

UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES

RAFAEL YUITI NAGAYASU

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
AUTOMONTADOS DE IMIDAS AROMÁTICAS SOBRE SUBSTRATOS
DIVERSOS**

Mogi das Cruzes, SP

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES

RAFAEL YUITI NAGAYASU

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
AUTOMONTADOS DE IMIDAS AROMÁTICAS SOBRE SUBSTRATOS
DIVERSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade de Mogi das Cruzes para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Brochsztain

Mogi das Cruzes, SP

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Universidade de Mogi das Cruzes - Biblioteca Central

Nagayasu, Rafael Yuiti

Preparação e caracterização de filmes automontados de imidas aromáticas sobre substratos diversos / Rafael Yuiti Nagayasu. – 2009.

94 f.

Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) -
Universidade de Mogi das Cruzes, 2009

Área de concentração: Ciências Ambientais

Orientador: Prof. Dr. Sergio Brochztain

1. Imidas aromáticas 2. Filmes ultrafinos 3.
Eletrodos modificados 4. CDtrodos I. Brochztain,
Sergio

CDD 660.6

ATAS

ATA DA SESSÃO PÚBLICA DE APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM BIOTECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES

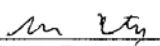
Às catorze horas do dia dez de março de dois mil e nove, na Universidade de Mogi das Cruzes, realizou-se a defesa de dissertação "Preparação e caracterização de filmes automontados de imidas aromáticas sobre substratos diversos" para obtenção do grau de Mestre pelo(a) candidato(a) **Rafael Yuiti Nagayasu**. Tendo sido o número de créditos alcançados pelo(a) mesmo(a) no total de 49 (quarenta e nove), a saber: 25 unidades de crédito em disciplinas de pós-graduação e 24 unidades de crédito no preparo da dissertação, o(a) aluno(a) perfaz assim os requisitos para obtenção do grau de Mestre. A Comissão Examinadora estava constituída dos Senhores Professores Doutores Sérgio Brochsztain e Antonio Carlos Fávero Caires da Universidade de Mogi das Cruzes e Mário José Politi da Universidade de São Paulo, sob a presidência do(a) primeiro(a), como orientador(a) da dissertação. A Sessão Pública da defesa de dissertação foi aberta pelo Senhor Presidente da Comissão que apresentou o(a) candidato(a). Em seguida o(a) candidato(a) realizou uma apresentação oral da dissertação. Ao final da apresentação da dissertação, seguiram-se as arguições pelos Membros da Comissão Examinadora. A seguir a Comissão, em Sessão Secreta, conforme julgamento discriminado por cada membro, considerou o(a) candidato(a)

APROVADO por UNANIMIDADE
(aprovado(a)/reprovado(a)) (unanimidade/majoria)

Mogi das Cruzes, 10 de março de 2009.

Comissão Examinadora

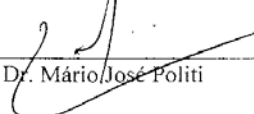
Julgamento


Prof. Dr. Sérgio Brochsztain

APROVADO
(aprovado(a)/reprovado(a))


Prof. Dr. Antonio Carlos F Caires

aprovado
(aprovado(a)/reprovado(a))


Prof. Dr. Mário José Politi

aprovado
(aprovado(a)/reprovado(a))

Dedicatória

Aos meus pais Kazuo e Caty por terem proporcionado tantas oportunidades de evoluir e aprender. Obrigado pelo amor, pelo apoio e principalmente pelo belo exemplo.

À minha futura esposa Nátaly, agradeço a paciência, a atenção e a oportunidade de amar profundamente. Sem seu amor e carinho, não teria sido possível chegar ao estado de plenitude que hoje me encontro.

À minha família e aos grandes amigos que sempre estiveram próximos. Sou eternamente grato pela harmonia e energia gerada em todas as situações, um presente que carrego com respeito e alegria.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Sergio Brochsztain, mais que um orientador, um amigo. Não poderia deixar de ser o primeiro a ser agradecido, pela confiança depositada e por ter acreditado no meu potencial. Agradeço o descortinar de um mundo novo durante meus primeiros passos na iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Rodrigo de Oliveira Marcon, cujo apoio foi fundamental na realização deste trabalho.

Ao Prof. Antonio C. F. Caires, pela ajuda em muitas situações e pelas longas conversas, a Prof. Iseli Lourenço Nantes pelas colaborações e ao Prof. Jean Jaques pelo apoio e atenção desprendida durante todo meu trabalho.

Aos técnicos do laboratório de engenharia elétrica da UMC, obrigado pela paciência e colaboração. Agradeço aos funcionários, professores e alunos que de alguma forma foram importantes para a conclusão deste projeto.

A todos os grandes amigos que conheci no CIIB, aos que já terminaram sua caminhada e aos que continuarão, muito obrigado.

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

RESUMO

O trabalho consiste na construção e caracterização de filmes ultrafinos automontados de imidas aromáticas sobre substratos de ouro e de óxido de índio e estanho (ITO). Foram utilizados dois tipos de substratos de ouro: (1) CDtrodos, que são eletrodos produzidos através de CD-Rs convencionais; (2) eletrodos de ouro evaporados à vácuo sobre placas de vidro. Foram utilizadas duas abordagens diferentes para o crescimento dos filmes sobre os eletrodos de ouro: adsorção direta da imida N-(4-mercaptofenil)-N'-(2-fosfonoetil)-1,4,5,8-naftalenodiimida (NDI-SH), a qual possui um grupo tiol em uma de suas extremidades, e através da adsorção de monocamadas de mercaptoalcanóis, sobre os quais foram crescidos filmes automontados de fosfonato de zircônio com as imidas N,N'-(2-fosfonoetil)-1,2,4,5-benzeno tetracarboximida (PMI-BP), N,N'-(2-fosfonoetil)-1,4,5,8-naftalenodiimida (NDI-BP) e N,N'-(2-fosfonoetil)-3,4,9,10-perilenodiimida (PDI-BP). Para o crescimento de filmes sobre os eletrodos de ITO utilizou-se a interação ITO-ácido fosfônico, já que as imidas PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP possuem grupamentos ácido fosfônico nas extremidades. Também foi utilizada a técnica de aaminação da superfície do ITO com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). As superfícies aminadas foram em seguida reagidas alternadamente com dianidrido 3,4,9,10-perilênico e polialilamina, resultando no crescimento de filmes covalentes de 3,4,9,10-perilenodiimida. Os eletrodos de ouro e ITO modificados com imidas aromáticas foram caracterizados através de voltametria cíclica, estudando-se o bloqueio causado à transferência de elétrons de um par redox padrão (ferricianeto de potássio para medidas em meio aquoso e ferroceno para soluções orgânicas). Fez-se também a voltametria cíclica em potenciais mais negativos, onde foi possível observar as ondas de redução das próprias imidas. Devido à transparência do eletrodo de ITO, foi possível monitorar espectroscopicamente o crescimento dos filmes, o que não é possível com os substratos de ouro. Para complementar os estudos, foram também realizados estudos de condutividade das imidas aromáticas no estado sólido. Os ensaios de condutividade foram realizados dopando-se as imidas com ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ou 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO). Constatou-se que as imidas aromáticas apresentam valores de condutividade da mesma magnitude que outros materiais orgânicos semicondutores tradicionais. Os resultados obtidos demonstram o grande potencial que estas imidas aromáticas possuem na construção de novos materiais tecnológicos como células fotovoltaicas, biosensores ou OLEDs.

Palavras-chave: Imidas aromáticas, filmes ultrafinos, eletrodos modificados, CDtrodos, ITO.

ABSTRACT

This work describes the construction and characterization of self-assembled thin films of aromatic imides on gold and indium-tin oxide (ITO) substrates. Two types of gold substrates were employed: (1) CDtrodes, which are produced from conventional CD-Rs; (2) gold electrodes evaporated by sputtering on glass. Two different approaches were used for the growth of films on gold electrodes: direct adsorption of the imide *N*-(4-mercaptophenyl)-*N'*-(2-phosphonoethyl)-1,4,5,8-naphthalenediimide (NDI-SH), which has a thiol group in one of its ends, and through the adsorption of monolayers of mercaptoalkanols, which served as primer layers for the growth of zirconium phosphonate films with the imides *N,N'*-bis(2-phosphonoethyl)-1,2,4,5-benzenetetracarboximide (PMI-BP), *N,N'*-bis(2-phosphonoethyl)-1,4,5,8-naphthalenediimide (NDI-BP) and *N,N'*-bis(2-phosphonoethyl)-3,4,9,10-perylenediimide (PDI-BP). For film growth on the ITO electrode, attractive interactions between ITO and phosphonic acids were used, since the imides PMI-BP, NDI-BP and PDI-BP have phosphonic acid groups at the ends. In another approach, the surface of ITO was reacted with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), generating an amino-rich surface. The amino-terminated surface was then reacted alternatively with 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride and polyallylamine, resulting in the growth of covalently bound films of 3,4,9,10-perylenediimide. The gold and ITO electrodes modified with aromatic imides were studied by cyclic voltammetry, since electron transfer between a standard redox pair in solution (potassium ferricyanide in water or ferrocene in organic solvents) and the electrode surface is usually blocked by the presence of the film. When cyclic voltammetry was performed at more negative potentials, the redox signal due to the reduction of the imides themselves could be observed. Due to the transparency of the ITO electrode, spectroscopy could be used to monitor film growth. In order to complete the studies, measurements of conductivity with the imides in the solid state were carried out. The conductivity tests were performed by doping the imides with sodium dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) or 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO). We conclude that the aromatic imides have similar conductivity values in comparison to traditional organic semiconducting materials. The results obtained with the modified electrodes and the tests of conductivity in the solid state point to the great potential of these aromatic imides to build technology materials as photovoltaic cells, biosensors, or OLEDs.

Keywords: Aromatic imides, Self-Assembled films, modified electrodes, CDtrodes, ITO.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Estrutura de imidas alifáticas	15
Figura 2.	Estrutura de imidas aromáticas	16
Figura 3_A.	Esquema de síntese de imidas aromáticas	17
Figura 3_B.	Redução em duas etapas de uma diimida aromática	17
Figura 4.	Espectro de absorção das imidas PMI, NDI e PDI	19
Figura 5.	Filmes automontados de organossilanos	20
Figura 6.	Formação de uma monocamada	21
Figura 7.	Preparação de filmes automontados de fosfonato de zircônio	23
Figura 8.	Crescimento do filme de NDI-BP utilizando fosfonato de zircônio	24
Figura 9.	Automontagem por adsorção eletrostática de polieletrólitos	25
Figura 10.	Filme automontado de dissulfetos orgânicos	27
Figura 11.	Composição de eletrodos produzidos por <i>sputtering</i>	27
Figura 12.	Monocamada de 1-octadecanotiol em CDtrodo	28
Figura 13.	As diferentes camadas de um CD-R	29
Figura 14.	Monitoramento espectroscópico durante eletro-oxidação de o-toluidina	30
Figura 15.	Reação de um organossilano em uma superfície hidroxilada	31
Figura 16.	Modificação de um óxido utilizando um alquil trimetoxi-silano	31
Figura 17.	Modos de interação entre um ácido fosfônico e um de óxido metálico	32
Figura 18.	Estruturas dos compostos TTF e TCNQ	34
Figura 19.	Estruturas de diimidas aromáticas utilizadas neste trabalho	38
Figura 20.	Moléculas usadas como camada iniciadora	38
Figura 21.	As diversas camadas que compõem um CD	39
Figura 22.	Deposição da imida NDI-BP sobre mercaptoalcanol	40
Figura 23.	Etapas de formação de um filme multicamadas	43
Figura 24.	Etapas do filme alternado de dianidrido perilênico e PAH	45
Figura 25.	Organograma resumido dos objetivos deste projeto	46
Figura 26.	Aparato usado para medidas em sólidos microcristalinos	48
Figura 27.	Esquema do sistema usado nas medidas	48
Figura 28.	Foto comparativa entre os dois tipos de eletrodos de ouro utilizados	51
Figura 29.	Imagens de AFM do eletrodo EMF	52
Figura 30.	Detalhes do perfil da imagem do eletrodo EMF	52

Figura 31.	Imagens de AFM de um CDtrodo	53
Figura 32.	Detalhes do perfil da imagem do CDtrodo	53
Figura 33.	Adsorção da imida NDI-SH sobre um eletrodo de Au	55
Figura 34.	Etapa de fosforilação dos mercaptoalcanóis adsorvidos sobre o ouro	57
Figura 35_A.	Reação de grupos hidroxila com o cloreto de fosforila	57
Figura 35_B.	Reação de neutralização de HCL com 2,4,6-colidina	57
Figura 36.	VC de $K_3[Fe(CN)_6]$ utilizando o CDtrodo modificado com NDI-SH	59
Figura 37.	VC do CDtrodo modificado com NDI-SH	60
Figura 38.	VC do $K_3[Fe(CN)_6]$ utilizando CDtrodos com mercaptoalcanóis	61
Figura 39.	VC dos CDtrodos contendo as imidas PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP	62
Figura 40.	VC dos Cdtrodos contendo a imida PMI-BP adsorvida	63
Figura 41.	VC de ferroceno utilizando eletrodos EMF com mercaptoalcanóis	64
Figura 42.	VC do eletrodo EMF contendo a imida NDI-BP adsorvida	65
Figura 43.	VC do eletrodo EMF contendo a imida PDI-BP adsorvida	66
Figura 44.	VC da imida NDI-BP em solução de DMF	67
Figura 45.	Espectro de absorção do eletrodo de ITO modificado pela imida NDI-BP.	68
Figura 46.	Curva de absorção em função do número de camadas da imida NDI-BP do filme alternado de NDI-BP/zircônio.....	68
Figura 47.	Espectro de absorção da imida NDI-BP em solução aquosa	69
Figura 48.	Espectro de absorção do eletrodo de ITO utilizado como controle	70
Figura 49.	Curva de absorção em função do número de camadas da imida NDI-BP do filme alternado de NDI-BP/zircônio.....	70
Figura 50.	Curva de absorção em função do número de camadas da imida NDI-BP do filme alternado de NDI-BP/zircônio e NDI-BP controle	71
Figura 51.	Espectro de absorção do eletrodo de ITO modificado pela imida PDI-BP.	72
Figura 52.	Curva de absorção em função do número de camadas da imida PDI-BP do filme alternado de PDI-BP/zircônio	72
Figura 53.	Espectro de absorção dos diversos estados de agregação da imida PDI-BP.	74
Figura 54.	Espectro de absorção do eletrodo de ITO utilizado como controle	75
Figura 55.	Curva de absorção em função do número de camadas da imida PDI-BP do filme PDI-BP controle	75
Figura 56.	Curva de absorção em função do número de camadas da imida PDI-BP do filme alternado de PDI-BP/zircônio e PDI-BP controle	76

