,}71\times10^{-8}$ mol cm^{-2})
Velocidades de varrimento: 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00 V s^{-1}.

A representação gráfica de log *i vs* log ν confirma o tipo de controlo no processo de transferência de carga, atendendo a equação [I-2], *capítulo I, secção 1.2.2.1;* quando o declive da recta é 0,5 o controlo é por difusão, enquanto que quando o declive da recta é de 1 o controlo é do tipo cinético[50].

O elevado número de processos electroquímicos apresentados por este filmes, fez com que apenas fossem representados graficamente, e a título de exemplo do estudo efectuado, os picos anódicos de maior intensidade para o filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na ausência de catiões metálicos com 5 ciclos e 100 ciclos de varrimento de potencial, figura IV-12, apesar de todos os picos terem sido estudados e os seus resultados apresentados sob a forma de tabela, (tabela IV-4).

Relativamente ao filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na ausência dos catiões metálicos, e para os filmes finos, é observada uma relação linear entre log *i vs* log ν, que se traduz num declive de aproximadamente 1,00 para ambos os processos anódicos e catódicos, o que permite concluir que o tipo de controlo no processo de transferência é do tipo cinético[50]. A análise dos resultados para filmes mais espessos, indica que o controlo do processo de transferência de carga não é determinada pela espessura do filme, pois observa-se, geralmente, que o transporte de carga é controlado cineticamente, embora alguns picos catódicos possam apresentar um controlo de transferência de carga misto, cinético/difusão.

Os filmes preparados na presença de Ba^{2+} ($0{,}10\times10^{-8} < \Gamma < 1{,}41\times10^{-8}$ mol cm^{-2}) e na presença de Mg^{2+} ($0{,}10\times10^{-8} < \Gamma < 0{,}71\times10^{-8}$ mol cm^{-2}) apresentam um regime de controlo do processo de transferência de carga que também não é determinado pela espessura do filme, sendo o transporte de carga sempre controlado cineticamente.

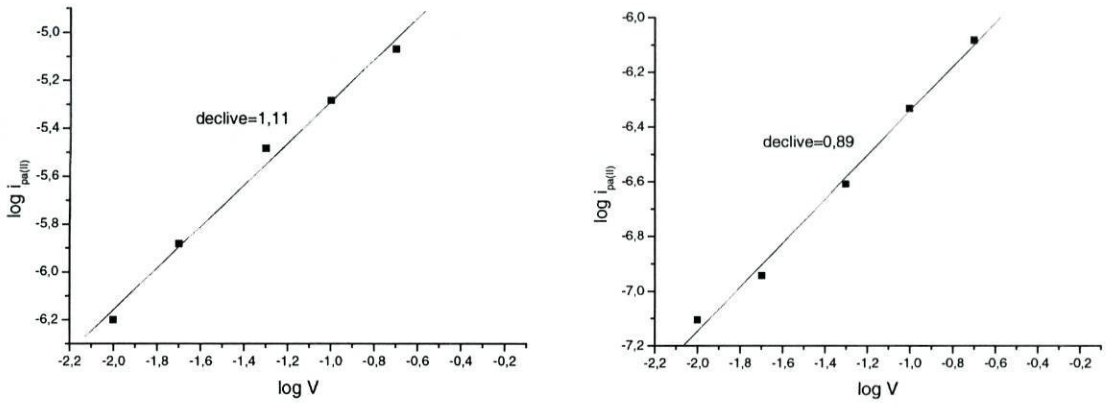


Figura IV-12 - Representação gráfica do log *i vs* log ν do filme poli [Ni(3-MeOsalpd)] com: a) $E_{pa(II)}$ de 5 ciclos de varrimento, b) $E_{pa(II)}$ de 100 ciclos de varrimento.

Tabela IV-4 – Parâmetros associados à recta log *i vs* log ν (declive) e passo de controlo do processo de transferência de carga.

Filme	Nº de ciclos	Declive anódico	Declive catódico	Passo de controlo de transferência de carga
poli[Ni(3-MeOsalpd)]	1, 5, 10	1,93 ⇒ 1,15	0,92 ⇒ 1,12	Cinético
	50, 100	0,89 ⇒1,11	0,84 ⇒ 0,88	Cinético/Misto
poli[Ni(3-MeOsalpd)]/Ba^{2+}	1, 5, 10	0,91 ⇒ 1,07	0,99 ⇒ 1,10	Cinético
	50, 100	0,96 ⇒ 1,06	0,98 ⇒ 1,09	Cinético
poli[Ni(3-MeOsalpd)]/Mg^{2+}	1, 5, 10	0,90 ⇒ 1,02	0,93 ⇒ 0,99	Cinético
	50, 100	0,98 ⇒1,08	0,95 ⇒ 1,07	Cinético

a) O parâmetro *R* associado à recta variou entre 0,9989 e 0,9999.

4.4.2 POLI[Cu(3-MeOsalpd)] PREPARADO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DOS CATIÕES DE Ba^{2+} E Mg^{2+}

Na figura IV-13 apresentam-se os voltamogramas cíclicos, (velocidades de varrimento entre 0,01 até 0,20 V s^{-1}), para os filmes de poli[Cu(3-MeOsalpd)], preparados na ausência e na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} com 5 e 100 ciclos de varrimento de potencial.

Para os filmes poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparados na ausência de catiões metálicos, com um grau de cobertura electroactiva, Γ, inferior a $127x10^{-8}$ mol cm^{-2}, (filme preparado com 10 ciclos de varrimento de potencial), e para as velocidades de varrimento, entre 0,010 e 1,0 V s^{-1}, os voltamogramas exibem ondas simétricas em relação aos potenciais de pico, figura IV-13(a), o que corresponde a valores de potencial para os picos anódicos e catódicos aproximadamente iguais. Observa-se uma relação linear entre log *i vs* log ν, o que se traduz num declive aproximadamente 1,0 para ambos os processos anódicos e catódicos, figura IV-14(a), sendo os processos controlados cineticamente. Para os filmes espessos, preparados a partir de 50 ciclos de varrimento, Γ >777 mol cm^{-2}, o perfil do voltamograma cíclico aproxima-se dos voltamogramas obtidos para a oxidação/redução de espécies em solução, em que existe um diferença significativa entre os potenciais de pico anódico e catódico, ΔE, figuraIV-13(b). Na representação gráfica de log *i vs* log ν, verifica-se uma diminuição do declive da recta, aproximando-se de 0,5. Ambos os efeitos indicam uma mudança no passo de controlo, de típico monocamada, para um regime em que o transporte de carga que é controlado por difusão (a densidade de corrente é proporcional a $\nu^{1/2}$ e $\Delta E \geq 0{,}0059/n$ V). A grande diferença entre os potenciais de pico, neste filme, pode também dever-se a problemas de resistência do filme.

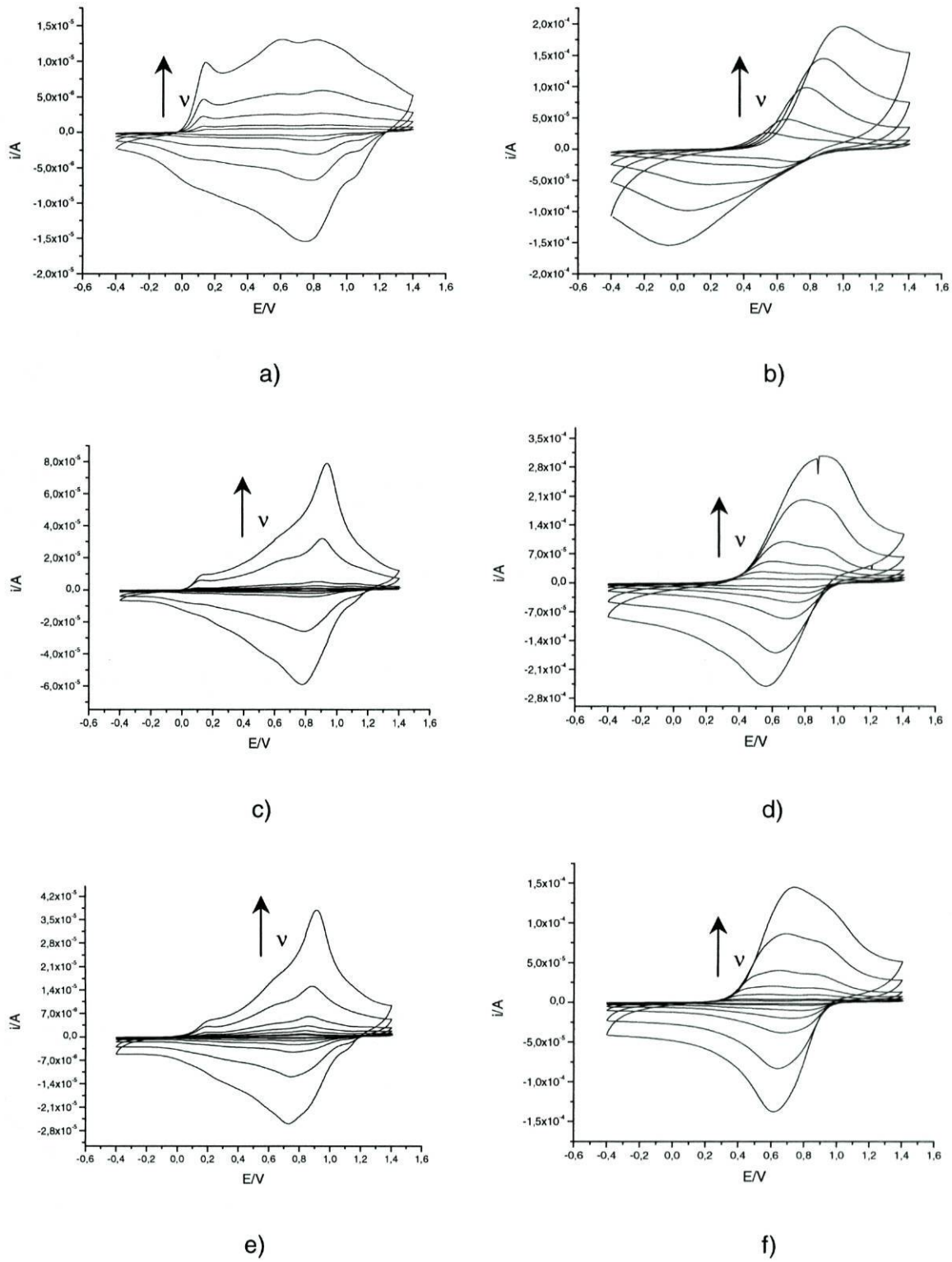


Figura IV-13 – voltamogramas cíclicos dos eléctrodos modificados com:
a) e b) poli[Cu(3-MeOsalpd)] – a) 5 ciclos (66,80x10^{-8} mol cm^{-2}) – b) 100 ciclos (1111x10^{-8} mol cm^{-2})
c) e d) poli[Cu(3-MeOsalpd)] /Ba^{2+}– c) 5 ciclos (6,71x10^{-8} mol cm^{-2}) – d) 100 ciclos (62,7x10^{-8} mol cm^{-2})
e) e f) poli[Cu(3-MeOsalpd)] /Mg^{2+}– e) 5 ciclos (0,39x10^{-8} mol cm^{-2}) – f) 100 ciclos (25,5x10^{-8} mol cm^{-2})
Velocidades de varrimento: 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00 V s^{-1}.