Figura 57.	Reação do dianidrido perilênico com grupos amino da superfície do ITO...	76
Figura 58.	Deposição de uma camada de PAH	77
Figura 59.	Estrutura do imidazol.....	78
Figura 60.	Espectro de absorção do eletrodo de ITO silanizado modificado por camadas alternadas de dianidrido perilênico e PAH.....	78
Figura 61.	Curva de absorção em função do número de camadas formadas da imida perilênica. Filme alternado de dianidrido perilênico e PAH.....	79
Figura 62.	Espectro de absorção do eletrodo de ITO utilizado como controle	80
Figura 63.	Curva de absorção (500 nm) em função do número de camadas formadas de imida perilênica. Filme de dianidrido perilênico controle	80
Figura 64.	Curva de absorção (500 nm) em função do número de camadas formadas de imida perilênica no filme alternado de dianidrido perilênico/PAH e dianidrido perilênico controle	81
Figura 65.	VC do $K_3[Fe(CN)_6]$ utilizando o eletrodo de ITO modificado pela imida PDI-BP	82
Figura 66.	VC do eletrodo de ITO contendo a imida PDI-BP adsorvida	83
Figura 67.	Etapas da redução fotoquímica da imida NDI-BP	84
Figura 68.	Gráfico da variação da corrente que passa pela imida NDI-BP dopada com DABCO, quando exposta a luz solar	86
Figura 69.	Gráfico da variação da corrente que passa pela imida PDI-BP dopada com DABCO, quando exposta a luz solar	87
Figura 70.	Gráfico comparativo da variação da corrente que passa pelas imidas PDI-BP e NDI-BP dopadas com DABCO	87
Figura 71.	Filme com as imidas PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP sobre um eletrodo de ITO	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Propriedades físico-químicas de diimidaz aromáticas	18
Tabela 2.	Tipos de mercaptoalcanóis usados como <i>primer</i> nos CDtrodos	39
Tabela 3.	Tabela de compatibilidade de algumas substâncias com o policarbonato	56
Tabela 4.	Tabela de potenciais dos CDtrodos somente com mercaptoalcanóis	61
Tabela 5.	Potenciais de redução obtidos para as imidas aromáticas imobilizadas sobre CDtrodos	62
Tabela 6.	Tabela de potenciais dos eletrodos EMF modificados somente com mercaptoalcanóis	65
Tabela 7.	Características espectroscópicas das PDIs em solução e meio organizado.....	74
Tabela 8.	Valores de condutividade obtidos para as imidas aromáticas com e sem dopante	85
Tabela 9.	Valores de condutividade de materiais orgânicos tradicionais	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PMI	1,2,4,5-benzeno tetracarboxímidas
NDI	1,4,5,8-naftalenodiiímidas
PDI	3,4,9,10-perilenodiiímidas
PMI-BP	N,N'-(2-fosfonoetil)-1,2,4,5-benzeno tetracarboxímidas
NDI-BP	N,N'-(2-fosfonoetil)-1,4,5,8-naftalenodiiímidas
NDI-SH	N-(4-mercaptofenil)-N'-(2-fosfonoetil)1,4,5,8-naftalenodiiímidas
PDI-BP	N,N'-(2-fosfonoetil)-3,4,9,10-perilenodiiímidas
ϵ	Absortividade molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
λ	Comprimento de onda (nm)
ϕ	Rendimento quântico
σ	Condutividade ($S \text{ cm}^{-1}$)
$E_{1/2}$	Potencial redox
LB	Langmuir-Blodgett
SAM	<i>Self-assembly monolayer</i>
TCO	<i>Transparent conducting oxide</i>
ITO	<i>Indium-tin oxide</i>
APTES	(3-aminopropil) trietoxissilano
PAH	Hidrocloreto de polialilamina
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
DMF	N,N-dimetilformamida
EMF	Evaporated Metal Films Corp.
AFM	Microscopia de força atômica
Au	Ouro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Imidas Aromáticas	14
1.2. Filmes ultrafinos automontados	18
1.2.1. Eletrodos de ouro modificados	25
1.2.2. Eletrodos de óxidos metálicos modificados	28
1.3. Estudo de condutividade em materiais sólidos	32
2. OBJETIVOS	34
3. MÉTODO	35
3.1. Materiais	35
3.2. Equipamentos	35
3.3. Crescimento de filmes ultrafinos sobre eletrodos de ouro	36
3.3.1. Eletrodos de CD-Rs (Cdtrodos)	36
3.3.2. Eletrodos de ouro evaporados a vácuo sobre vidro	40
3.4. Crescimento de filmes ultrafinos em eletrodos de ITO	40
3.4.1. Estudos eletroquímicos	45
3.4.2. Estudos espectroscópicos	46
3.5. Estudos com imidas aromáticas na forma sólida	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. Filmes ultrafinos em eletrodos e ouro	49
4.1.1. Caracterização morfológica dos substratos de ouro	49
4.1.2. Crescimento dos filmes	54
4.1.3. Estudos eletroquímicos em Cdtrodos	57
4.1.4. Estudos eletroquímicos com eletrodos EMF.....	63
4.2. Filmes ultrafinos em eletrodos de ITO	66
4.2.1. Crescimento dos filmes	66
4.2.2. Estudos eletroquímicos	80
4.3. Condutividade das imidas	82
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	88
REFERÊNCIAS	90

1. INTRODUÇÃO

1.1. Imidas aromáticas

Imidas são compostos nitrogenados derivados dos ácidos carboxílicos que apresentam o grupamento $-\text{CO}-\text{N}(\text{R})-\text{CO}-$ (imida) em sua estrutura. Podem ser classificadas em aromáticas e alifáticas. Como representantes das imidas alifáticas pode-se citar os derivados da maleimida e da succinimida, que são utilizados como reagentes grupo-específicos para aminoácidos, portanto apresentam notável importância bioquímica (Figura 1). Por sua vez, imidas aromáticas apresentam em sua estrutura um grupo aromático, como o benzeno, o naftaleno ou o perileno, vicinal ao grupamento imida. São divididas de acordo com a quantidade de grupamentos imida na estrutura, em monoimidas e diimidas (Figura 2).

As imidas aromáticas são compostos orgânicos de grande utilidade na área da bioquímica, eletroquímica, entre muitas outras, por possuir propriedades fotofísicas, fotoquímicas e eletroquímicas bastante específicas e interessantes. Estes compostos apresentam uma característica em comum que os tornam candidatos potenciais para a aplicação em novos materiais, que é a versatilidade de preparação, uma vez que são facilmente sintetizadas pela condensação do anidrido (para monoimidas) ou dianidrido (para diimidas) precursor com uma amina primária (Figura 3). Esse tipo de reação permite a incorporação de uma infinidade de funcionalidades na estrutura da molécula, por exemplo, cromóforos, grupos polares e apolares, etc.

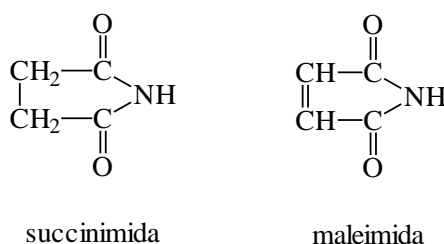


Figura 1. Estruturas de imidas alifáticas significativas.

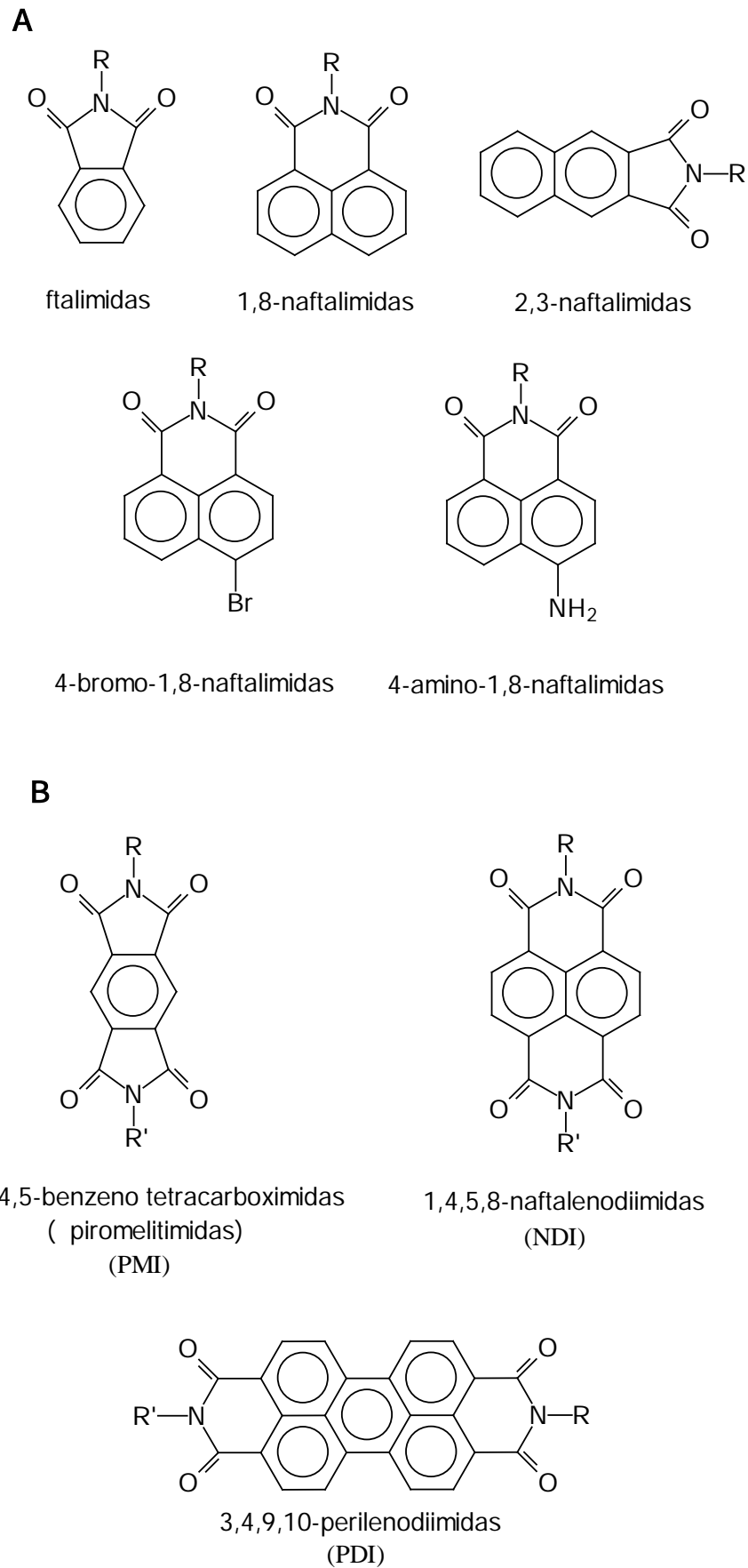
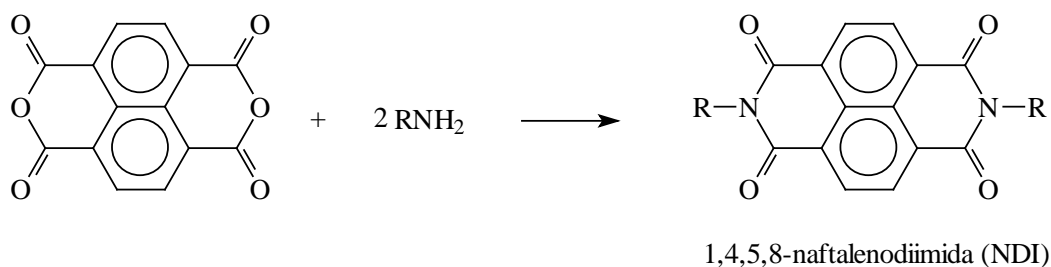


Figura 2. Estrutura de imidas aromáticas significativas. (A) monoimidias e (B) diimidias.

No entanto, a característica mais importante das imidas e diimidas aromáticas é a facilidade com que são reduzidas formando radicais livres bastante estáveis (Figura 3). Quando são excitadas com luz ultravioleta, estas imidas tendem a participar de reações de transferência de elétrons fotoinduzida (redução fotoquímica). A redução também pode ser feita de forma química e eletroquímica. Este fenômeno faz destas imidas candidatas potenciais para a construção de materiais com aplicações tecnológicas, como dispositivos eletroluminescentes (LEDs), biosensores, células de conversão de energia solar e condutores orgânicos (AVELINE, 1997; GREENFIELD, 1996, PENNEAU, 1991).

A



B

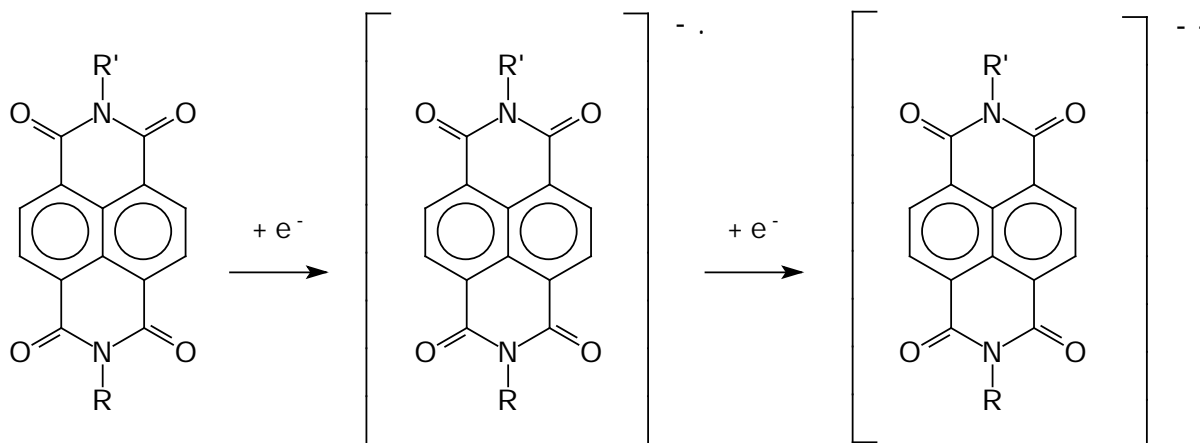


Figura 3. (A) Esquema da síntese de uma NDI. O dianidrido naftalênico é reagido com 2 equivalentes de uma amina primária. (B) Redução em duas etapas de uma diimida aromática. Primeiramente é gerado o ânion radical e em seguida o diânion. No exemplo foi utilizada uma 1,4,5,8-naftalenodiimida (NDI).

As estruturas das imidas afetam diretamente suas características espectrais e eletroquímicas. A absorvância das diimidas aromáticas desloca-se para o vermelho de acordo com o aumento de anéis aromáticos (Tabela 1, Figura 4). Este fato deve-se ao aumento da conjugação, com concomitante aumento no valor da absorvância molar (ϵ) e desvio do potencial redox para valores menos negativos (BARROS, 1997; GOSZTOLA, 2000; VIEHBECK, 1990).

As 3,4,9,10-perilenodiimidas (PDI) são corantes avermelhados que absorvem na região do visível em comprimentos de ondas acima de 500 nm ($\epsilon \sim 80000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e apresentam alta fluorescência quando estão na forma monomérica. Também são amplamente usadas como pigmento industrial. Já as 1,4,5,8-naftalenodiimidas (NDI) são compostos praticamente incolores que absorvem na região do UV, de 350 a 400 nm ($\epsilon \sim 25000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e são menos fluorescentes que as PDIs. As piromelitimidas (PMI) são incolores, absorvem fracamente em regiões inferiores a 350 nm ($\epsilon \sim 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e não são fluorescentes (MARCON, 2005, 2006).

No caso das 1,8-naftalimidas (NI), a presença de um grupo eletronegativo como bromo (4-bromo-1,8-naftalimidas), suprime totalmente a fluorescência da molécula. Já as NI com grupamentos doadores de elétrons, como o grupo amino (4-amino-1,8-naftalimidas), a fluorescência do composto é favorecida (Figura 2).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas de diimidas aromáticas (VIEHBECK, 1990).

Imida	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ABS}}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{EM}}$ (nm)	ϕ_{F}	$E_{1/2}^1$ (V) ^(b)	$E_{1/2}^2$ (V) ^(b)
PMI ^(a)	230	5000	-	-	-0,77	-1,46
NDI ^(a)	383	25000	393	0,001	-0,5	-1,03
PDI ^(a)	527	80000	540	1,0	-0,42	-0,69

^(a) em H_2O , ^(b) versus SCE, $\lambda_{\text{max}}^{\text{ABS}}$ = comprimento de onda de máxima absorção, $\lambda_{\text{max}}^{\text{EM}}$ = comprimento de onda máxima emissão, ϕ_{F} = rendimento quântico, $E_{1/2}^1$ = primeiro potencial redox, $E_{1/2}^2$ = segundo potencial redox.

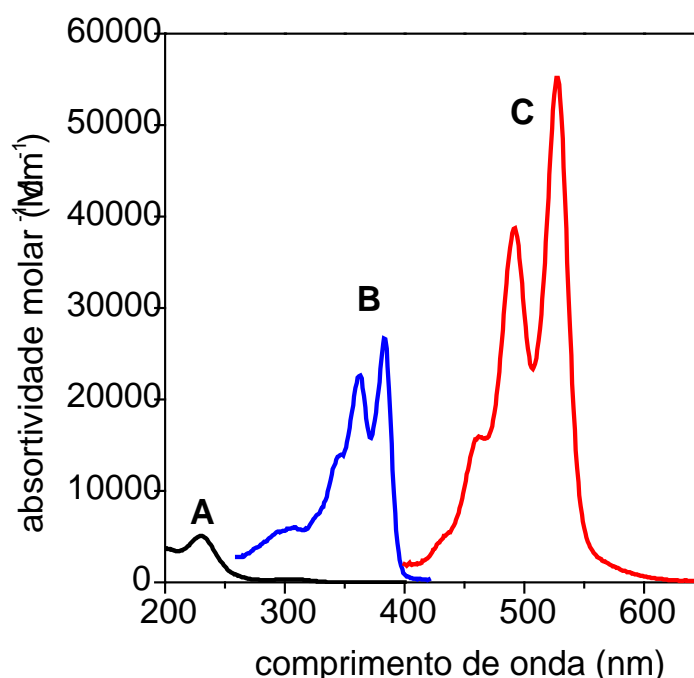


Figura 4. Espectros de absorção das imidas: (A) PMI em água, (B) NDI em água e (C) PDI em água.

1.2. Filmes ultrafinos automontados

As primeiras tentativas de obtenção de filmes ultrafinos foram feitas por Irving Langmuir e Katharine B. Blodgett no início do século XX. Mais tarde a técnica levou o nome de seus criadores, “Langmuir-Blodgett” (LB). Nos filmes LB, é possível adsorver uma ou mais monocamadas de um material orgânico, normalmente ácidos graxos, através da imersão de um substrato sólido em um recipiente contendo uma solução aquosa de moléculas de ácidos graxos. Estas se organizam na interface água-ar de acordo com a conformação mais estável, a cabeça hidrofílica interage com a água e a cauda hidrofóbica com o ar. A cada etapa de imersão e emersão, uma monocamada é transferida para o substrato. É possível ainda produzir uma grande variedade de estruturas supramoleculares alterando-se o eletrodo ou as moléculas (hidrofóbicas ou hidrofílicas). Os filmes LB possuem grande organização estrutural e suas propriedades dependem das condições de construção, como pH, temperatura, velocidade de imersão e emersão do substrato, força iônica e número de monocamadas (MATTOSO, 2001). Uma das limitações desta técnica deve-se a alta complexidade de adsorção das moléculas, que em alguns casos pode ser muito lenta ou falha. Os filmes gerados

são metaestáveis, ou seja, são sensíveis a altas temperaturas e a solventes orgânicos. Existe também a impossibilidade de crescer filmes sobre substratos não planos.

Desde o advento da técnica de LB, métodos alternativos de construção de filmes ultrafinos automontados começaram a ser criados, principalmente a partir de 1980. Sagiv e Netzer (1983) demonstraram a possibilidade de criar filmes compostos por ligações covalentes entre camadas de organosilanos (Figura 5). Esta técnica é chamada de automontagem de monocamadas ou *self-assembly monolayers* (SAMs), onde as moléculas ficam quimicamente adsorvidas entre si e a formação dos filmes deve-se exclusivamente a fatores termodinâmicos (sem a influência externa ou humana). A metodologia apresentada consiste na imersão de um substrato sólido numa solução de moléculas bifuncionalizadas que apresentem afinidade por este. Estas moléculas podem ser imobilizadas através de ligação covalente com o substrato, o que gera um filme altamente estável, ao contrário da técnica de LB (Figura 6).

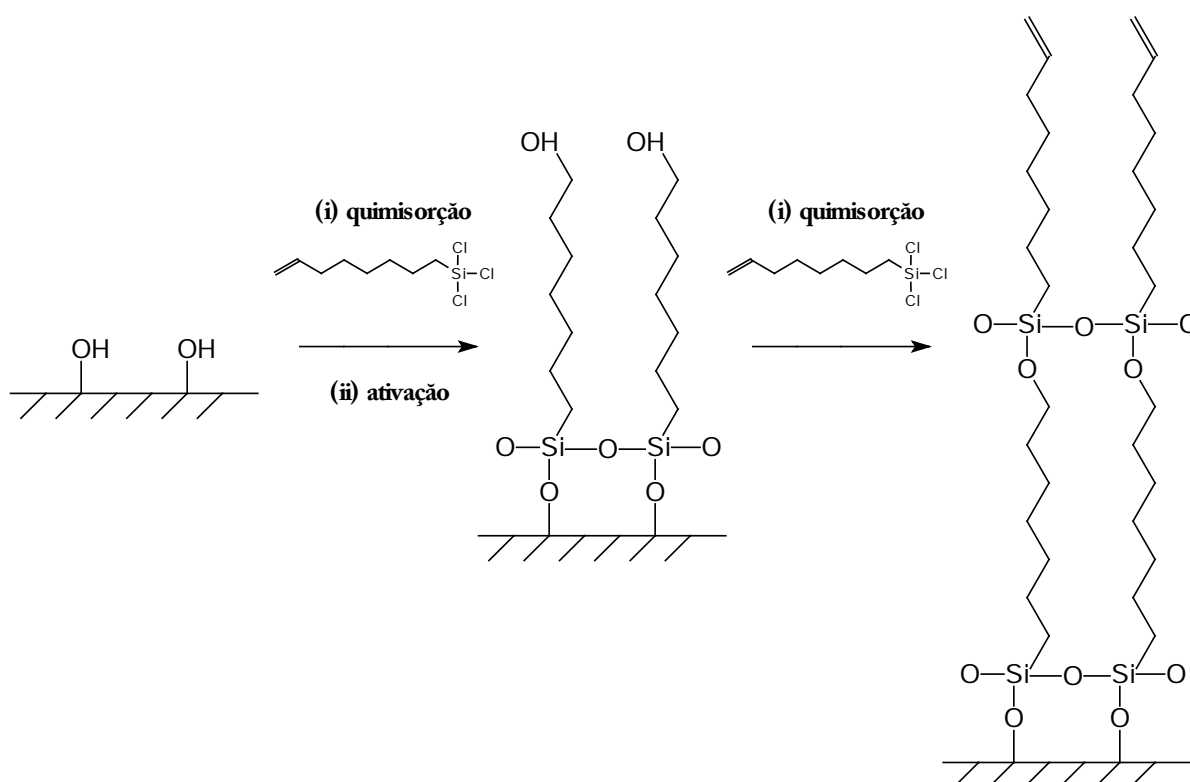


Figura 5. Filmes automontados de organosilanos (SAGIV e NETZER, 1983).

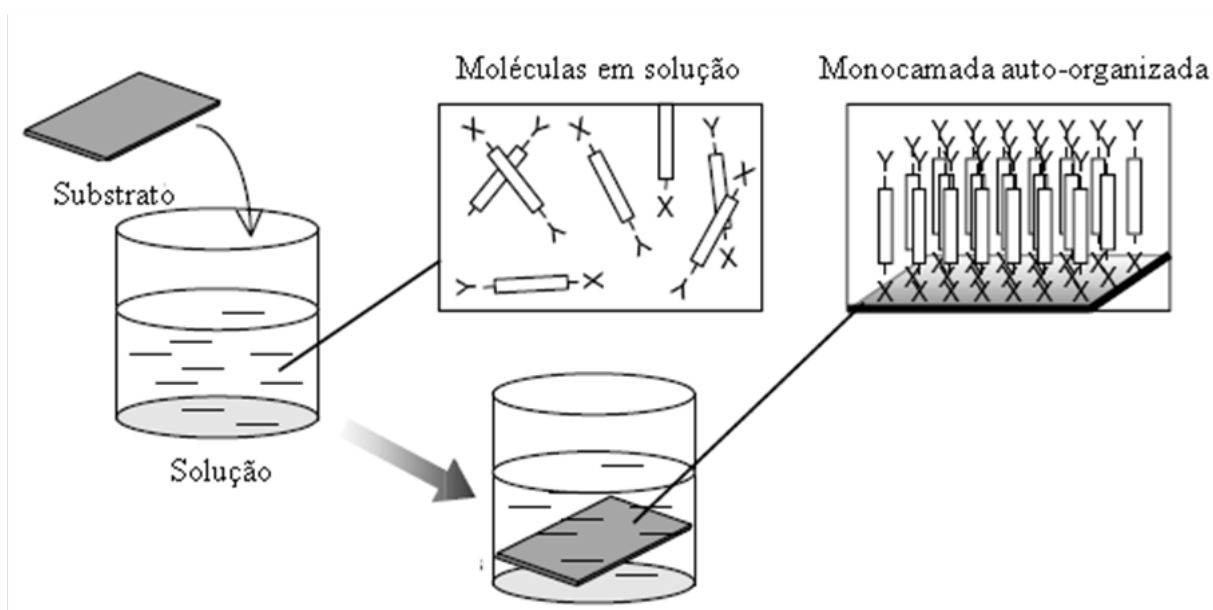


Figura 6. Exemplo de formação de uma monocamada automontada pela simples imersão de um eletrodo em solução contendo moléculas bifuncionalizadas. (Adaptado de *Encyclopedia of Electrochemistry*, 2007, vol. 10 *Modified electrodes*, pág. 277).