Nos filmes preparados na presença de Ba^{2+} ($\Gamma < 13{,}0x10^{-8}$ mol cm^{-2}) e na presença de Mg^{2+} ($\Gamma < 4{,}73x10^{-8}$ mol cm^{-2}), utilizando até 10 ciclos de varrimento de potencial, observou-se que os potenciais de pico mantêm-se aproximadamente constantes ao longo da variação de velocidade de varrimento, e o declive da recta aproxima-se de 1,0 o que sugere que os processos electroquímicos são reversíveis e controlados cineticamente.

Para filmes preparados a partir de 50 ciclos de varrimento ($\Gamma > 72{,}1x10^{-8}$ mol cm^{-2} para filmes preparados na presença de Ba^{2+} e $\Gamma > 9{,}10x10^{-8}$ mol cm^{-2} para filmes preparados na presença de Mg^{2+}), os potenciais de pico variam com a variação de velocidade de varrimento, e na representação gráfica de log *i vs* log ν, o declive da recta, aproxima-se de 0,5, confirmando que o transporte de carga é controlado por difusão.

A relação linear entre log *i vs* log ν para os picos anódicos de maior intensidade para o filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na ausência dos metais com 5 ciclos e 100 ciclos de varrimento de potencial é apresentada a título de exemplo na figura IV-14, apesar de todos os picos terem sido estudados; os resultados apresentam-se na tabela IV-5.

Tabela IV-5 – Parâmetros associados à recta log *i vs* log ν (declive) e passo de controlo do processo de transferência de carga.

Filme	Nº de ciclos	Declive anódico	Declive catódico	Passo de controlo de transferência de carga
poli[Cu(3-MeOsalpd)]	1, 5, 10	0,98 ⇒ 1,07	0,88 ⇒ 1,07	Cinético
	50, 100	0,62 ⇒ 0,65	0,67 ⇒ 0,68	Difusão
poli[Cu(3-MeOsalpd)]/Ba^{2+}	1, 5, 10	0,91 ⇒ 1,06	0,97 ⇒ 1,04	Cinético
	50, 100	0,68 ⇒ 0,70	0,67 ⇒ 0,71	Difusão
poli[Cu(3-MeOsalpd)]/Mg^{2+}	1, 5, 10	0,94 ⇒ 1,00	0,91 ⇒ 0,99	Cinético
	50, 100	0,70 ⇒ 0,73	0,68 ⇒ 0,71	Difusão

a) O parâmetro *R* associado à recta variou entre 0,9988 e 0,9999.

A tabela IV-5 mostra que os processos anódicos e catódicos, para os filmes preparados com 1, 5 e 10 ciclos de varrimentos de potencial, apresentam um controlo cinético, declive da recta ≈1,00, variando entre 0,88 e 1,07. Para filmes mais espessos, correspondentes ao filme preparado com 50 e 100 ciclos de varrimento de potencial, já se observa um controlo por difusão, declive da recta ≈ 0,50, variando entre 0,62 e 0,73.

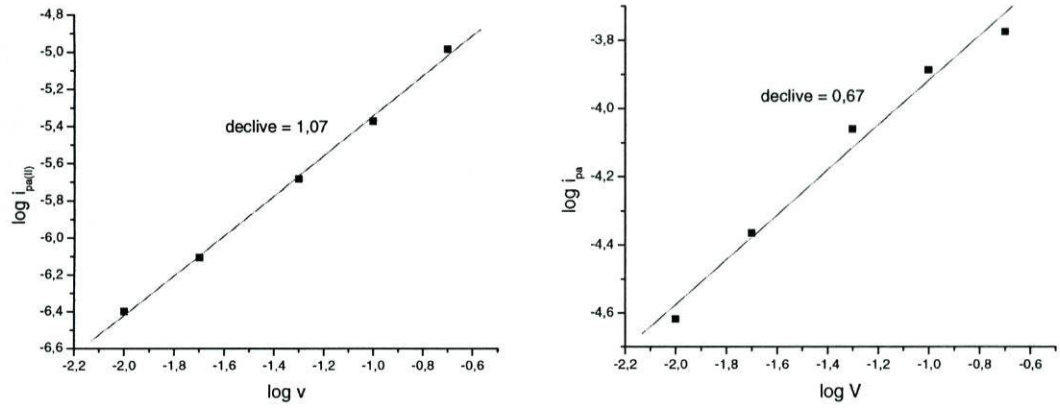


Figura IV-14 - Representação gráfica do log *i vs* log v do filme poli [Cu(3-MeOsalpd)] com: a) $E_{pa(II)}$ de 5 ciclos de varrimento, b) $E_{pa(II)}$ de 100 ciclos de varrimento.

A transição entre dois regimes foi observada também para outros eléctrodos modificados[16,17], e é determinada pela grandeza relativa da velocidade de varrimento e da cinética do processo de transporte de carga através do filme.

Em condições de difusão semi-infinita, a intensidade de corrente eléctrica de pico para uma reacção de eléctrodo reversível é dada pela equação de Randles-Sevcik, *cap.* I, *secção 1.2.2.1*, equação[I-2] a qual pode ser usada para estimar o coeficiente de difusão, D_{vc}. Para os filmes poli[Cu(3-MeOsalpd)] e para as condições em que é observado o comportamento electroquímico controlado por difusão, o produto $D_{vc}^{1/2}C$ foi determinado a partir das representações i_{pa} e i_{pc} *vs* $v^{1/2}$ tendo-se encontrado os valores representados na tabela IV-6.

Tabela IV-6 – Valores de $D_{vc}^{1/2}C$ obtidos para os processos anódicos e catódicos dos filmes poli[Cu(3-MeOsalpd)], poli[Cu(3-MeOsalpd)]/Ba^{2+} e poli[Cu(3-MeOsalpd)]/Mg^{2+} pela equação de Randles Sevcik

Filme	Nº de ciclos	$10^8 D_{vc}^{1/2}C_{anódico}$ mol cm^{-2} $s^{-1/2}$	$10^8 D_{vc}^{1/2}C_{catódico}$ mol cm^{-2} $s^{-1/2}$
poli[Cu(3-MeOsalpd)]	50	10,0 a 40,8	8,7 a 32,2
	100	29,6 a 50,0	27,3 a 39,1
poli[Cu(3-MeOsalpd)]/Ba^{2+}	50	4,5 a 19,2	3,8 a 18,6
	100	9,8 a 23,6	9,1 a 22,1
poli[Cu(3-MeOsalpd)]/Mg^{2+}	50	1,7 a 9,5	2,0 a 10,3
	100	2,1 a 11,2	3,1 a 14,3

Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados em outros eléctrodos modificados com complexos metálicos[15,16].

4.5 CONCLUSÕES

Os filmes preparados na ausência de catiões alcalino-terrosos apresentam electroactividade e estabilidade/durabilidade em CH_3CN.

No caso dos filmes preparados na presença de catiões metálicos de bário(II) e magnésio(II), verificou-se que após dez ciclos de varrimento de potencial em electrólito de suporte os filmes apresentavam a forma dos voltamogramas originais, preparados na ausência de metais, o que sugere que os catiões metálicos adsorvidos no filme a cada ciclo de oxidação/redução vão saindo da pseudo-coroa do filme para o electrólito de suporte.

O grau de oxidação do poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na ausência e na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} foi estimado em 0,38 , 0,22 e 0,47 electrões por monómero, respectivamente. Para o poli[Cu(3-MeOsalpd)] o grau de oxidação preparado na ausência e na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} foi estimado em 0,21 , 0,95 e 0,66 electrões por monómero, respectivamente. Verifica-se que os valores obtidos para o grau de oxidação, *n*, são fraccionados, o que sugere que a oxidação se deve dar no ligando e não no centro metálico. O transporte electrónico está, assim, associado ao sistema π do ligando, não havendo contribuição do metal.

Os filmes preparados na presença dos catiões metálicos apresentam as ondas anódicas a potenciais mais positivos relativamente ao filme preparado na ausência dos catiões metálicos, o que sugere que a presença dos catiões Ba^{2+} e Mg^{2+} coordenados na pseudo-coroa dificultam o processo de oxidação do filme.

O estudo do grau de cobertura electroactiva, dos polímeros, poli[Ni(3-MeOsalpd)], poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparados na ausência e presença de 0,0010 mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$ e $Mg(ClO_4)_2$, apresentam um comportamento em que se verifica um aumento quase linear do grau de cobertura electroactiva com o aumento de espessura do filme até ao ciclo de varrimento de potencial cem; os locais activos mantêm-se electroquimicamente activos à medida que a espessura do filme aumenta.

Da análise do grau de cobertura electroactiva dos filmes de níquel e de cobre, três aspectos merecem realce: (i) no filme de cobre o grau de cobertura é cerca de 100 vezes maior que nos filmes de níquel, (ii) a variação do grau de cobertura de filmes finos (preparado com 1 ciclos de varrimento) para filmes espessos (preparados com 100 ciclos de varrimento) é nos filmes de níquel cerca de 100 vezes maior, enquanto que nos filmes de cobre esta diferença é de aproximadamente 1000 vezes maior, (iii) os filmes preparados na presença de catiões metálicos, apresentam uma elevada diminuição do grau de cobertura electroactiva em relação ao filmes preparados na ausência dos catiões metálicos.

Relativamente aos filmes preparados na ausência dos catiões metálicos duas hipóteses se colocam para estas diferenças, (i) os filmes de níquel têm uma menor

eficiência de polimerização e consequentemente têm uma menor espessura que os filmes de cobre, com uma diminuição dos locais quimicamente activos, e/ou (ii) os filmes têm a mesma espessura, os mesmos número de sítios quimicamente activos, mas uma grande parte desses locais estão não activos.

No caso dos filmes preparados na presença de catiões metálicos, sugere-se que os catiões provocam o aumento da carga positiva do polímero e uma nova redistribuição da densidade electrónica, o que poderá provocar a diminuição do número de centros electroactivos ou a diminuição da eficiência de polimerização.

Os estudos realizados nos filmes poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na ausência e na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} permitiram verificar que o regime de controlo do processo de transferência de carga nestes filmes, não é determinado pela espessura do filme. É observada uma relação linear entre log *i* *vs* log ν, que se traduz num declive de aproximadamente 1,0 para os processos anódicos e catódicos, o que sugere que os processos electroquímicos apresentam um comportamento típico de monocamada.

Os estudos realizados nos filmes poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado na ausência e na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} mostram a existência de dois tipos de comportamento. Para filmes preparados com baixo número de ciclos de varrimento de potencial, filmes finos, os voltamogramas exibem ondas simétricas em relação aos potenciais de pico, e observa-se uma relação linear entre log *i* *vs* log ν, com um declive aproximadamente 1,0 para os processos anódicos e catódicos, o comportamento é típico de uma monocamada. Para filmes espessos, a partir de 50 ciclos de varrimento de potencial, o perfil do voltamograma cíclico aproxima-se dos voltamogramas obtidos para a oxidação/redução de espécies em solução, observando-se um deslocamento das ondas anódicas para valores de potencial mais positivos e das ondas catódicas para potenciais menos positivos, resultando num maior afastamento entre os potenciais de pico, ΔE; a representação gráfica de log *i* *vs* log ν, apresenta uma diminuição do declive da recta para valores aproximadamente de 0,5. Ambos os efeitos indicam uma mudança no passo de controlo típico de uma monocamada, para um regime em que o transporte de carga que é controlado por difusão (em que *i* depende $\nu^{1/2}$ e ΔE aumenta com o aumento de ν). Os coeficientes de difusão, $D_{vc}{}^{1/2}C$, encontrados para os filmes de cobre nas situações de difusão, são da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados em outros eléctrodos modificados com complexos metálicos[15,16].

CAPÍTULO V

RECONHECIMENTO ELECTROQUÍMICO DE CATIÕES METÁLICOS

5.1 RECONHECIMENTO DOS CATIÕES Ba^{2+} E Mg^{2+} POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os complexos de metais com bases de Schiff com átomos de oxigénio que formam uma pseudo-coroa, contêm metais de transição que são electroquimicamente activos e que estão próximos de um local de coordenação para catiões metálicos representativos; a conjugação destes dois efeitos possibilita o uso do processo de oxidação/redução do metal de transição para o reconhecimento electroquímico destes catiões metálicos.

Assim, neste capítulo apresenta-se o estudo do efeito da adição dos catiões alcalino-terrosos, bário(II) e magnésio(II), nos voltamogramas cíclicos dos filmes preparados a partir dos complexos [Ni(3-MeOsalpd)] e [Cu(3-MeOsalpd)].

5.1.1 POLI[Ni(3-MeOsalpd)]

Prepararam-se filmes de poli[Ni(3-MeOsalpd)] com diferentes espessuras utilizando 1, 5, 10, 20 e 50 ciclos de varrimento de potencial, a uma velocidade de varrimento de potencial de 0,10 Vs^{-1}. Posteriormente, para cada filme, foram adicionadas, sucessivamente, quantidades de 50μL, de uma solução $2,5x10^{-3}$ mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$ e $Mg(ClO_4)_2$, ao electrólito de suporte, 0,10 mol dm^{-3} de TEAP/CH_3CN, até se verificar que não havia alteração da intensidade de corrente do voltamograma cíclico.

Na figura V-1, apresentam-se os voltamogramas cíclicos do filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] após as adições sucessivas de 50μL das soluções de bário(II), figura V-1(a) e (b), e magnésio(II), figura V-1(c) e (d), no electrólito de suporte.

Da análise dos voltamogramas, verifica-se o desaparecimento das ondas do filme original e o aparecimento de uma onda anódica a E_{pa}=0,68 V e outra catódica a E_{pc}=0,56 V, após a adição de $Ba(ClO_4)_2$. No caso da adição de $Mg(ClO_4)_2$ verifica-se também o aparecimento de uma onda anódica, E_{pa}=0,68 V, e uma catódica a E_{pc}=0,53 V. A intensidade das ondas vai aumentando à medida que aumenta a quantidade de catião metálico até um valor máximo que depende da espessura do filme, figura V-3. Verifica-se uma diminuição do número de processos electroquímicos à medida que se adicionam os metais alcalino-terrosos e para filmes com diferentes espessuras, o potencial de pico da onda anódica mantém-se constante.

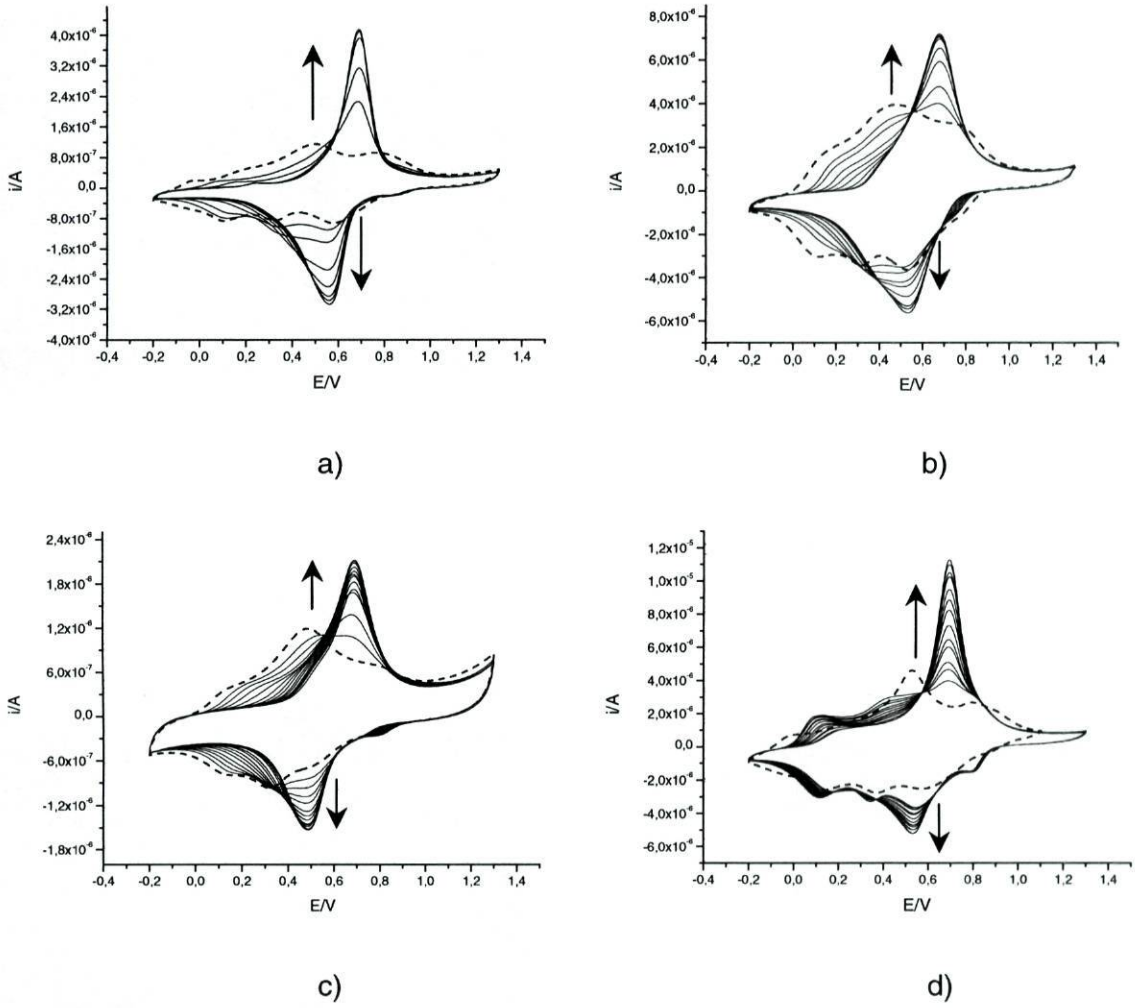


Figura V-1 - Voltamogramas cíclicos do filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] com adições sucessivas dos catiões metálicos em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} $TEAP/CH_3CN$, previamente preparados com os seguintes ciclos de varrimento de potencial **(a)** e **(c)** 5 ciclos; **(b)** e **(d)** 20 ciclos **(a) e (b)** adições de $Ba(ClO_4)_2$; **(c) e (d)** – adições de $Mg(ClO_4)_2$. A linha tracejado preto representa o eléctrodo modificado com poli[Ni(3-MeOsalpd)] sem a presença de catiões. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

Na figura V-2, apresentam-se os voltamogramas cíclicos do filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] previamente preparado com 10 ciclos de varrimento de potencial, após as adições sucessivas de $Ba(ClO_4)_2$, figura V-2(b), e de $Mg(ClO_4)_2$, figura V-2(c), assim como a intensidade do pico anódico *vs* concentração do catião adicionada ao filme poli[Ni(3-MeOsalpd)], onde I e I_0 são, respectivamente, as intensidades de corrente do pico anódico do filme na presença e na ausência do catião.

Observa-se que a intensidade de pico anódico vai aumentando até um máximo de intensidade, que para o filme preparado é de 3,6 x 10^{-6} A, para uma concentração de 0,20 mmol dm^{-3} em $Ba(ClO_4)_2$, e de 4,6 x 10^{-6} A, para uma concentração de 0,23 mmol dm^{-3}

em $Mg(ClO_4)_2$; a partir destas concentrações não se verifica aumento da intensidade do pico anódico.