Devido ao fato das moléculas serem bifuncionais, a extremidade que não se liga ao eletrodo serve de um novo sítio de ancoragem para outra molécula que apresente afinidade pelo grupo funcional exposto. A repetição deste procedimento leva à formação de um filme multicamadas com elevada ordenação (Figura 6). Entretanto, o processo de adsorção pode ficar comprometido, devido a presença de impurezas que protegem os sítios reativos do eletrodo ou das moléculas já adsorvidas, causando uma considerável diminuição da densidade de moléculas nas monocamadas à medida que a deposição evolui, até a completa interrupção do processo.

Filmes ultrafinos automontados podem ser construídos a partir de uma grande variedade de moléculas, desde que estas apresentem afinidade com algum tipo de superfície. Entre os sistemas mais bem caracterizados e estudados estão a adsorção de tióis sobre ouro e a adsorção de carboxilatos e fosfonatos nas superfícies de vários óxidos metálicos. No entanto, é possível encontrar na literatura inúmeros trabalhos sobre diversos sistemas de automontagem, como alcoóis e aminas sobre platina, adsorção eletrostática de polímeros, etc.

Lee (1988) e Hong (1991) introduziram a técnica do fosfonato de zircônio, que se baseia na interação eletrostática forte entre grupamentos ácido fosfônico e cátions de zircônio

(Figura 7). Recentemente (BROCHSZTAIN, 2002), foi descrita a preparação de SAMs de N,N'-(2-fosfonoetil)-1,4,5,8-naftalenodiiimida (NDI-BP) utilizando a técnica do fosfonato de zircônio, como mostra a Figura 8.

A partir da década de 90, Decher e colaboradores (1991) propuseram a técnica de automontagem utilizando interações eletrostáticas entre moléculas contendo grupos iônicos, como polieletrólitos e compostos anfifílicos (Figura 9).

O desenvolvimento da nanotecnologia junto com a necessidade de se obter novos materiais e estruturas organizadas com controle de espessura impulsionaram o estudo e a produção de métodos de obtenção de filmes ultrafinos, dentre os quais, as técnicas de LB e automontagem se destacam como as mais promissoras, tendo em vista que permitem organizar as moléculas em arquiteturas muito bem ordenadas, proporcionando ainda o planejamento das propriedades finais dos filmes.

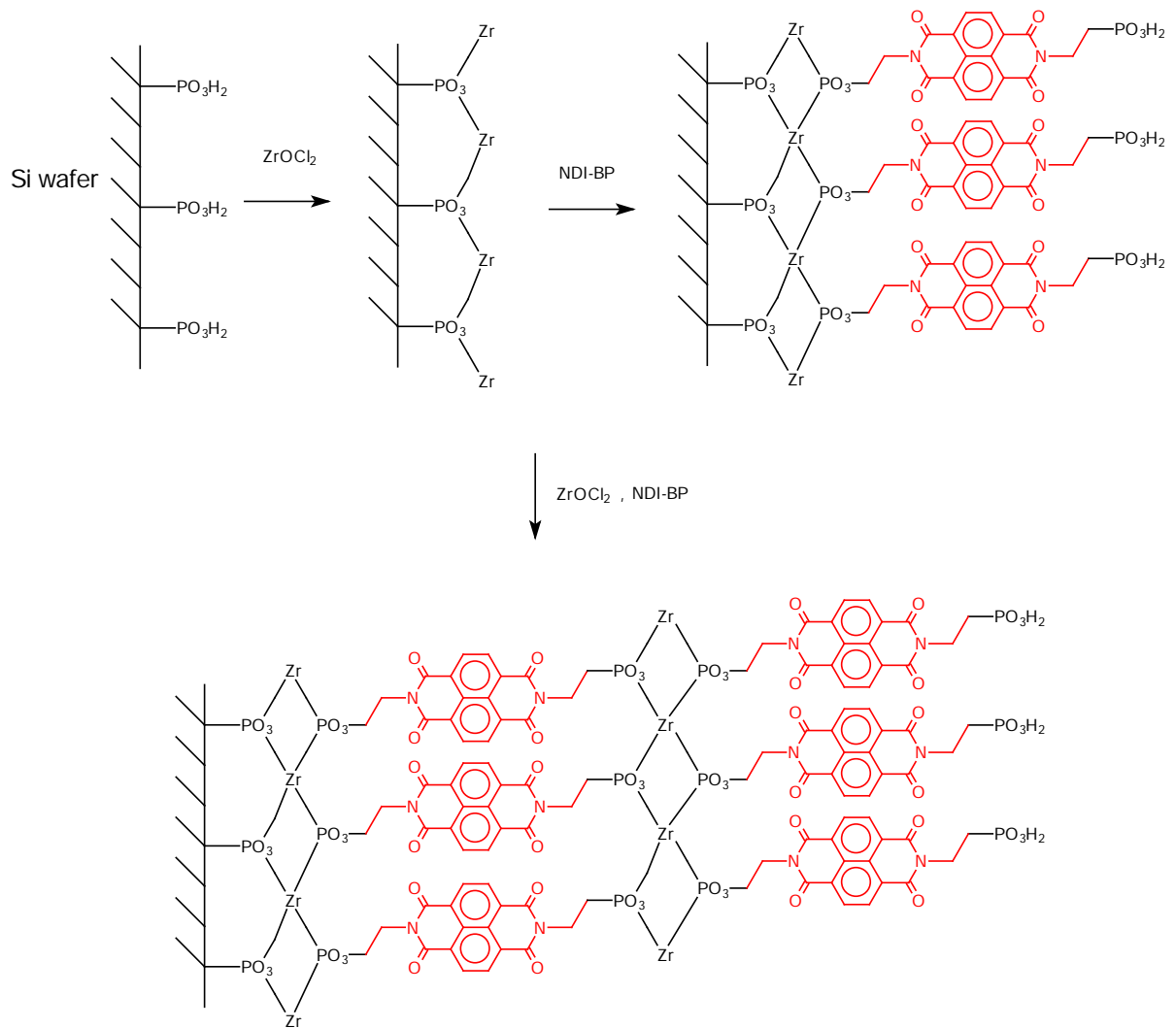


Figura 8. Crescimento de filme de NDI-BP utilizando a técnica do fosfonato de zircônio (BROCHSZTAIN, 2002).

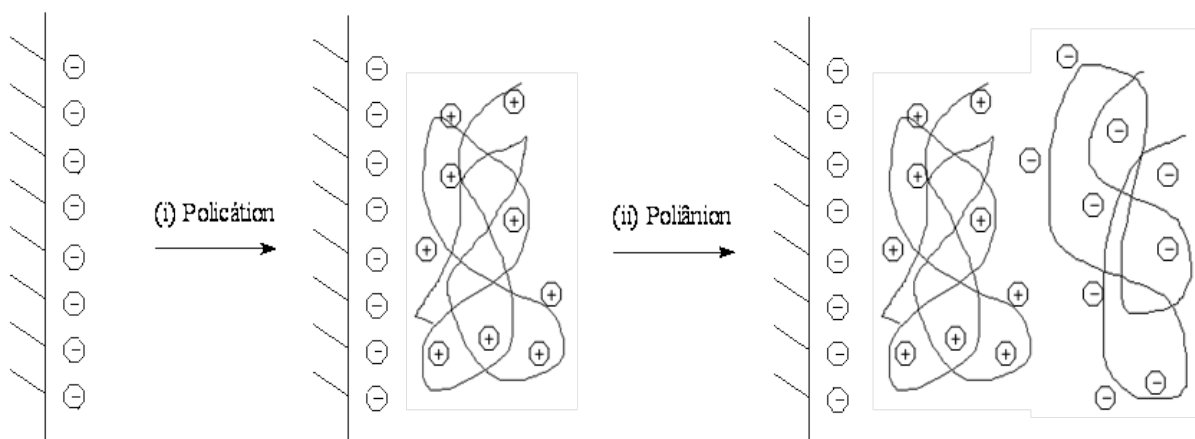


Figura 9. Método de automontagem por adsorção eletrostática de polieletrólitos (Decher, 1991).

Até este ponto, seria possível argumentar que qualquer reação química que faça com que átomos e moléculas se arranjam em estruturas mais complexas, como precipitação, possam ser incluídos na categoria de automontagem. No entanto, há pelo menos três características que tornam a automontagem um conceito distinto. Em primeiro lugar, a estrutura automontada deve ter uma ordenação molecular mais elevada do que os componentes isolados. Isso geralmente não é verdade em reações químicas, onde um estado ordenado pode prosseguir para um estado mais desordenado, dependendo da termodinâmica do sistema.

O segundo aspecto importante é o papel fundamental das interações fracas (por exemplo, Van der Waals, capilar, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio) no que diz respeito as "mais tradicionais": covalente, metálica ou iônica. Embora, normalmente menos energéticas por um fator de 10, essas interações fracas desempenham um papel importante na formação de materiais, mais especialmente em sistemas biológicos. Por exemplo, elas determinam as propriedades físicas de líquidos, a solubilidade de sólidos, a organização das moléculas nas membranas biológicas, etc.

A terceira característica distintiva destes sistemas é a de que os blocos não são apenas átomos e moléculas, mas abrangem uma grande variedade de nano-estruturas e estruturas mesoscópicas, com diferentes composições químicas, formas e funcionalidades. Estes nano/meso blocos, por sua vez, podem ser sintetizados através de rotas químicas convencionais ou por outra estratégia de automontagem.

Exemplos importantes de sistemas automontados incluem a formação de cristais moleculares, colóides, bicamada lipídica, polímeros, e monocamadas automontadas (SAMs). O dobramento de cadeias polipeptídicas em proteínas e a junção de ácidos nucleicos em sua forma funcional são exemplos de estruturas biológicas automontadas.

Outra característica que é comum a quase todos os sistemas de automontagem é a sua estabilidade termodinâmica: sem a intervenção de forças externas, o processo deve conduzir a uma menor energia livre de Gibbs, assim esses sistemas são termodinamicamente mais estáveis do que os sistemas que não são automontados. Uma consequência direta é a tendência destas estruturas serem relativamente livres de defeitos. De uma maneira geral, a condição fundamental para se obter uma estrutura ordenada é a presença simultânea de forças repulsivas de longo alcance e forças atrativas de curto alcance.

Ao escolher precursores com propriedades físicas adequadas, é possível exercer um controle fino sobre os processos de formação, a fim de obter complexas arquiteturas. Claramente, o instrumento mais importante quando se trata de conceber uma estratégia para a síntese de um material, é o conhecimento das propriedades físico-químicas dos precursores utilizados (HOSOKAWA, 1996; CAMPBELL, 2002; WHITESIDES, 2002; REIF, 2005).

1.2.1. Eletrodos de ouro modificados

O ouro é um dos metais mais utilizados na confecção de eletrodos metálicos para eletroquímica e química eletroanalítica. A preferência por este metal deve-se a sua alta pureza e facilidade de manutenção. Por ser um metal nobre apresenta-se inerte na presença de quase todas as substâncias. Também ressalta-se que o ouro não possui uma camada de óxido estável em sua superfície e sua limpeza pode ser feita apenas removendo-se contaminantes físicos e químicos, não necessitando de diversas etapas de limpeza ou métodos quimicamente agressivos.

Em 1983, Allara e Nuzzo demonstraram a possibilidade de construção de filmes ultrafinos automontados de tióis sobre eletrodos de ouro (Figura 10). Sabe-se que os grupos dissulfeto e tiol apresentam alta afinidade por este metal (energia de ligação de 167 a 188 kJ/mol) (DUBOIS, 1992). Desde então, um grande número de trabalhos vem sendo realizados utilizando-se desta técnica (MATTOSO, 2001). Filmes ultrafinos automontados de moléculas contendo grupamentos tiol sobre o ouro são um dos sistemas mais estudados atualmente na área de sistemas automontados. Estes sistemas tem sido usados para aplicações tecnológicas

como o estudo da cinética de transferência de elétrons, dispositivos biosensores, prevenção de corrosão e células fotovoltaicas.

Geralmente, os eletrodos de ouro utilizados para o crescimento de filmes automontados são produzidos pela deposição por evaporação (*sputtering*) de um metal como cromo ou titânio sobre placas de vidro, silício ou mica (Figura 11). Estes metais atuam como camada aderente (1 a 5 nm) para a posterior deposição do ouro (10 a 200 nm), também por evaporação. A preparação é conduzida em uma câmara de vácuo capaz de atingir pressões menores que 10^{-4} Pa e a espessura do filme pode ser monitorada com uma microbalança de cristal de quartzo.