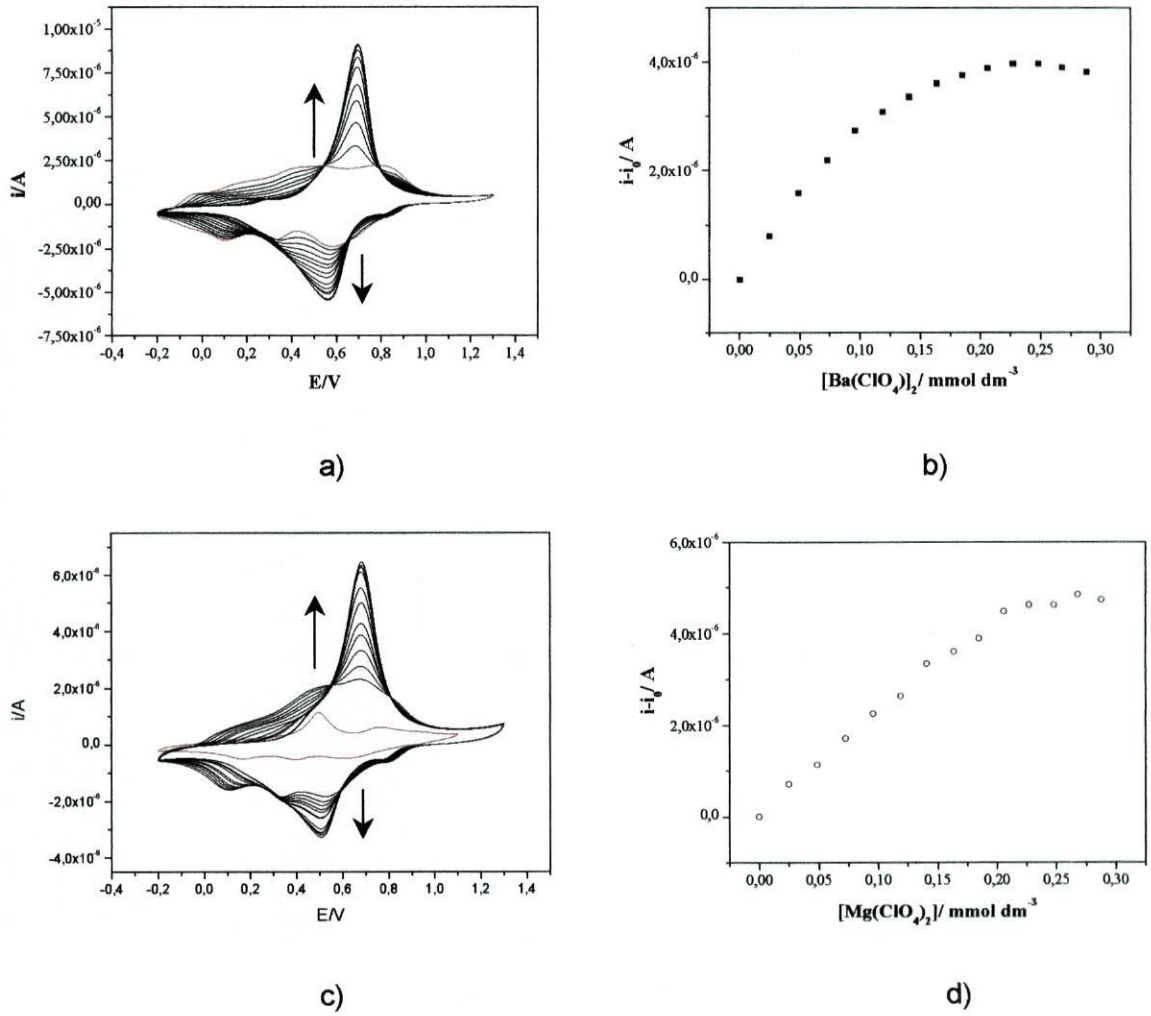
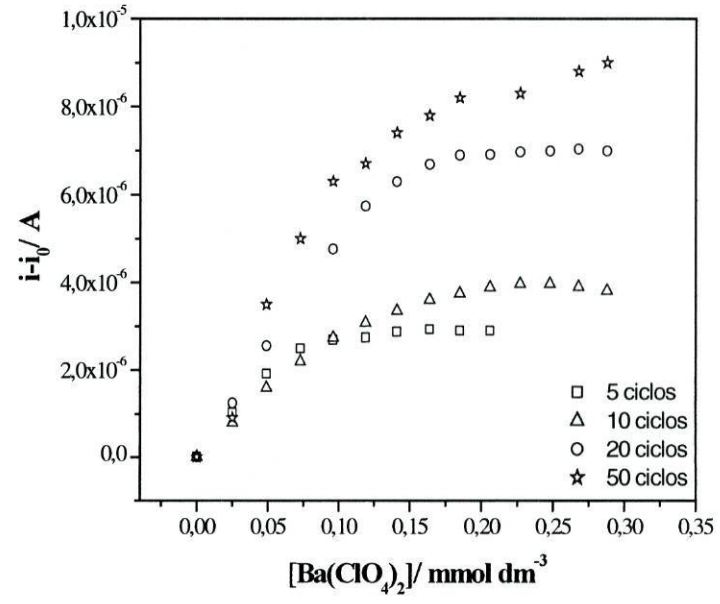
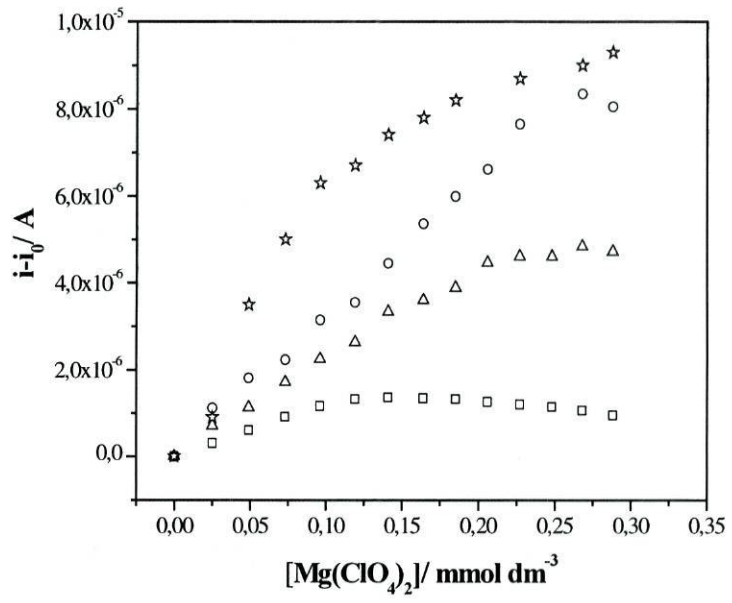


Figura V-2 - Voltamogramas cíclicos do filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] previamente preparado com 10 ciclos de varrimento de potencial (linha vermelha) e as adições sucessivas de **(a)** $Ba(ClO_4)_2$; **(c)** $Mg(ClO_4)_2$. Intensidade do pico anódico *vs* concentração de **(b)** $Ba(ClO_4)_2$, **(d)** $Mg(ClO_4)_2$. I e I_0 são, respectivamente, as intensidades de correntes do pico anódico a E_{pa}=0,68 V, na presença e ausência do catião metálico.

Na figura V-3 encontra-se representada a intensidade do pico anódico *vs* concentração de catião metálico adicionado para o filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] com diferentes espessuras - filme preparado com 5 ciclos de varrimento de potencial até 50 ciclos de varrimento de potencial. A análise da figura mostra que a quantidade de catião metálico adsorvido, traduzido pela intensidade de corrente de pico, aumenta com a concentração de catião metálico adicionado até um máximo que depende da espessura do filme.



a)



b)

Figura V-3 – Representação gráfica da intensidade do pico anódico *vs* concentração dos catiões metálicos, **(a)** Ba^{2+}, **(b)** Mg^{2+}, para o filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] com diferentes espessuras, 5, 10, 20 e 50 ciclos de varrimento de potencial, (o que corresponde a um grau de cobertura electroactiva de Γ=1,45x10^{-8} até 9,7x10^{-8} mol cm^{-2}).

Se se fizer a representação gráfica do máximo da intensidade de corrente, que corresponde ao máximo de catião metálico adsorvido para cada filme, em função do grau de cobertura electroactiva (espessura), figura V-4, verifica-se que existe uma relação quase linear entre estas duas grandezas. Estes resultados sugerem que cada filme apresenta um máximo de capacidade de adsorção que depende da sua espessura.

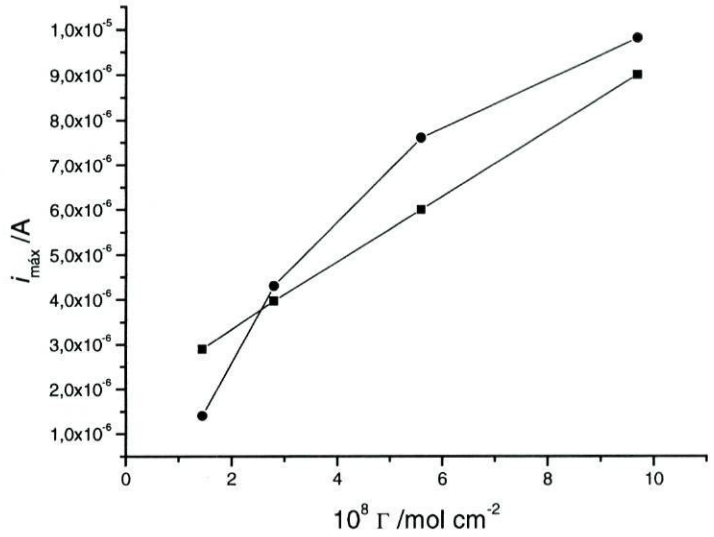


Figura V-4 – Representação gráfica da intensidade máxima do pico anódico *vs* grau de cobertura electroactiva do filme poli[Ni(3-MeOsalpd)], • adição de Ba^{2+}, ■ adição de Mg^{2+}. (o que corresponde a uma variação de grau de cobertura electroactiva de Γ=1,45x10^{-8} até 9,7x10^{-8} mol cm^{-2}).

A comparação entre os voltamogramas cíclicos do filme de níquel preparado na presença do catião bário(II), *capítulo III, secção 3.1.1*, figura V-5(a), e os voltamogramas cíclicos obtidos após a adição de 650μL de $Ba(ClO_4)_2$ ao filme de níquel preparado na ausência de catiões, figura V-5(b), evidencia a semelhança entre estes voltamogramas: as ondas anódicas e catódicas apresentam valores de potencial muito semelhantes, o que se deve à interacção do catião Ba^{2+} na pseudo-coroa do filme. No caso da adição de $Mg(ClO_4)_2$ verifica-se, também a mesma situação ou seja semelhanças entre os voltamogramas cíclicos obtidos após a adição de Mg^{2+}, figura V-5(c), e os voltamogramas cíclicos obtidos para o filme preparado na presença deste catião metálico, figura V-5(d).

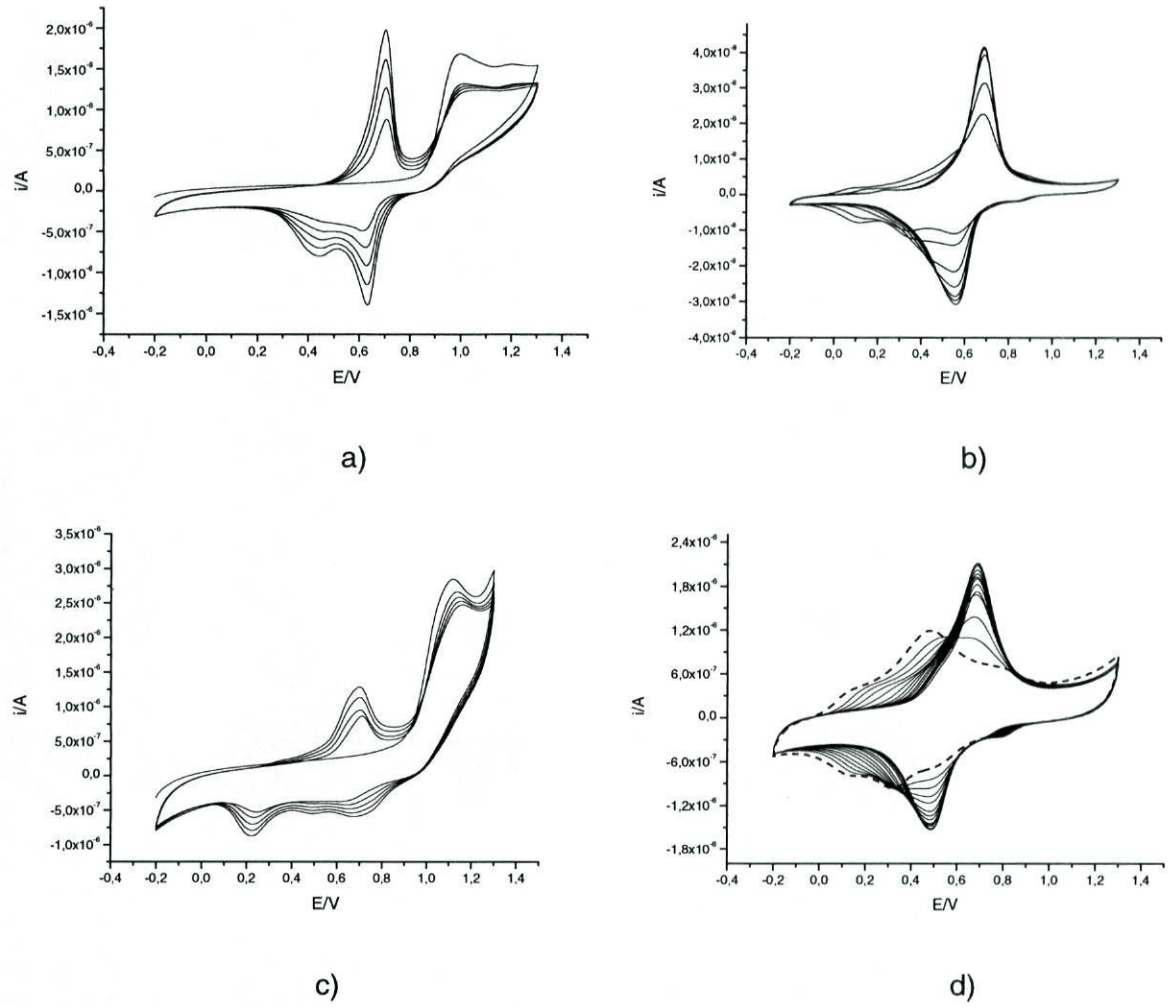


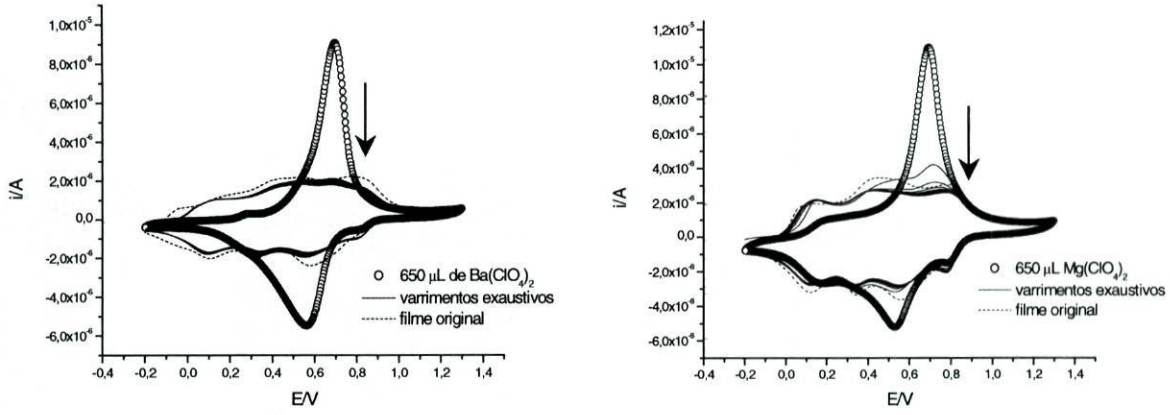
Figura V-5 –Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Ni(3-MeOsalpd)] em electrólito de suporte 0,10 moldm^{-3} TEAP/CH_3CN preparados com cinco ciclos de varrimento de potencial **(a)** polimerização na presença de 10^{-3} mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$,. **(b)** adições sucessivas até 650μL de Ba^{2+}, **(c)** polimerização na presença de 10^{-3} mol dm^{-3} de $Mg(ClO_4)_2$ **(d)** adição sucessivas até 650μL Mg^{2+}. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

5.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLI[Ni(3-MeOsalpd)] APÓS ADIÇÃO DOS CATIÕES METÁLICOS EM ELECTRÓLITO DE SUPORTE

Após o estudo da adição dos catiões metálicos, retirou-se o electrólito de suporte que continha os catiões metálicos, colocou-se nova quantidade de electrólito de suporte e obtiveram-se os voltamogramas cíclicos durante trinta ciclos de varrimentos de potencial.

Na figura V-6 apresentam-se os voltamogramas cíclicos do filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado com 20 ciclos de varrimento de potencial ao qual foram adicionados 650 μL de uma solução de 2,5x10^{-3} moldm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$ e de $Mg(ClO_4)_2$. Após cada varrimento de potencial, em electrólito de suporte, observa-se a diminuição das ondas anódicas devidas ao catião metálico adsorvido e o aparecimento das ondas típicas do filme original. Estes resultados sugerem que o filme vai libertando a cada ciclo de

oxidação/redução o catião metálico. Este comportamento foi também observado quando se obtinham os voltamogramas cíclicos dos filmes preparados na presença de catiões metálicos, *capítulo IV, secção 4.11.* A partir de um certo número de ciclos de varrimento de potencial (que depende do filme), verificou-se que o voltamograma cíclico do filme era semelhante ao voltamograma cíclico do filme preparado na ausência dos metais.



a) b)

Figura V-6 – Voltamograma cíclico do filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado com 20 ciclos de varrimento de potencial, com 650 µL de perclorato do metal, varrimentos exaustivos sem a presença de catião e o filme original **(a)** adição de $Ba(ClO_4)_2$, **(b)** adição de $Mg(ClO_4)_2$.

5.1.3 POLI[Cu(3-MeOsalpd)]

Prepararam-se filmes de poli[Cu(3-MeOsalpd)] com diferentes espessuras: 1, 5, 10, 20 e 50 ciclos de varrimento de potencial, a uma velocidade de varrimento de potencial de 0,10 Vs^{-1}. Posteriormente, para cada filme preparado, foram adicionadas, sucessivamente, quantidades de 50µL, de uma solução $2{,}5x10^{-3}$ mol dm^{-3} em $Ba(ClO_4)_2$ e em $Mg(ClO_4)_2$, ao electrólito de suporte, 0,10 mol dm^{-3} de TEAP/CH_3CN, até se verificar que não havia alteração da intensidade de corrente do voltamograma cíclico.

Na figura V-7, apresentam-se os voltamogramas cíclicos do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado com 5 e 20 ciclos de varrimento de potencial, e as adições sucessivas de 50µL de bário(II), figura V-6(a) e (b), e magnésio(II), figura V-6(c) e (d).

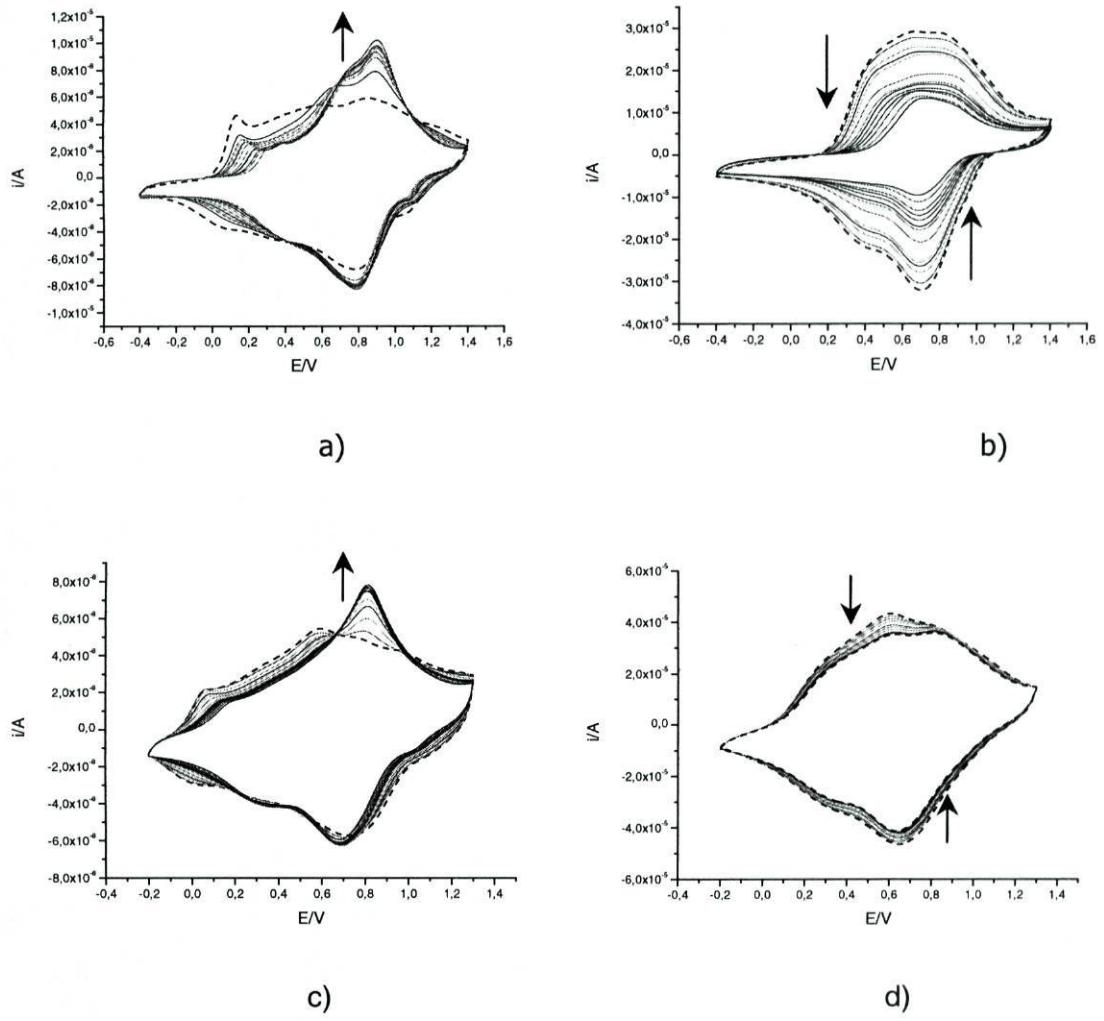


Figura V-7 - Voltamogramas cíclicos do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] após as adições sucessivas dos catiões metálicos em electrólito de suporte 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN, previamente preparados com os seguintes ciclos de varrimento de potencial **(a)** e **(c)** 5 ciclos; **(b)** e **(d)** 20 ciclos. **(a) e (b)-** adições de $Ba(ClO_4)_2$; **(c) e (d)** – adições de $Mg(ClO_4)_2$
A linha tracejado preto representa o eléctrodo modificado com poli[Cu(3-MeOsalpd)]. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

Da análise dos voltamogramas, observam-se duas situações diferentes: uma para o filme preparado com baixo número de ciclos de varrimento de potencial (5 ciclos) e outra para filmes preparados com maior número de ciclos de varrimento de potencial (20 ciclos). No primeiro caso, filmes de pequena espessura, verifica-se, o aparecimento de uma nova onda anódica a E_{pa}=0,90 V, para a adição de $Ba(ClO_4)_2$, e uma onda anódica a E_{pa}=0,80 V, para a adição de $Mg(ClO_4)_2$. Estas ondas vão aumentando de intensidade à medida que se adicionam os catiões metálicos, até um máximo que depende da espessura do filme. Para

os filmes com maior espessura, as ondas anódicas e catódicas diminuem drasticamente de intensidade de corrente relativamente ao filme original.

Nos filmes de poli[Cu(3-MeOsalpd)], tal como nos filmes de poli[Ni(3-MeOsalpd)], observa-se uma diminuição do número de processos electroquímicos, à medida que se adicionam os catiões metálicos.

Na figura V-8, apresentam-se os voltamogramas cíclicos do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] previamente preparado com 10 ciclos de varrimento de potencial e após as adições sucessivas de $Ba(ClO_4)_2$, figura V-8(a), e de $Mg(ClO_4)_2$, figura V-8(c). São também apresentadas as representações gráficas da intensidade do pico anódico *vs* concentração do catião metálico adicionada ao filme, onde I e I_0 são, respectivamente, as intensidades de correntes do pico anódico na presença e ausência do metal, figura V-8(b) e (d). Ao contrário dos filmes de níquel, no filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] observa-se que a intensidade de corrente dos picos diminui, com o aumento da concentração dos catiões no electrólito de suporte.

Na figura V-9 encontra-se representada a intensidade do pico anódico *vs* concentração de metal adicionado para filmes poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparados com diferentes espessuras, desde o filme preparado com 5 ciclos de varrimento de potencial até 50 ciclos de varrimento de potencial.