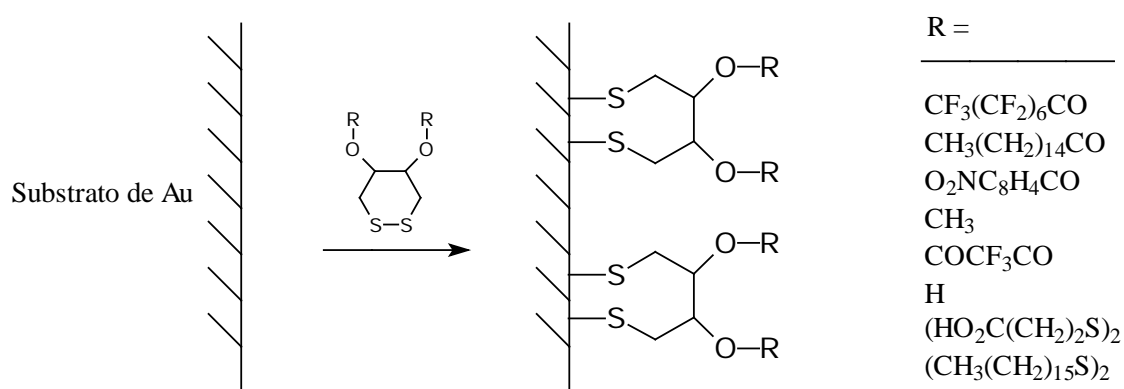


Figura 10. Filme automontado de dissulfetos orgânicos sobre eletrodos de ouro (ALLARA e NUZZO, 1983).

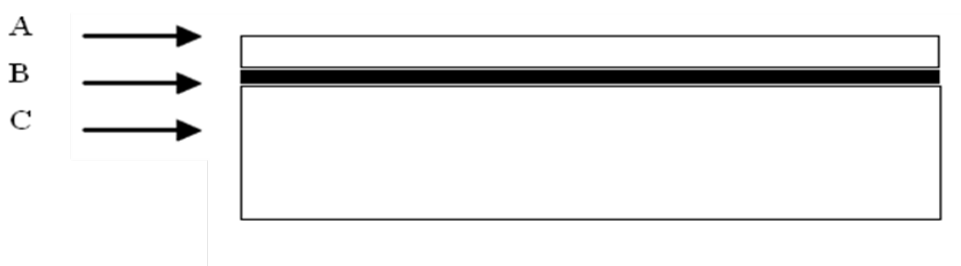


Figura 11. Visão esquemática da composição geral de eletrodos produzidos pela técnica de *sputtering*. (A) camada de ouro, (B) camada de cromo ou titânio, (C) substrato de vidro ou similar.

Angnes (2000) introduziu uma forma alternativa de obtenção de eletrodos de ouro. Seu trabalho foi baseado na utilização de CD-Rs (*Recordable Compact Disks*) que contém a

parte metálica de ouro puro como uma alternativa simples e barata de se conseguir eletrodos em grande quantidade por um custo extremamente reduzido. O método propicia ainda a obtenção de eletrodos das mais diversas formas e tamanhos, apenas utilizando uma tesoura ou guilhotina. Os eletrodos obtidos a partir de CDs foram batizados por Angnes de CDtrodos. Seus trabalhos utilizando esta técnica demonstraram resultados satisfatórios na área da química analítica (MUÑOZ, 2000; RICHTER, 2000 (a); RICHTER, 2000 (b)).

Hua-Zhong Yu (2001), foi um dos pioneiros em utilizar a técnica dos CDtrodos para a confecção de filmes ultrafinos automontados. Seu trabalho consistiu na adsorção de um mercaptoalcanol de cadeia longa (1-octadecanotiol) sobre um Cdtrodo (Figura 12). Atualmente, diversos trabalhos encontrados na literatura foram baseados na técnica dos CDtrodos como plataforma para o desenvolvimento e estudo de diferentes áreas científicas, por exemplo: imobilização e detecção de DNA utilizando um biochip de CDtrodo (YUNCHAO LI, 2004).

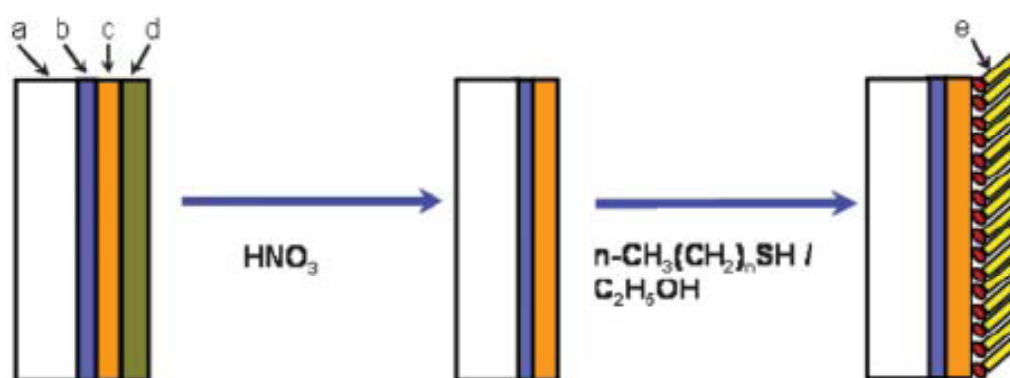


Figura 12. Monocamada de 1-octadecanotiol em eletrodos de ouro preparado pela técnica dos CDtrodos. (a) base de policarbonato, (b) corante fotosensível, (c) camada de ouro, (d) camada polimérica protetora (*lacquer*) e (e) monocamada automontada. Adaptado de Hua-Zhong Yu (2001).

Os CDs convencionais são compostos por 4 camadas como é mostrado na Figura 13. Cada disco contém uma base de policarbonato, uma fina camada de um polímero fotodegradável (corante fotosensível) que pode ser constituído de ftalocianina, corantes de

cianina e grupos azo. A seguir existe uma camada de um metal refletor contendo sulcos (*tracks*) extremamente finos, que servem para armazenar a informação. Normalmente é composta de ouro, prata ou uma mistura dos dois. Assim como os eletrodos de ouro comerciais, o metal do CD é depositado sobre a base de policarbonato por *sputtering*. É muito importante que a camada metálica seja de ouro puro para a confecção dos CDtrodos, uma vez que o tratamento de limpeza utilizado durante a confecção pode remover completamente a prata ou a mistura ouro/prata. Para a deposição de moléculas sobre o ouro, é necessária a remoção da camada de proteção polimérica (*lacquer*) com um tratamento específico.

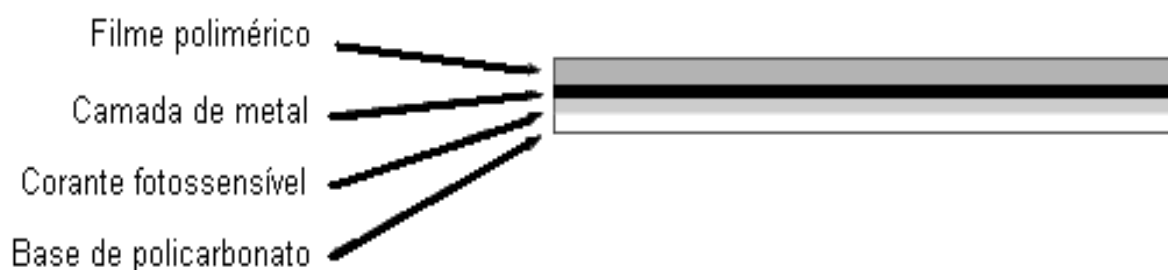


Figura 13. As diferentes camadas de um CD-R.

1.2.2. Eletrodos de óxidos metálicos modificados

O primeiro trabalho publicado com um óxido transparente condutor (TCO – *Transparent Conducting Oxide*) é datado de 1907, quando K. Bädeker conseguiu oxidar um filme ultrafino de Cd (cádmio) metálico depositado sobre uma placa de vidro, conseguindo o filme se tornou transparente e condutor. Desde então, muitos óxidos metálicos começaram a ser pesquisados com a finalidade de produzir filmes cada vez mais transparentes e condutores. Os mais funcionais e facilmente encontrados são: SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , CdO , SnO_2 dopado com Sb, SnO_2 dopado com F e In_2O_3 dopado com Sn. O TCO mais amplamente utilizado é sem dúvida o In_2O_3 dopado com Sn (*Indium-tin oxide* - ITO), devido a sua alta condutividade,

funcionalidade, estabilidade e transparência na região visível do espectro (GANZORIG e FUJIHIRA, 2007).

Diversas formas de produção de filmes de TCO já foram demonstradas (HOLLAND, 1958; PAULEAU, 2002) e geralmente são classificadas em: métodos químicos (pirólise, deposição de vapor químico, sol-gel, deposição por imersão química, *electroplating*) e métodos físicos (evaporação, *sputtering*, deposição por laser).

Em 1964, Kuwana e colaboradores introduziram uma técnica que uniu dois aspectos, até então, encontrados apenas em filmes de TCO: a condutividade elétrica e a transparência. O trabalho foi baseado na monitoração espectroscópica de reações eletroquímicas sobre estes eletrodos de óxidos metálicos, como mostra a Figura 14.

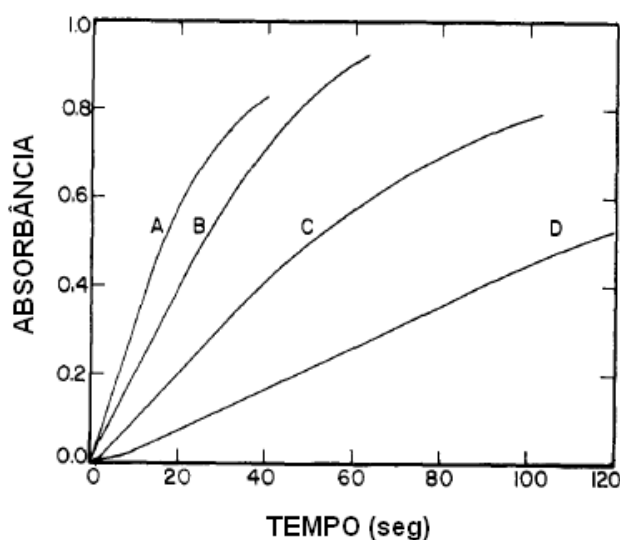


Figura 14. Monitoramento espectroscópico no comprimento de onda de 437 nm durante eletro-oxidação de o-toluidina em um eletrodo de TCO. As medidas (A) a (D) foram realizadas nas respectivas correntes constantes: 297, 203, 105 e 60 μA .

Foram estudados os efeitos da irradiação de luz sobre os eletrodos na célula eletroquímica (fotocondutividade) e também a emissão de luz como uma consequência de um processo eletroquímico (eletroluminescência) (KUWANA, 1966). Desde 1974 (KUWANA, 1974), desenvolvimentos significativos foram alcançados em ensaios espectroeletroquímicos e muitos tipos de TCOs foram caracterizados.

A modificação da superfície de filmes de TCO pela técnica de automontagem tem sido amplamente estudada desde a década de 70 e mais intensamente nos últimos anos. Organossilanos vem sendo utilizados para modificação química de superfície ou como

primers (para o posterior ancoramento de um determinado grupo funcional) desde o primeiro trabalho publicado sobre o assunto, em 1975 por Murray e colaboradores (Figura 15).

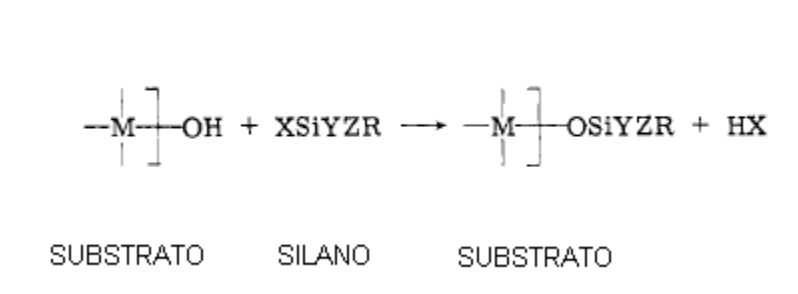


Figura 15. Esquema da reação de um organosilano em uma superfície hidroxilada (MURRAY, 1975).

Para ancorar grupos funcionais através da técnica da silanização sobre um TCO, é necessário que a superfície esteja recoberta por hidroxilas, como mostra a Figura 16.

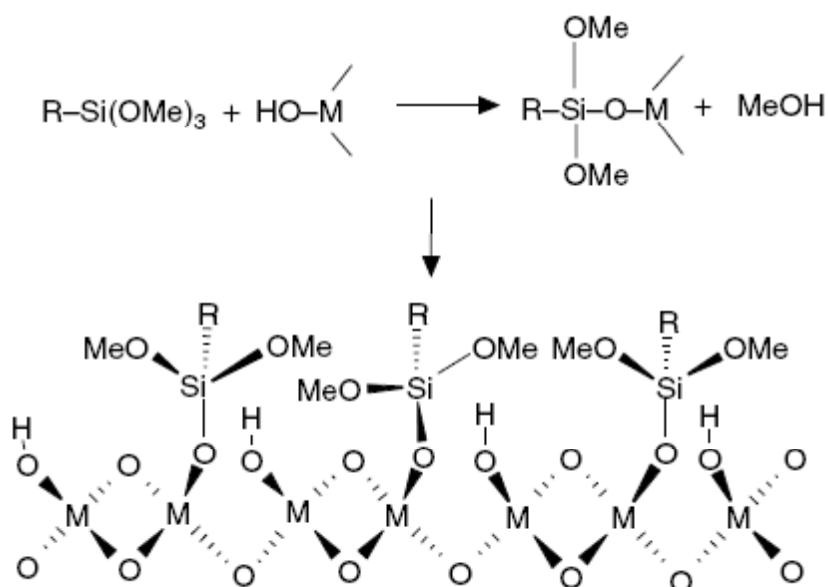


Figura 16. Modificação da superfície de um óxido utilizando um alquil trimetoxi-silano. É mostrado o equilíbrio da reação de ancoramento, liberando como subproduto, uma molécula de metanol. (Adaptado de *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 10 *Modified electrodes* - 2007).

Aproveitando-se da natureza anfotérica dos óxidos metálicos, ácidos e bases de Lewis como: ácidos carboxílicos, ácidos fosfônicos, aminas alifáticas e aromáticas tendem a aderir fortemente a estas superfícies, especialmente superfícies de ITO (Figura 17). Modificações de

superfícies por quimisorção destes grupos funcionais, atualmente é o método mais estudado se comparado à técnica de silanização, pois permite a formação de filmes mais robustos e organizados. A distância entre a superfície do óxido e a molécula contendo o grupo funcional é menor, gerando interações eletrostáticas e/ou ligações de hidrogênio (ARMSTRONG, 2007).

Em 2003, Vercelli e colaboradores demonstraram a adsorção de moléculas de ácido hexilferroceno fosfônico sobre eletrodos de ITO e quantificaram a densidade de moléculas ancoradas a esse eletrodo. Foi obtido um valor máximo de $4,2 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2} , valor aproximadamente 4 vezes maior do que a densidade obtida com um carboxilato análogo. Uma amina derivada do ferroceno também foi utilizada, obtendo-se valores inferiores ao carboxilato (ZOTTI, 1998).

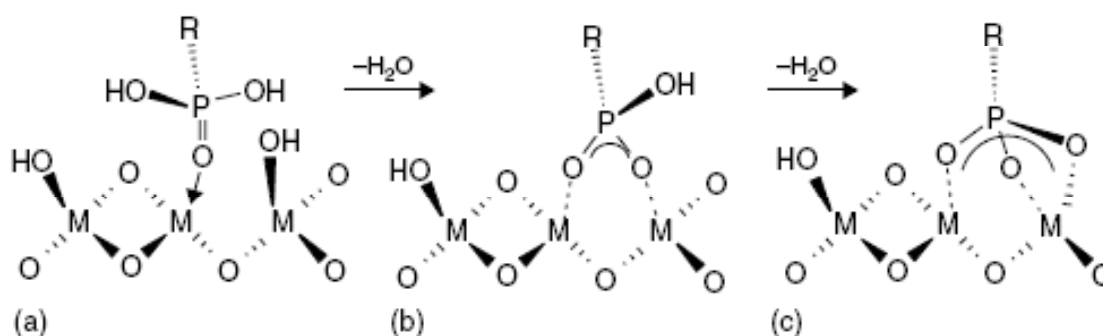


Figura 17. Possíveis modos de interação entre um ácido fosfônico e uma superfície de óxido metálico. (a) Ligação monodentada, (b) ligação unidentada, e (c) ligação multidentada. (Adaptado de *Encyclopedia of Eletrochemistry*, vol. 10 *Modified electrodes* - 2007).

1.3. Estudos de condutividade em materiais sólidos

Desde a década de 60, compostos orgânicos começaram a atrair a atenção devido à gama de possibilidade de uso em dispositivos ópticos e eletrônicos. Anteriormente, pensava-se que compostos orgânicos fossem exclusivamente isolantes. Num futuro próximo, materiais

orgânicos, como corantes, polímeros e proteínas em geral passarão a competir com os materiais inorgânicos já tradicionais no setor eletrônico, devido ao seu baixo custo de produção e disponibilidade (MATTOSO, 2001).

Condutividade elétrica é uma propriedade fundamental de alguns sólidos. O valor da condutividade σ de um material normalmente é expresso em $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A condutividade pode variar em mais de 25 ordens de magnitude entre um bom isolante e um metal. Por exemplo, em temperatura ambiente os hidrocarbonetos aromáticos antraceno e perileno tem valores de condutividade entre 10^{-18} a 10^{-22} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, já o cobre apresenta σ de $6\cdot 10^5$ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Os materiais são geralmente classificados em isolantes, semicondutores ou metais, dependendo do valor de condutividade. Metais são bons condutores, tipicamente tendo condutividades da ordem de 10^7 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. No outro extremo estão os materiais com muito baixas condutividades, situando-se entre 10^{-10} e 10^{-20} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, estes são os isolantes elétricos. Materiais com condutividades intermediárias, geralmente entre 10^{-6} e 10^4 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, são denominados semicondutores. Entretanto, para definir corretamente em que classe um material se encaixa, é necessário o estudo do efeito da variação de temperatura sobre a condutividade. Com o aumento da temperatura, a condutividade de um semicondutor aumenta e a de um metal diminui. Com o decréscimo da temperatura, os valores de condutividade de um semicondutor diminui e a de um metal aumenta (WUDL, 1990).

Nos últimos 40 anos, ocorreram diversos avanços na área que estuda a condutividade elétrica de materiais orgânicos. Geralmente sólidos orgânicos são bons isolantes, mas na década de 70 foram descobertos cristais de moléculas orgânicas que participavam de reações de transferência de elétrons. Ferraris et. al., demonstraram em 1973 a formação de complexos de transferência de cargas (*charge-transfer complex*) entre o tetratetrafulvaleno (TTF) como molécula doadora e o tetracianoquinodimetano (TCNQ) como acceptor de carga (Figura 18), obtendo valores de condutividade da ordem de 500 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Com o resfriamento da amostra até 60 K, foi conseguido $\sigma_{\text{máx}}$ de 10^4 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

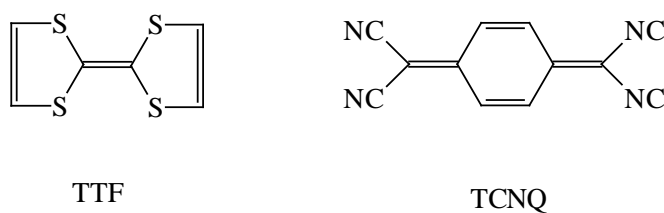


Figura 18. Estruturas dos compostos tetratiafulvaleno (TTF) e tetracianoquinodimetano (TCNQ) (FERRARIS, 1973).

Recentemente, novas aplicações para as perilenodiimidias (PDI) (Figura 2) estão concentradas no campo da eletrônica e eletro-óptica, pois sabe-se que as PDIs no estado sólido estão entre os melhores semicondutores do tipo *n* disponíveis atualmente. Semicondutores do tipo *p* são os compostos que funcionam como doadores de elétrons (ex: fenotiazinas). Já os semicondutores do tipo *n* são compostos que apresentam alta afinidade eletrônica, como as imidas aromáticas, em especial as PDIs. Assim como as PDIs, as naftalenodiimidias (NDI) também apresentam alta afinidade eletrônica, tornando ambas, moléculas com grande potencial de aplicação tecnológica (WHÜRTHNER, 2004).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve por objetivos:

1. Construção de filmes automontados de imidas aromáticas sobre dois tipos de substratos de ouro: em CDtrodos (que contém a base de policarbonato) e em eletrodos de ouro evaporado a vácuo sobre placas de vidro.
2. Caracterização dos filmes adsorvidos sobre os substratos de ouro através de métodos eletroquímicos (voltametria cíclica).
3. Estudos de caracterização morfológica dos dois tipos de eletrodos de ouro através de microscopia de força atômica.
4. Construção de filmes automontados de imidas aromáticas sobre substratos de ITO.
5. Caracterização dos filmes adsorvidos sobre os substratos de ITO através de métodos eletroquímicos (voltametria cíclica) e espectroscópicos.
6. Estudo da condutividade de imidas aromáticas na forma sólida através de sua redução química e fotoquímica.

3. MÉTODO

3.1. Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes da Aldrich: dianidrido 3,4,9,10-perilênico; cloreto de zirconila octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$); imidazol; (3-aminopropil) trietoxissilano (APTES); hidrocloreto de polialilamina (PAH); 2,4,6-colidina; 2-mercaptoetanol; 6-mercaptohexanol; 11-mercaptoundecanol; 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) e ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$). Foi usado cloreto de fosforila ($POCl_3$) da Merck.

Os seguintes solventes (grau HPLC) e reagentes foram adquiridos da Mallinckodt e James Baker: etanol, 2-propanol, clorofórmio, N,N-dimetilformamida (DMF), acetonitrila, ácido nítrico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio.

Os sais utilizados para eletroquímica foram tetrafluorborato de tetrabutilamônio da Fluka, ferroceno da Vetec, cloreto de potássio e ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) da Synth.

Os CDtrodos foram obtidos de CDs da Nipponic (modelo GL-74). Os eletrodos de ouro evaporados a vácuo sobre vidro foram adquiridos da Evaporated Metal Films Corp. Ithaca, NY (EMF). Os eletrodos de ITO foram gentilmente cedidos pelo Prof. Jean-Jaques Bonvent do Núcleo de Pesquisas Tecnológicas (NPT) da Universidade de Mogi das Cruzes.

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada (Barnstead Easypure RF). O argônio utilizado foi ultrapuro da White Martins.

As seguintes imidas aromáticas (Figura 19) já estavam disponíveis no laboratório, resultado do trabalho de outros alunos deste grupo de pesquisas: N,N'-(2-fosfonoetil)-1,2,4,5-benzeno tetracarboximida (PMI-BP); N,N'-(2-fosfonoetil)-1,4,5,8-naftalenodiimida (NDI-BP); N-(4-mercaptofenil)-N'-(2-fosfonoetil)1,4,5,8-naftalenodiimida (NDI-SH) e N,N'-(2-fosfonoetil)-3,4,9,10-perilenodiimida (PDI-BP).

3.2. Equipamentos

Os seguintes equipamentos disponíveis no laboratório foram utilizados: sonificador de banho modelo 8891 da Cole-Parmer, potenciostato/galvanostato Autolab – PGSTAT30 com software GPES 4.9.006 e eletrodos da Metrohm; espectrofotômetro UV/Vis modelo Carry 50 (Varian). As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas através de um

aparelho Shimadzu SPM 9600, utilizando o modo dinâmico (sem contato) com um *cantilever* PPR NCHR-20 (Nanoworld).

Para as medidas de condutividade utilizou-se: Fonte de alimentação de 30 V da CC Sun – 302 e multímetro Tektronix DMM912.

3.3. Crescimento de filmes ultrafinos sobre eletrodos de ouro

3.3.1. Eletrodos de CD-Rs (CDtrodos)

Para utilizar o CD, foi removida a camada polimérica de proteção para deixar exposta a parte metálica. Para isso, foi aplicado ácido nítrico concentrado com uma pipeta Pasteur em pequenas quantidades somente sobre a camada protetora do CD (não permitindo que o ácido entrasse em contato com o policarbonato do CD) até que esta ficasse coberta por completo. Após 5 minutos a camada polimérica se desprende e a remoção foi feita com jatos de água deionizada (ANGNES, 2000).

Com uma tesoura grande ou guilhotina o CD foi cortado em pequenas tiras (2 cm x 0,5 cm). Faz-se necessário salientar a importância do tratamento com ácido nítrico para a remoção da camada protetora do CD antes de cortá-lo, haja vista que a tesoura pode danificar a fina camada de metal fazendo com que esta se desprenda do substrato de policarbonato. Ressalta-se também, que é de extrema importância que logo que a camada protetora for removida e as tiras cortadas, estas sejam imediatamente utilizadas, pois a superfície do eletrodo pode adsorver contaminantes físicos (grãos de poeira) e químicos (substâncias misturadas ao ar), o que pode gerar falhas na formação das monocamadas a serem depositadas.

Foram aplicadas duas técnicas para o crescimento dos filmes: (a) através da adsorção direta da imida N-(4-mercaptofenil)-N'-(2-fosfonoetil)-1,4,5,8-naftalenodiimida (NDI-SH) e (b) a partir da modificação química de moléculas com a configuração SH-(CH₂)_n-OH (mercaptoalcanóis). As Figura 19 e 20 mostram as imidas e os mercaptoalcanóis respectivamente utilizados neste projeto.

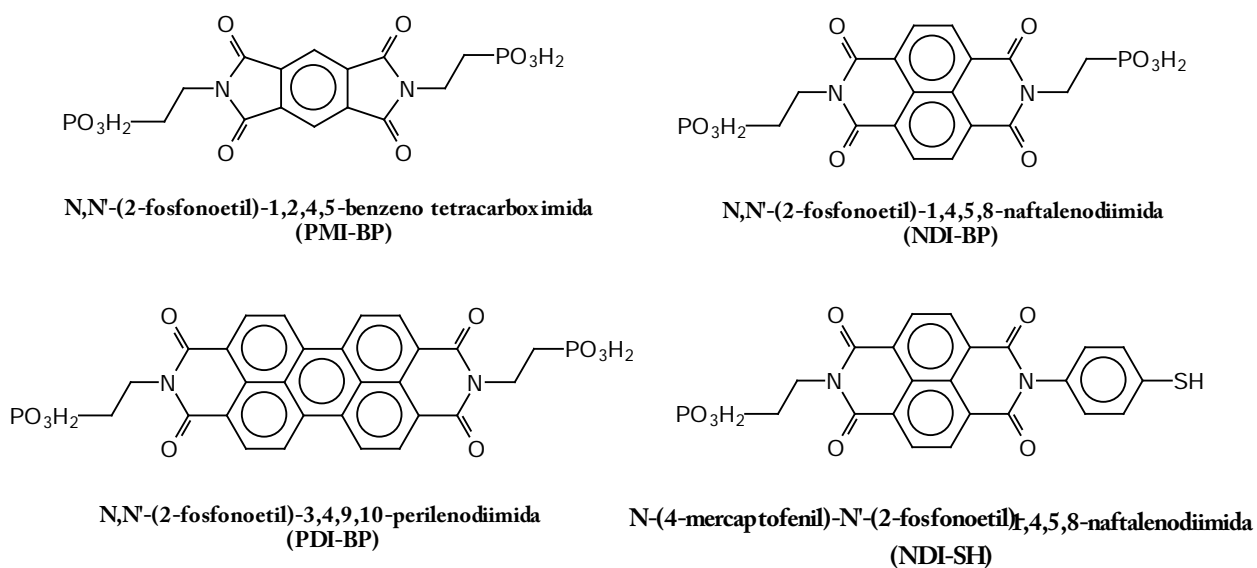


Figura 19. Estruturas de diimidas aromáticas utilizadas neste trabalho.