Da análise da figura V-9, verifica-se que apenas para os filmes preparados com baixo número de ciclos de varrimento (5 ciclos), existe um aumento da intensidade do pico anódico com o aumento da quantidade de catião metálico adicionada. O mesmo não acontece para filmes preparados com maior número de ciclos de varrimento (entre 10 e 50 ciclos), verificando-se neste caso uma diminuição da intensidade dos picos anódicos e catódicos relativamente ao filme original. Este resultado indica que nestes casos a adsorção dos metais pelo filme torna-o electroinactivo.

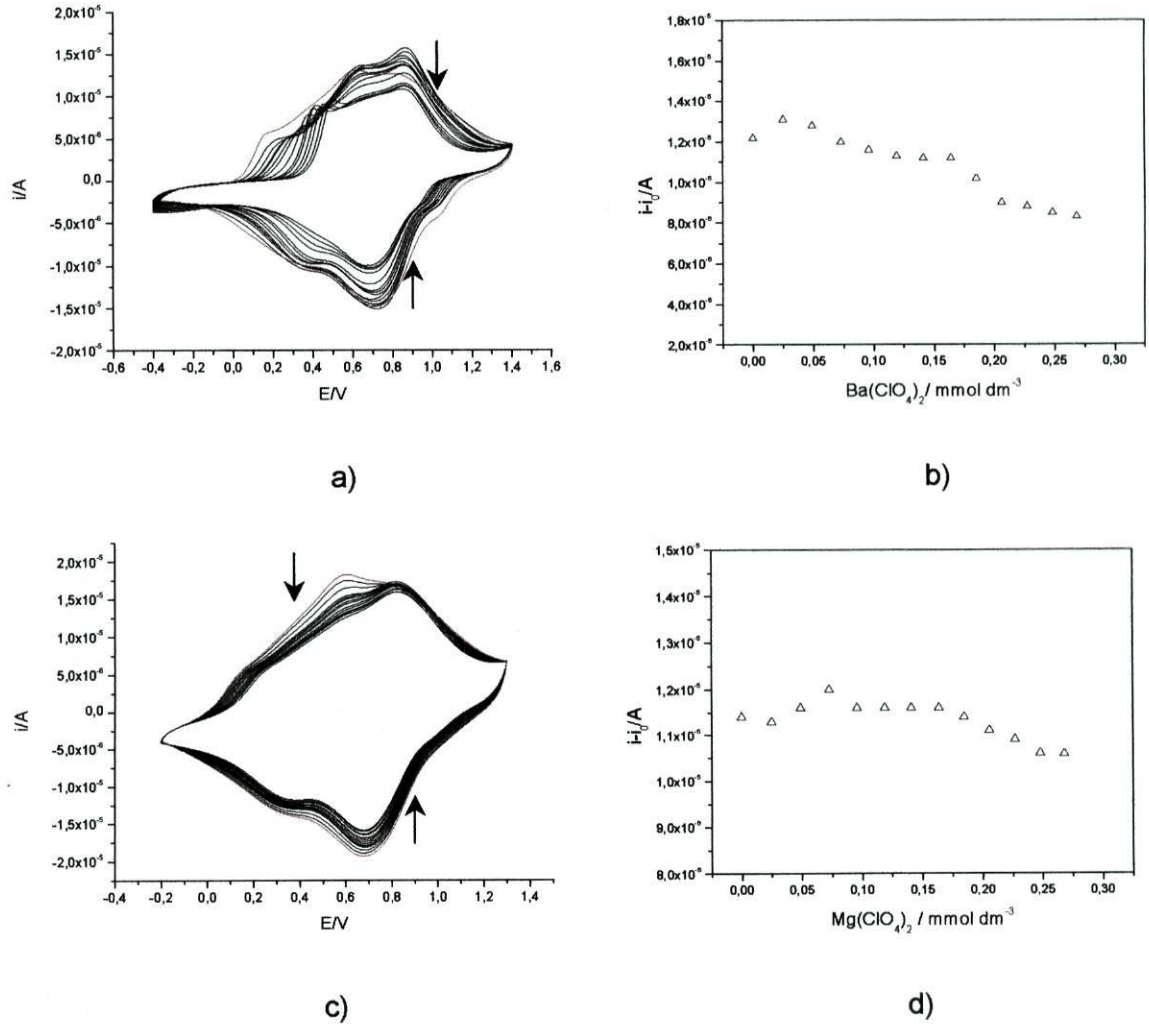


Figura V-8 - Voltamogramas cíclicos do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] previamente preparado com 10 ciclos de varrimento de potencial (linha vermelha) e as adições sucessivas de **(a)** $Ba(ClO_4)_2$; **(c)** $Mg(ClO_4)_2$. Intensidade do pico anódico *vs* concentração de **(b)** $Ba(ClO_4)_2$, **(d)** $Mg(ClO_4)_2$. I e I_0 são as intensidades de correntes dos picos anódicos a E_{pa}=0,90 V, para o Ba^{2+} e E_{pa}=0,80 V, para o Mg^{2+}.

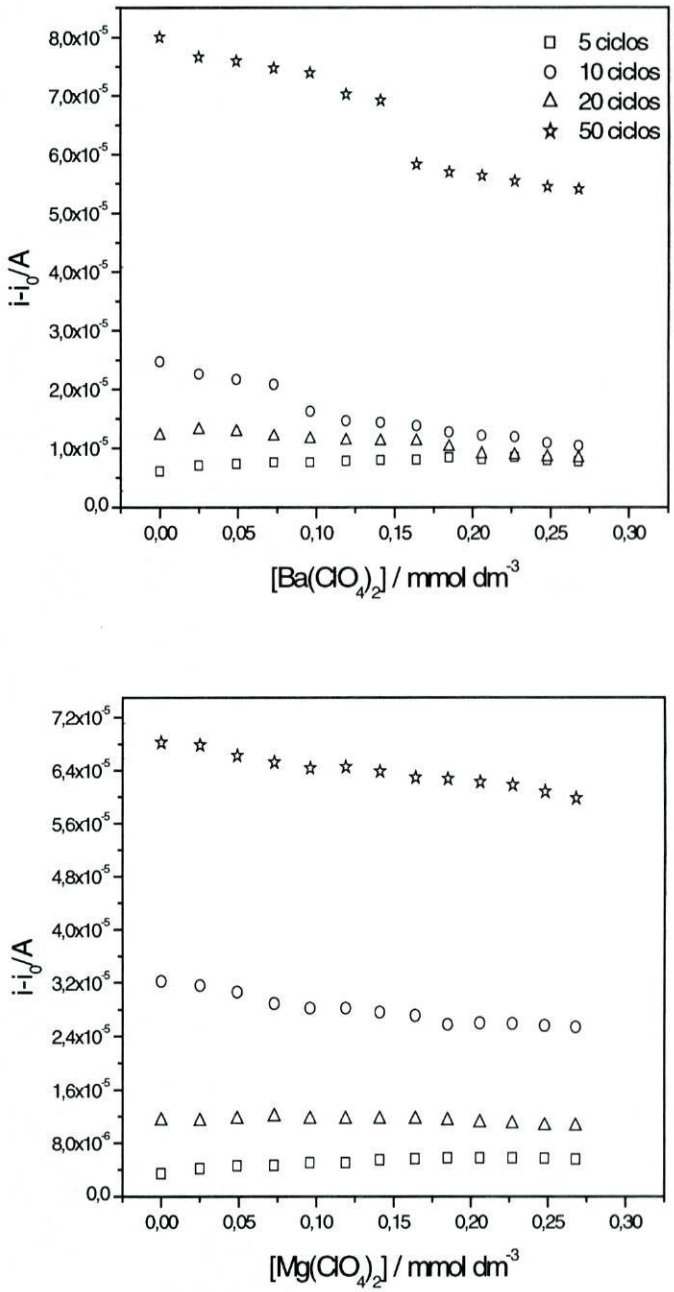


Figura V-9 – Representação gráfica da intensidade do pico anódico *vs* concentração dos catiões metálicos, **(a)** Ba^{2+}, **(b)** Mg^{2+}, para o filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] com diferentes espessuras, 5, 10, 20 e 50 ciclos de varrimento de potencial, (o que corresponde a um grau de cobertura electroactiva de Γ=66,8x10^{-8} até 777,0x10^{-8} mol cm^{-2}).

A representação gráfica da intensidade de corrente mínima do pico anódico que corresponde ao máximo de adsorção de catião metálico com o grau de cobertura

electroactiva, figura V-10, é praticamente linear, indicando igualmente que existe uma dependência entre a espessura do filme e o catião metálico adsorvido, tal como acontecia nos filmes de níquel.

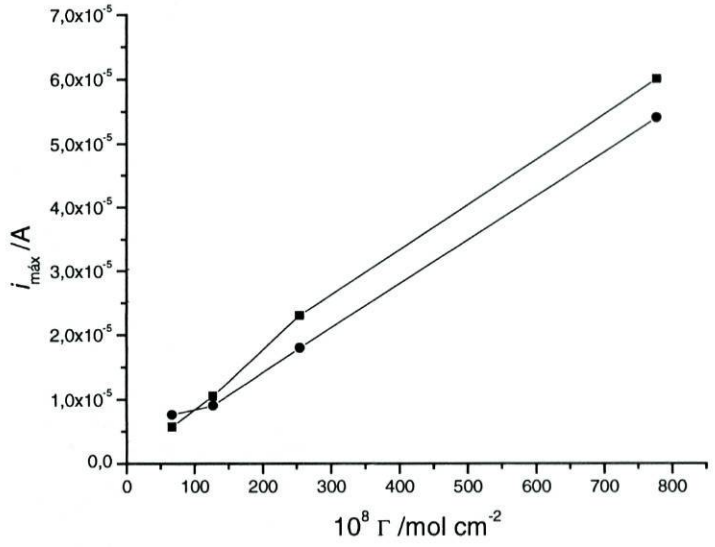


Figura V-10 – Representação gráfica da intensidade máxima do pico anódico *vs* grau de cobertura electroactiva do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)], • adição de Ba^{2+}, ■ adição de Mg^{2+}. (o que corresponde a uma variação de grau de cobertura electroactiva de Γ=66,8x10^{-8} até 777,0x10^{-8} mol cm^{-2}).

Fez-se igualmente a comparação entre os voltamogramas cíclicos do filme de cobre polimerizado na presença dos catiões metálicos, figura V-11(a) e (c), e os voltamogramas cíclicos após a adição de 650μL de catião metálico ao filme de cobre preparado na ausência dos catiões, figura V-11(b) e (c). Tal como se observou nos filmes de níquel, existe uma grande semelhança entre os voltamogramas obtidos: as ondas anódicas e catódicas ocorrem aos mesmos valores de potencial e a sua intensidade de corrente está relacionada com a quantidade de catião metálico complexado na pseudo-coroa do filme.

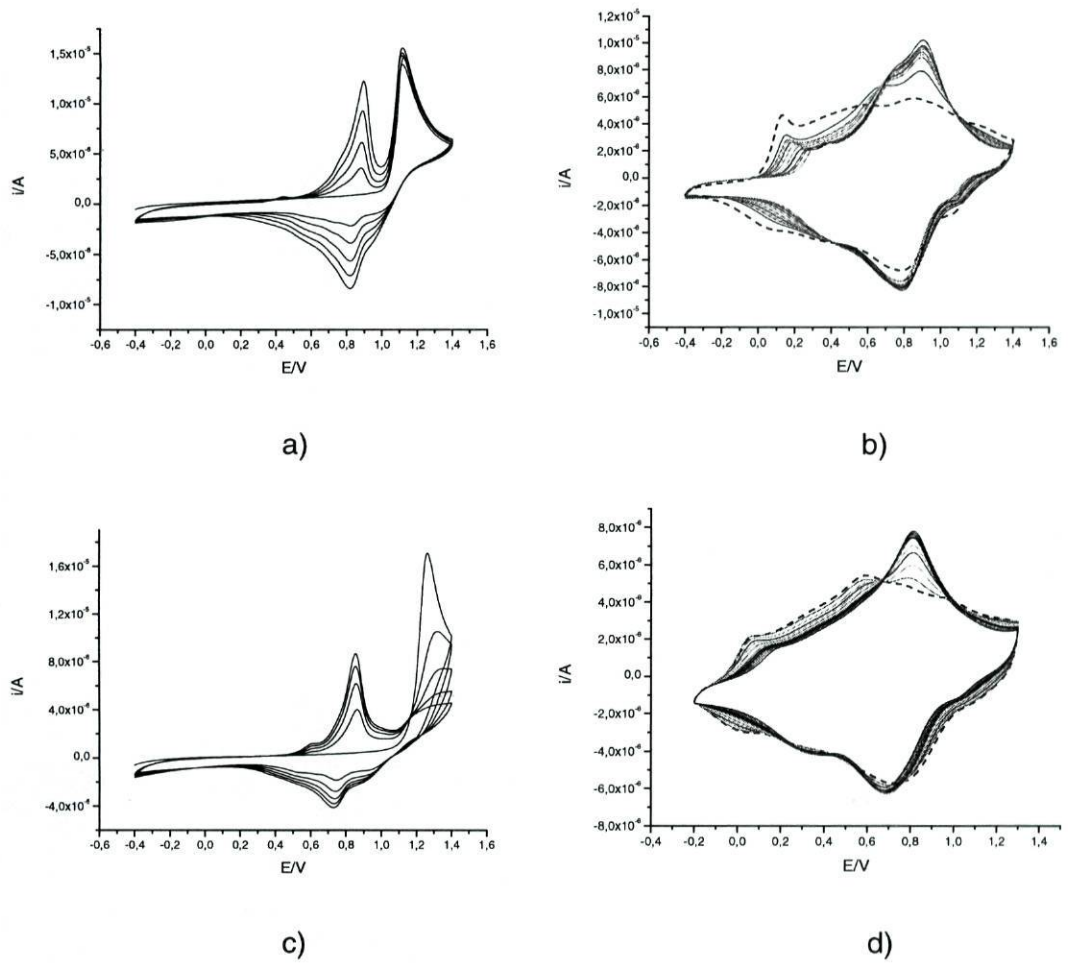


Figura V-11 –Voltamogramas cíclicos de uma solução de [Cu(3-MeOsalpd)] em electrólito de suporte 0,10 moldm^{-3} TEAP/CH_3CN preparados com cinco ciclos de varrimento de potencial **(a)** polimerização na presença de 10^{-3} mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$,. **(b)** adições sucessivas até 650µL de Ba^{2+}, **(c)** polimerização na presença de 10^{-3} mol dm^{-3} de $Mg(ClO_4)_2$ **(d)** adição sucessivas até 650µL Mg^{2+}. Velocidade de varrimento 0,10 V s^{-1}.

5.1.4 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLI[Cu(3-MeOsalpd)] APÓS ADIÇÃO DOS CATIÕES METÁLICOS EM ELECTRÓLITO DE SUPORTE

Após o estudo da adição dos catiões metálicos, retirou-se o electrólito de suporte que continha os catiões metálicos, colocou-se nova quantidade de electrólito de suporte e obtiveram-se os voltamogramas cíclicos durante trinta ciclos de varrimentos de potencial.

Na figura V-12 apresentam-se os voltamogramas cíclicos após adições de bário(II) e magnésio(II) ao filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado com 20 ciclos de varrimento de potencial. Verifica-se, que após cada ciclo de varrimento de potencial, ocorre aumento da intensidade de corrente e o voltamograma cíclico do filme tende para o voltamograma do filme original. Este resultado indica que o filme vai libertando a cada ciclo de oxidação/redução o catião metálico adsorvido. O mesmo comportamento foi observado para

o filme preparado na presença dos catiões metálicos, *capítulo IV, secção 4.12.* Para estes filmes, preparados na presença dos catiões metálicos, a partir de um certo número de ciclos de varrimento de potencial (que depende do filme), o voltamograma cíclico começava a assemelhar-se ao voltamograma cíclico do filme preparado na ausência dos metais.

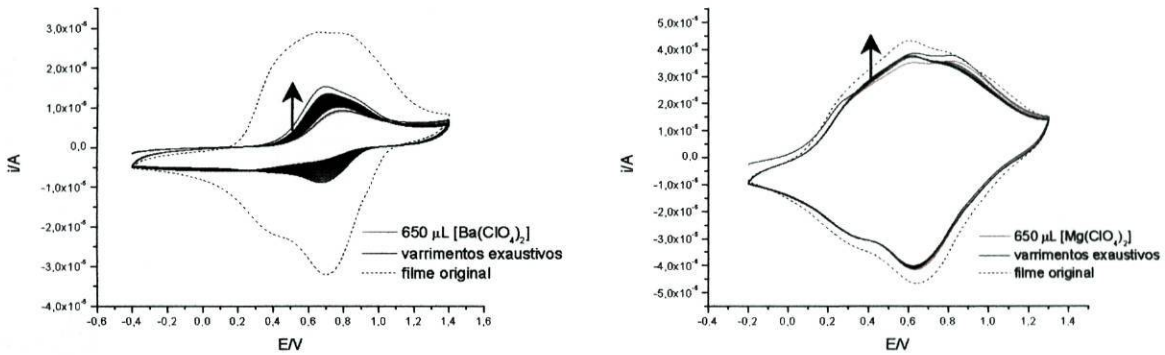


Figura V-12 – Voltamograma cíclico do filme poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparado com 20 ciclos de varrimento de potencial, com 650 µL de perclorato do metal, varrimentos exaustivos sem a presença de catião e o filme original **(a)** adição de $Ba(ClO_4)_2$, **(b)** adição de $Mg(ClO_4)_2$.

5.2 CONCLUSÕES

Os voltamogramas cíclicos dos filmes poli[Ni(3-MeOsalpd)] e poli[Cu(3-MeOsalpd)] após a adição progressiva de quantidades de catiões metálicos, bário(II) e magnésio(II) apresentam variações significativas relativamente ao filme original, nomeadamente o desaparecimento das ondas originais do polímero e a formação de novas ondas a potenciais mais positivos, que resultam da adsorção dos catiões metálicos na pseudo-coroa.

No filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] a adição dos metais alcalino-terrosos provoca um aumento da intensidade do pico anódico até um máximo de intensidade que depende da espessura do filme; a partir destes valores não se verifica aumento da intensidade dos picos.

Nos filmes de cobre, poli[Cu(3-MeOsalpd)], observam-se duas situações diferentes: uma para filme preparados com baixo número de ciclos de varrimento de potencial, e outra para filmes preparados com elevado número de ciclos de varrimento de potencial. No primeiro caso, observa-se que à medida que aumenta a concentração dos catiões metálicos, aumenta a intensidade do novo pico anódico, tal como nos filmes de níquel. No segundo caso, filmes preparados com 10 a 50 ciclos de varrimento de potencial, verifica-se que o aumento da concentração do metal presente no electrólito de suporte, provoca uma diminuição da intensidade dos picos anódicos e catódicos, em relação ao filme original.

O estudo por voltametria cíclica em 0,10 mol dm^{-3} TEAP/CH_3CN dos filmes com catiões metálicos adsorvidos, mostra que após cada ciclo de oxidação/redução dos filmes, o catião metálico vai sendo dessorvido do filme, uma vez que os voltamogramas cíclicos vão variando até estabilizarem nos voltamogramas cíclicos dos filmes originais.

CAPÍTULO VI

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo apresentam-se as conclusões finais do trabalho efectuado.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS:

Em CH_3CN, os dois complexos, [Ni(3-MeOsalpd)] e [Cu(3-MeOsalpd)], quer na ausência quer na presença dos catiões Ba^{2+} e Mg^{2+}, electropolimerizam à superfície do eléctrodo de platina, exibindo um ou mais processos de oxidação nos intervalos de potencial utilizados.

Os complexos de níquel(II) e cobre(II) na presença dos catiões de bário(II) e magnésio(II), apresentam deslocamento das ondas anódicas e catódicas para potenciais mais positivos relativamente ao complexo preparado na ausência destes, o que resulta da interacção dos catiões metálicos na pseudo-coroa do complexo original.

O grau de oxidação de poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparado na ausência e na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} foi estimado em 0,38; 0,22 e 0,47 electrões por monómero, respectivamente; para o poli[Cu(3-MeOsalpd)] o grau de oxidação preparado na ausência e na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} foi estimado em 0,21; 0,95 e 0,66 electrões por monómero, respectivamente. Verifica-se que os valores obtidos para o grau de oxidação, *n*, são fraccionados o que sugere que a oxidação se deve dar no ligando e não no centro metálico. O transporte electrónico está, assim, associado ao sistema π do ligando, não havendo contribuição do metal, contrariamente ao que se observa para polímeros redox em que o transporte electrónico é efectuado por saltos de electrões[22].

O estudo do grau de cobertura electroactiva, dos polímeros, poli[Ni(3-MeOsalpd)], poli[Cu(3-MeOsalpd)] preparados na ausência e presença de 0,0010 mol dm^{-3} de $Ba(ClO_4)_2$ e $Mg(ClO_4)_2$, apresentam um comportamento em que se verifica um aumento quase linear do grau de cobertura electroactiva com o aumento de espessura do filme até ao ciclo de varrimento de potencial cem, podendo-se concluir que estamos perante filmes de elevada condutividade.

Da análise do grau de cobertura electroactiva dos filmes de níquel e de cobre, três aspectos merecem realce: (i) no filme de cobre o grau de cobertura é cerca de 100 vezes maior que nos filmes de níquel, (ii) a variação do grau de cobertura de filmes finos (preparado com 1 ciclos de varrimento) para filmes espessos (preparados com 100 ciclos de varrimento) é nos filmes de níquel cerca de 100 vezes maior, enquanto que nos filmes de cobre esta diferença é de aproximadamente 1000 vezes maior, (iii) os filmes preparados na presença de catiões metálicos, apresentam uma elevada diminuição do grau de cobertura electroactiva em relação ao filmes preparados na ausência dos catiões metálicos.

Relativamente aos filmes preparados na ausência dos catiões metálicos duas hipóteses podem se colocar para explicar estas diferenças, (i) os filmes de níquel têm uma

menor eficiência de polimerização e consequentemente têm uma menor espessura do que os filmes de cobre, com uma diminuição dos locais quimicamente activos, e/ou (ii) os filmes têm a mesma espessura, os mesmos número de sítios quimicamente activos, mas uma grande parte desses locais estão não activos.

Os estudos realizados nos filmes poli[Ni(3-MeOsalpd)] preparados na ausência e na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} permitiram verificar que o regime de controlo do processo de transferência de carga nestes filmes, não é determinado pela espessura do filme. Observou-se uma relação linear entre log *i vs* log ν, que se traduz num declive de aproximadamente 1,0 para os processos anódicos e catódicos, o que sugere que os processos electroquímicos apresentam um comportamento típico de monocamada.