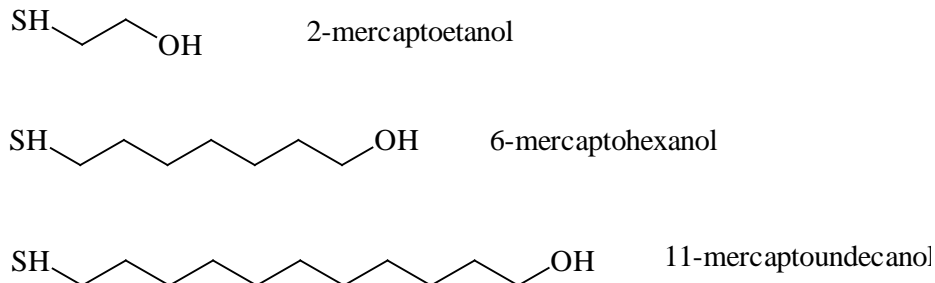


Figura 20. Moléculas usadas como camada iniciadora.

(a) *Adsorção direta da imida NDI-SH:* Foi inserida uma pequena quantidade da solução da imida (~1 mM) em DMF (a sua solubilização foi conseguida em DMF a 60°C em agitação constante por no mínimo 10 minutos) com uma micropipeta, somente sobre a parte metálica, não permitindo que o policarbonato entrasse em contato com o solvente. A solução ficou sobre o CDtrodo durante 24 horas. Ao término desta etapa, este foi lavado

abundantemente com água deionizada a fim de remover o excesso de imida depositada sobre o ouro (Figura 21).

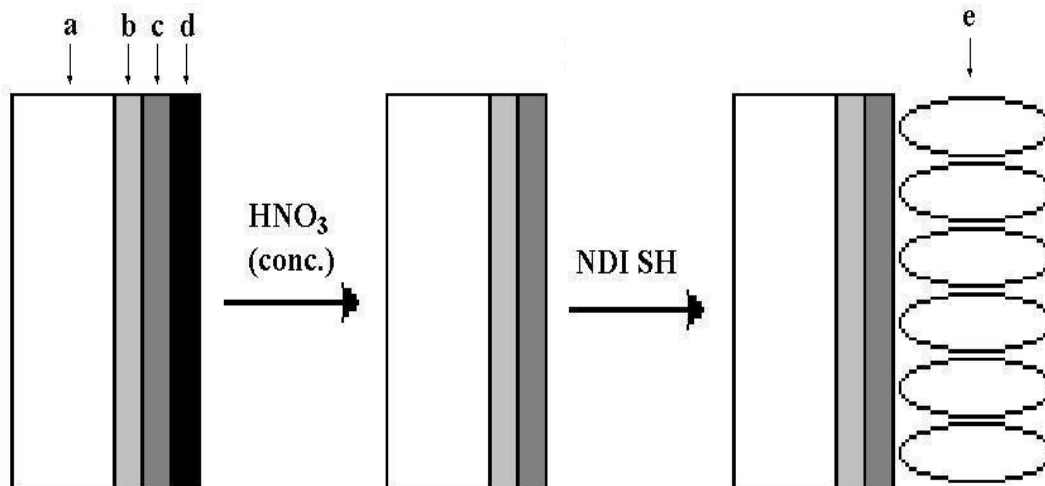


Figura 21. As diversas camadas que compõem um CD e as etapas da preparação dos Cd-trodos para o crescimento dos filmes. (a) base de policarbonato, (b) corante fotossensível, (c) camada de ouro de 50 a 100 nm, (d) camada polimérica protetora, (e) monocamada da imida NDI-SH.

(b) *Modificação química de moléculas com a configuração $SH-(CH_2)_n-OH$ (mercaptoalcanóis):* A princípio produziu-se quatro eletrodos (Cd-trodos). Um foi usado como controle e três foram expostos a soluções etanólicas 1 mM de diferentes tipos de mercaptoalcanóis por um período de 24 horas (Tabela 2), para que a monocamada adsorvida ficasse perfeitamente organizada e sem pequenas falhas ou poros.

Tabela 2. Os diferentes tipos de mercaptoalcanóis utilizados como camada iniciadora no crescimento dos filmes nos Cd-trodos.

Solução	Cd-trodo
Etanol (controle)	01
2-mercaptoetanol	02
6-mercaptohexanol	03
11-mercaptoundecanol	04

Ao final desta etapa, os eletrodos foram lavados abundantemente com etanol e água deionizada. Em seguida, os substratos agora terminados com grupos hidroxila (Figura 22), foram fosforilados através de uma solução de POCl_3 0,1 M em acetonitrila por 30 minutos (adicionou-se também colidina na mesma proporção para neutralizar o HCl que se forma na reação). Ao término da fosforilação, os CDtrodos foram mergulhados por 24 horas em solução aquosa de cloreto de zirconila octahidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 5 mM, que ataca os grupos PO_3H_2 (BROCHSZTAIN, 2002).

Por ultimo, fez-se a deposição das imidas que apresentam ácido fosfônico nas extremidades (PMI-BP, NDI-BP, PDI-BP) formando assim ligações através do fosfonato de zircônio. Os eletrodos ficaram imersos em solução 1 mM de imida por 24 horas. A Figura 22 mostra o crescimento do filme. Repetiu-se estes procedimentos para que cada imida (PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP) fosse ancorada sobre os três tipos de mercaptoalcanóis, quais sejam: 2-mercaptoetanol, 6-mercaptohexanol e 11-mercaptoundecanol.

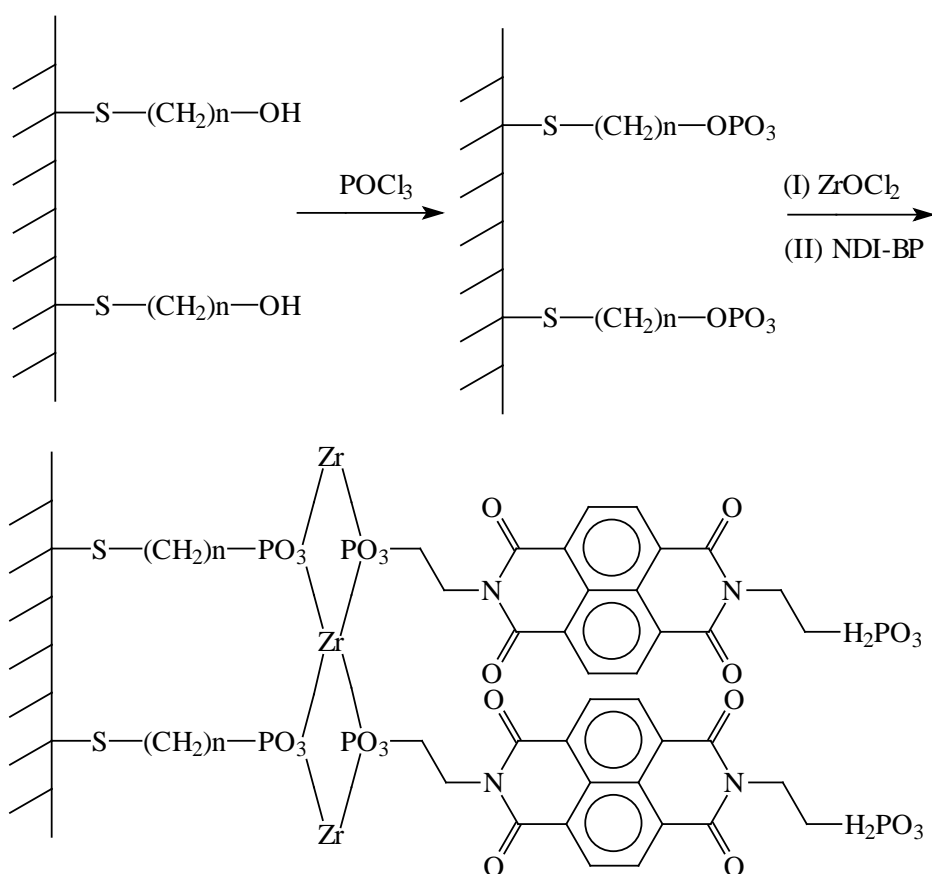


Figura 22. Crescimento das camadas sobre os eletrodos. No exemplo utilizou-se a imida NDI-BP.

3.3.2. Eletrodos de ouro evaporados a vácuo sobre vidro

Os eletrodos de ouro produzidos por evaporação á vácuo (*sputtering*) sobre placas de vidro foram adquiridos da empresa americana Evaporated Metal Films (doravante denominados eletrodos EMF). A limpeza dos eletrodos EMF foi feita de acordo com procedimentos publicados por HUA-ZHONG YU (2001). Estes foram imersos em “solução piranha” (H_2SO_4 concentrado e H_2O_2 30% na proporção 3:1) (Cuidado: solução altamente reativa, deve ser manuseada com extrema cautela e com equipamentos de segurança) por 5 minutos e por fim foram lavados abundantemente com água deionizada e utilizados imediatamente após a limpeza.

Cabe ressaltar que a limpeza adotada para os CDtrodos (ácido nítrico concentrado) também foi testada nos eletrodos EMF, não notando-se nenhuma diferença nos resultados finais. Fato que pode ser explicado pela ausência de uma camada de óxido estável sobre a superfície do ouro (metal nobre), portanto a limpeza é destinada principalmente a remoção de contaminantes físicos (poeira e gordura). Os mesmos procedimentos adotados para o crescimento dos filmes nos CDtrodos foram repetidos para os eletrodos evaporados a vácuo sobre vidro, com a vantagem de poder imergir os eletrodos nas soluções orgânicas.

3.4. Crescimento de filmes ultrafinos sobre eletrodos de ITO

Antes da utilização, os eletrodos foram submetidos a um processo de limpeza em sucessivos banhos de ultrassom: clorofórmio por 30 minutos a 40°C para a remoção de gordura, etanol por 10 minutos a 25°C para remover o clorofórmio do eletrodo e água deionizada por 10 minutos a 25°C . Após secagem com fluxo de argônio, estes passaram por um tratamento de ativação, ou seja, procurou-se aumentar a densidade de grupos hidroxil em sua superfície. Usou-se uma solução composta por água, hidróxido de amônio (NH_4OH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na proporção 5:1:1 por 30 minutos a 80°C (KIM, 1998). Em seguida os eletrodos foram lavados com água deionizada e usados imediatamente para modificação.

Foram aplicadas duas técnicas distintas para a formação dos filmes: (a) através da adsorção direta das imidas PDI-BP e NDI-BP (interação ITO-ácido fosfônico) sobre o eletrodo de ITO e (b) através da silanização da superfície do ITO com APTES. Este processo deixa a superfície rica em grupos amino, que servem de sítios reativos para formação da imida

perilênica (PDI – Figura 2B) através da ligação covalente entre os grupos amino e o dianidrido perilênico (síntese *in situ*) (Figura 3A).

(a) *Adsorção direta das imidas PDI-BP e NDI-BP*: Foram preparadas soluções aquosas 1mM das imidas PDI-BP e NDI-BP. A seguir, foram imersos eletrodos de ITO nas soluções e através da interação ITO-ácido fosfônico, as imidas ancoraram-se ao eletrodo, formando uma monocamada por automontagem.

Para a continuação do crescimento dos filmes, os eletrodos foram imersos em solução aquosa de cloreto de zirconila octahidratado 5 mM. Após esta etapa, os eletrodos são imersos novamente nas soluções de imida e através da ligação do fosfonato de zircônio (Figura 23) uma nova camada de imida se ancora ao filme. Para fim de controle, utilizou-se eletrodos que foram imersos apenas nas soluções de imida, excluindo-se a etapa de zirconação. O tempo de incubação dos eletrodos nas soluções foi de 24 horas em todas as etapas.