Para os filmes finos de cobre(II) o transporte de carga é controlado cineticamente, tal como nos filmes de níquel, mas para filmes preparados com elevado número de ciclos de varrimento de potencial, o perfil do voltamograma cíclico aproxima-se dos voltamogramas obtidos para a oxidação/redução de espécies em solução. Observou-se um deslocamento das ondas anódicas para valores de potencial mais positivos e das ondas catódicas para potenciais menos positivos, resultando num maior afastamento entre os potenciais de pico, ΔE; a representação gráfica de log *i vs* log ν, apresenta uma diminuição do declive da recta para valores aproximadamente de 0,5. Ambos os efeitos indicam uma mudança no passo de controlo de transporte de carga de monocamada para um regime em que o transporte de carga é controlado por difusão (em que *i* depende $\nu^{1/2}$ e ΔE aumenta com o aumento de ν).

Os coeficientes de difusão, $D_{vc}{}^{1/2}C$, encontrados para os filmes de cobre nas situações de controlo por difusão, são da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados em outros eléctrodos modificados com complexos metálicos[15,16].

RECONHECIMENTO ELECTROQUÍMICO DE Ba^{2+} E Mg^{2+} PELOS FILMES POLIMÉRICOS.

A adição progressiva de quantidades de bário(II) e magnésio(II) aos filmes poliméricos provocam alterações significativas nos seus voltamogramas cíclicos, onde se salienta o desaparecimento das ondas originais do polímero e a formação de novas ondas a potenciais mais positivos. Este comportamento indica que estes filmes comportam-se como sensores electroquímicos destes catiões metálicos.

O filme poli[Ni(3-MeOsalpd)] apresentou um aumento da intensidade de corrente da nova onda até um máximo que dependia do catião adicionado e da espessura do filme. Nos filmes de cobre, poli[Cu(3-MeOsalpd)], observa-se duas situações diferentes: uma para filme preparados com baixo número de ciclos de varrimento de potencial, e outra para filmes preparados com elevados número de ciclos de varrimento de potencial. No primeiro caso, observou-se que à medida que aumenta a concentração dos catiões metálicos, aumentava

a intensidade do novo pico anódico, tal como nos filmes de níquel. No segundo caso, para filmes preparados com 10 a 50 ciclos de varrimento de potencial, verifica-se que o aumento da concentração do metal presente no electrólito de suporte, provoca uma diminuição da intensidade dos picos anódicos e catódicos, em relação ao filme original. Este resultado indica que nestes casos a adsorção dos metais pelo filme torna-o electroinactivo.

Da comparação dos voltamogramas cíclicos da polimerização na presença dos catiões metálicos e os voltamogramas cíclicos após a adição dos catiões, verifica-se que as ondas anódicas e catódicas apresentam valores de potencial muito semelhantes, o que se deve em ambos os casos à interacção dos catiões metálicos na pseudo-coroa do filme.

A representação gráfica da intensidade de corrente do pico anódico, (que corresponde ao máximo de metal adsorvido para cada filme), em função do grau de cobertura electroactiva é quase linear, o que sugere que cada filme apresenta um máximo de capacidade de adsorção de catião metálico que depende da sua espessura.

Finalmente, observou-se que após cada ciclo de varrimento de potencial dos eléctrodos modificados com polímeros com catiões metálicos adsorvidos, as ondas anódicas devidas ao catião metálico adsorvido diminuíam, e apareciam as ondas típicas do filme original. Estes resultados sugerem que o filme vai libertando a cada ciclo de oxidação/redução o catião metálico adsorvido. A partir de um certo número de ciclos de varrimento de potencial (que depende do filme), verificou-se que o voltamograma cíclico do filme era semelhante ao voltamograma cíclico do filme preparado na ausência dos metais.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

[1] R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.* **1973**,77,1411

[2] R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.* **1973**,77,1401

[3] J.R. Lenhard, R.W. Murray, *Electroanal. Chem.* **1977**,78,195

[4] M.S. Wrighton, M.C. Palazzotto, A.B. Bocarsly, J.M. Bolts, A. Fischer, L. Nadjo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**,100, 7264

[5] M.S. Wrighton, R.G. Austin, M.C. Palazzotto, A.B. Bocarsly, J.M. Bolts, L. Nadjo, O. Haas, K.D. Legg, *J. Electroanal. Chem. Soc.* **1978**, 87, 429.

[6] L.L. Miller, M.R. Van de Mark, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**,100, 3223.

[7] H.G. Cassigy, K.A. Kun *Oxidation Reduction Polymers ;* Wiley: Nova Iorque, **1965**

[8] A. R. Hillman em *Electrochemical Science and Technology of Polymers;* Ed., R. G. Lindford; Elsevier: Amesterdão, **1987**; Cap. 5 e 6.

[9] R. W. Murray *Molecular Designe of Electrode Surfaces*; Wiley: Nova Iorque, **1992.**

[10] L. D. Whiteley, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4650.

[11] M. E. G. Lyons em *Electroactive Polymer Electrochemistry. Part 1: Fundamentals;* Ed., M. E. Lyons; Plenum: Nova Iorque, **1994**; Cap. 1.

[12] P. He, X. Chen, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 256, 353.

[13] I. Fristsch-Faules, L. R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 263, 237.

[14] C. P. Andrieux, J. M. Saveant, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6761.

[15] L. D. Whiteley, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4651

[16] M. Vilas Boas, *Eléctrodos Modificados por Polimerização in Situ de Complexos de Niquel(II) com bases de Sciff,* Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, **2000**.

[17] I. Santos, *Estudo do processo de oxidação em Complexos de Niquel(II) com bases de Sciff e caracterização Electroquimica dos Filmes Poliméricos Formados,* Tese de Mestrado, Universidade do Porto, **2000**.

[18] C.Freire, B. de Castro, *Inorg. Chem.,* 1990, **29**, 5113.

[19] C.Freire, B. de Castro, *J. Chem. Soc.,* Dalton Trans, 1998, 1491.

[20] C.Freire, B. de Castro, *Polyhedron,* 1998.

[21] I. C. Santos, M. Vilas-Boas, M. F. M. Piedade, C. Freire, M. T. Duarte, B. de Castro, *Polyhedron,* 2000, **19**, 655.

[22] M. Vilas-Boas, C.Freire, B. de Castro, P. A. Christensen, A. R. Hillman, *Inorg. Chem.,* 1997, **22,** 4919.

[23] M. Vilas-Boas, C.Freire, B. de Castro, A. R. Hillman, *J. Phys. Chem.,* 1998, **43**, 8533.

[24] M. Vilas-Boas, C.Freire, B. de Castro, A. R. Hillman, P. A. Christensen, *Chem. Eur. J.*, no prelo.

[25] M. Vilas-Boas, M. J. Henderson, C.Freire, A. R. Hillman, E. Vieil, *Chem. Eur. J.*, 2000, **7**, 1160.

[26] K. A. Goldsby, *J. Coord. Chem.*, 1998, **19**, 83.

[27] K. A. Goldsby, J. K. Blaho, L. A. Hoferkamp, *Polyhedron,* 1989, **8**, 113.

[28] P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *New J. Chem.*, 1991, **15**, 235.

[29] P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *Synth. Met.*, 1991, **41**, 3049.

[30] P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *New J. Chem.*,1992, **16**, 697.

[31] P. Audebert, P. Hapiot, P. Capdevielle, M. Maumy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*,1992, **338**, 269.

[32] C. E. Dahm, D. G. Peters, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 3117.

[33] J. C. Moutet, E. S. Aman, E. M. Ungureanu, V. Arion, N. Gerbeleu, M. Revenco, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46(17), 2733.

[34] P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, 18, 409.

[35] P. D. Beer, *Advances in Inorganic Chemistry*, **1992**, 79.

[36] P. D. Beer, K. Y. Wild, *Polyhedron*, **1996**, 15, 775.

[37] P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, N. R. Stradiotto, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 408, 61.

[38] P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, *Analyst*, **1992**, 117, 1247.

[39] I. Zawisza, R. Bilewicz, E. Luboch, J. F. Biernat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 499.

[40] F. Sannicolò, E. Brenna, T. Benincori, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, T. Pilati, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2167.

[41] M. Giannetto, G. Mori, A. Notti, S. Pappalardo, M. F. Parisi, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7(15), 3354.

[42] D. Kumar, R. C. Sharma, *Eur. Polym.*, **1998**, 34(8), 1053.

[43] V. P. Solov'ev, N. N. Strakhova, O. A. Raevsky, V. Rüdiger, H. Schneider, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5221.

[44] P. G. Pickup, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1641.

[45] A. Ion, I. Ion, J. C. Moutet, A. Pailleret, A. Popescu, E. Saint-Aman, E. Ungureanu, E. Siebert, R. Ziessel, *Sensores and Actuators B*, **1999**, 59, 118.

[46] A. J. Moore, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, M. C. Petty, J. Moloney, J. A. K. Howard, M. J. Joyce, S. N. Port, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65(24), 8269.

[47] S. Flink, B. A. Boukamp, A. van den Berg, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4652.

[48] A. C. Ion, J. C. Moutet, A. Pailleret, A. Popescu, E. S. Aman, E. Siebert, E. M. Ungureanu, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 464, 24.

[49] P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 333.

[50] J. C. Moutet, A. Popescu, E. Saint-Aman, L. Tomaszewski, *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 2257.

[51] P. M. Rieger, *Electrochemistry,* Prentice-Hall, Londres, 1987.

[52] A. A. Vlcek, *Prog. Inorg. Chem.,*1963, **5**, 211.

[53] D. M. Kelly, J. G. Vos, M. E. G. Lyons, *Part 2: Methods and Applications, in Electroactive Polymer Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, **1996**.

[54] M. E. G. Lyons, *Part 1: Fundamentals, in Electroactive Polymer Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, **1994**.

[55] R. H. Holm, G. W. Jr. Everett, A. Chakravorty, *Prog. Chem.,* 1996, **7**, 183.

[56] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry-concepts and perspectives*, VCH; Weinheim, **1995**.

[57] C. J. Pederson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.

[58] J.-M. Lehn, *Structure and Bonding*, Springer Verlag, Berlim, **1973**.

[59] D. J. Cram, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1009.

[60] J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 338.

[61] P. D. Beer, M. G. B. Drew, M. Kan, P. B. Leeson, M. I. Ogden, G. Williams, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2202.

[62] G. D. Brindley, O. D. Fox, P. D. Beer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4354.

[63] V. Alexander, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 273.

[64] P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185-186, 3.

[65] A. Giacomelli, T. Rotunno, and L. Senatore, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1303.

[66] L. Carbonaro, M. Isola, P. La Pegna, L. Senatore, F. Marchetti, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5519.

[67] Leonid M. Goldenberg, Martin R. Bryce and Michael C. Petty, *Journal of Chemistry* **1999**, 1958.

[68] Carla Sousa, *Reconhecimento de Metais Representativos e de Lantanídeos por complexos de metais de transição com bases de Schiff funcionalizadas,* Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, **2001**.

[69] J. Roncali, R. Garreu, D.Delabouglise, F. Garnier and M. Lemaire, *J. Chem Soc., Chem Commun.,* 1989, 679

UNIVERSIDADE DO PORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS
BIBLIOTECA