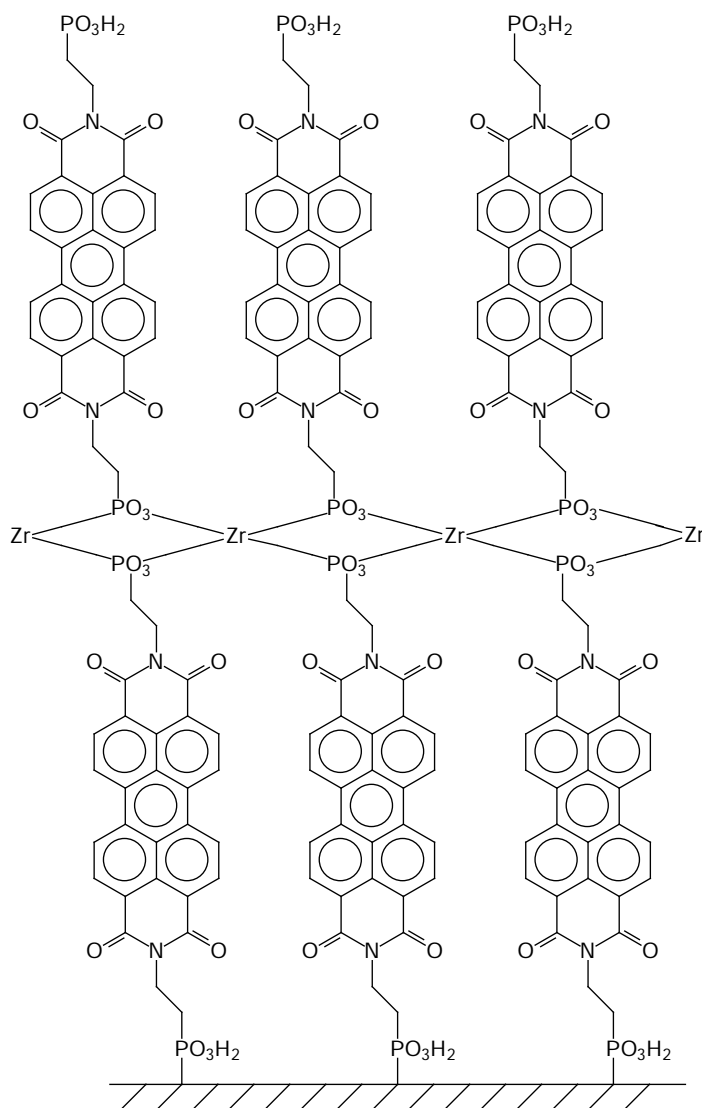


Figura 23. Visão esquemática de um filme multicamadas. A imida ancora-se ao ITO através da interação ITO-ácido fosfônico e a continuação do crescimento do filme ocorre via fosfonato de zircônio.

(b) *Silanização da superfície do ITO:* Os eletrodos, já ativados, foram lavados com tolueno e em seguida incubados em uma solução de tolueno (50 mL) purgado com argônio (1 a 3 minutos) e APTES (0,5 mL) por um período de 24 horas em um recipiente fechado. Colocou-se o recipiente dentro de um dessecador para evitar que moléculas de água entrassem em contato com a solução, tendo em vista que o APTES se polimeriza na presença desta. Por fim, lavou-se os eletrodos respectivamente com tolueno, 2-propanol e água deionizada.

Para a formação de ligações covalentes entre o dianidrido perilênico e o eletrodo aminado, aqueceu-se uma mistura de imidazol (10 g) e DMF (5 mL) a 120 °C, então foi adicionado 6 mg (~1 mM) de dianidrido perilênico. A solução permaneceu alguns minutos

sob agitação magnética para a completa dissolução do dianidrido (TRINDADE, 2008). Os eletrodos foram imersos na solução e reagiram por 30 minutos à mesma temperatura. Após a reação os eletrodos foram lavados com DMF a 120°C, DMF em temperatura ambiente e água deionizada.

Para a continuação do crescimento do filme, foi adicionada uma camada de PAH sobre os eletrodos. Para esta etapa, foi preparada uma solução com 10 g de imidazol e 5 mL de DMF, que foi aquecida até 120 °C. Seguidamente, adicionou-se 8,5 mg de PAH e após esta dissolver por completo inseriu-se os eletrodos, que reagiram por 30 minutos. Para a lavagem dos eletrodos foi aplicado o mesmo procedimento da etapa de reação com o dianidrido. A Figura 24 define detalhadamente os procedimentos.

Os métodos adotados para o crescimento dos filmes estão resumidos em um organograma, assim como os tipos de substratos utilizados. (Figura 25).

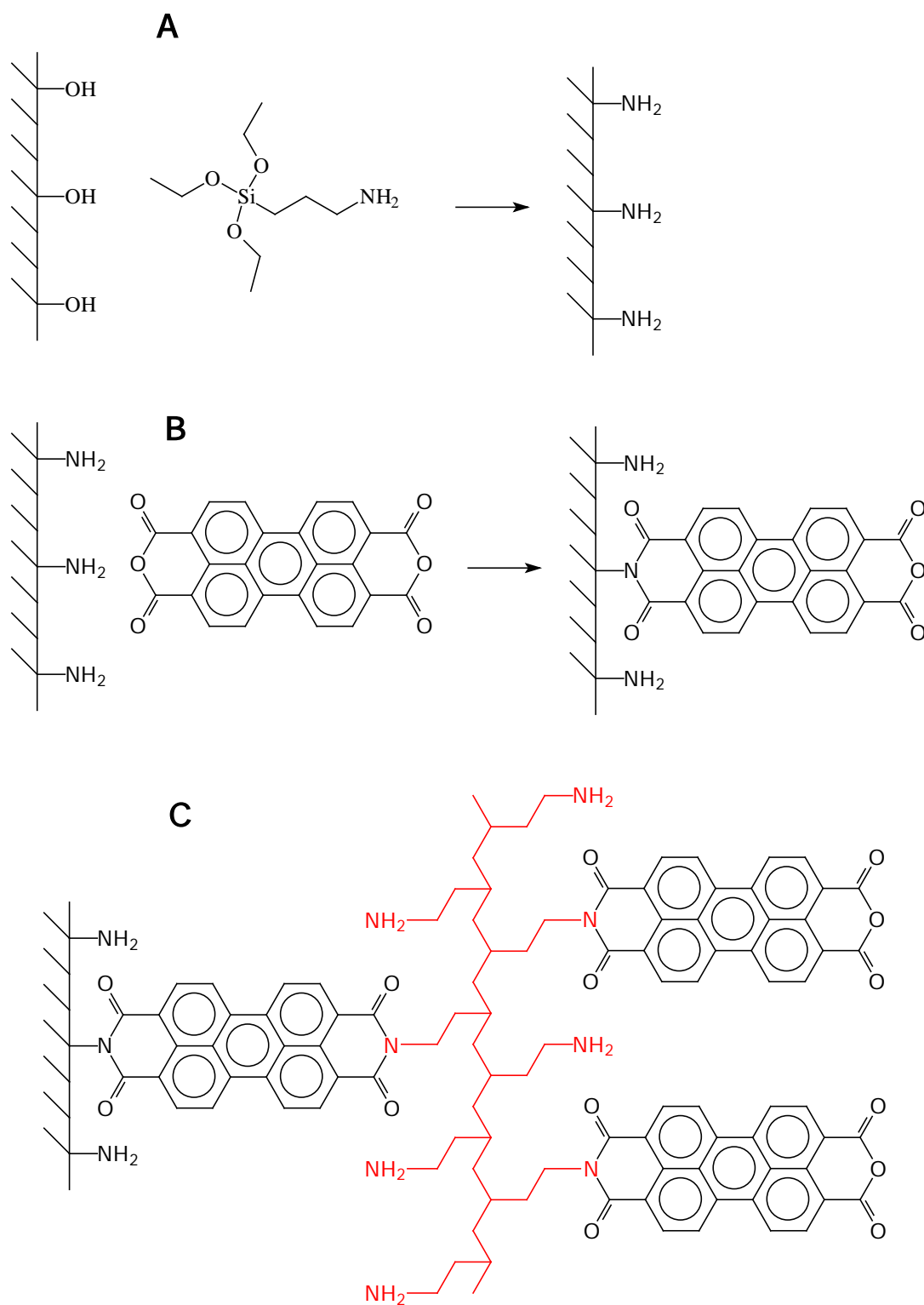


Figura 24. (A) Etapa inicial do processo, o eletrodo é silanizado com APTES. (B) A superfície aminada é reagida com dianidrido perilênico e ocorre a formação da monoimida perilênica. (C) Para a continuação do filme é adicionado PAH, que serve de novo sítio para a formação de imida.

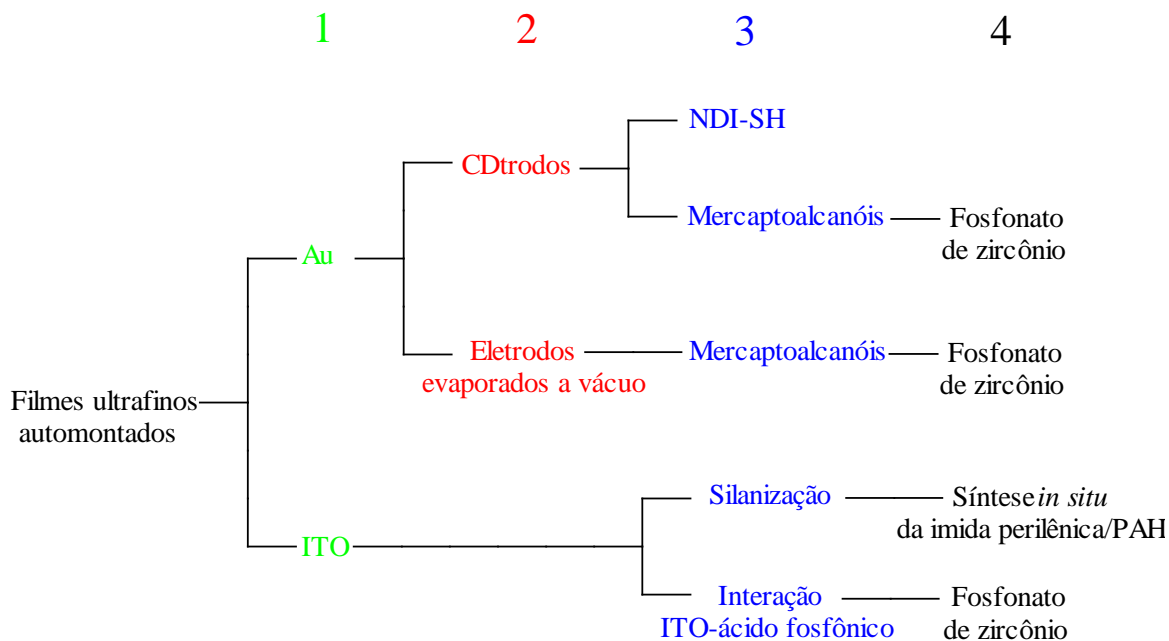


Figura 25. Organograma resumido dos objetivos deste projeto. (1) Tipos de eletrodos utilizados. (2) Tipos de substratos. (3) Técnicas de adsorção da camada iniciadora. (4) Técnicas para continuação do crescimento do filme.

3.4.1. Estudos eletroquímicos

Ensaio de voltametria cíclica foram realizados utilizando-se uma célula convencional de três eletrodos, onde o eletrodo de referência adotado foi Ag/AgCl (saturado com KCl) e o contra-eletrodo fio de platina (1 mm de diâmetro). Para as soluções aquosas, utilizou-se KCl 0,1 M como eletrólito suporte. Para as soluções em DMF utilizou-se tetrafluorborato de tetrabutylamônio 0,1 M (VIEHBECK, 1990). Todas as medidas foram realizadas com a temperatura ajustada em ~ 20 °C e as soluções foram borbulhadas com argônio por no mínimo 10 minutos.

Voltametria cíclica dos eletrodos modificados: Como eletrodos de trabalho foram utilizados os eletrodos modificados de Au e ITO. Para isto adotou-se presilhas (jacaré) de metal para prendê-los e fazer o contato elétrico. Foi imersa uma área de 1 cm^2 dos eletrodos na solução (é importante delimitar uma área do eletrodo a ser imersa, pois a corrente observada no voltamograma é proporcional a área imersa).

Voltametria cíclica das imidas em solução: Como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de disco de ouro da Metrohm (2 mm de diâmetro). Preparou-se uma solução 1 mM da imida NDI-BP e 0,1 M de tetrafluorborato de tetrabutílamônio em 5 mL de DMF. Para evitar o uso desnecessário da imida na preparação da solução, foi feita uma adaptação na célula eletroquímica, já que esta trabalha com volume superior a 50 mL. Foi inserido dentro da célula um pequeno recipiente cilíndrico com capacidade de 15 mL e diâmetro de 3 cm, onde todos os eletrodos encaixavam-se perfeitamente. Os ensaios foram realizados sem obstáculos e com a vantagem da economia da imida e solvente.

3.4.2. Estudos espectroscópicos

Espectros de absorção no UV/vis foram obtidos dos eletrodos de ITO somente, uma vez que os de ouro não são transparentes. Os eletrodos foram cuidadosamente inseridos com uma pinça no espectrofotômetro (dentro do porta-cubetas) e foram apoiados para que ficassem na posição vertical. As janelas de trabalho foram: para a NDI-BP, 317 a 800 nm; para a PDI-BP, 350 a 800 nm.

3.5. Estudos com imidas aromáticas na forma sólida

Primeiramente, as imidas PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP foram trituradas em um almofariz de ágata até que ficassem na forma de um fino pó. Para a redução química e conseqüente formação do ânion radical, cada imida foi dopada ora com ditonito de sódio, ora com DABCO, na proporção 1:20 (uma parte de dopante e 20 partes de imida). Utilizou-se cerca de 2 mg de imida e ~0,1 mg de dopante. A mistura dopante-imida foi homogeneizada e inserida no fino capilar de vidro do aparato utilizado para a medição. Em seguida foi comprimida até formar um pequeno *pellet*. Estas medidas foram realizadas em temperatura ambiente e numa sala escura.

Todas as medidas de condutividade foram feitas através de um aparato construído especificamente para isso (WUDL, 1990), que consiste em uma caixa de teflon com 9,5 cm de comprimento, 9 cm de largura e 4,5 cm de altura. O aparato possui um micrômetro adaptado que ao mesmo tempo em que comprime o material dentro de um capilar de vidro formando uma pequena pastilha, permite medir o seu comprimento com grande precisão (Figura 26).

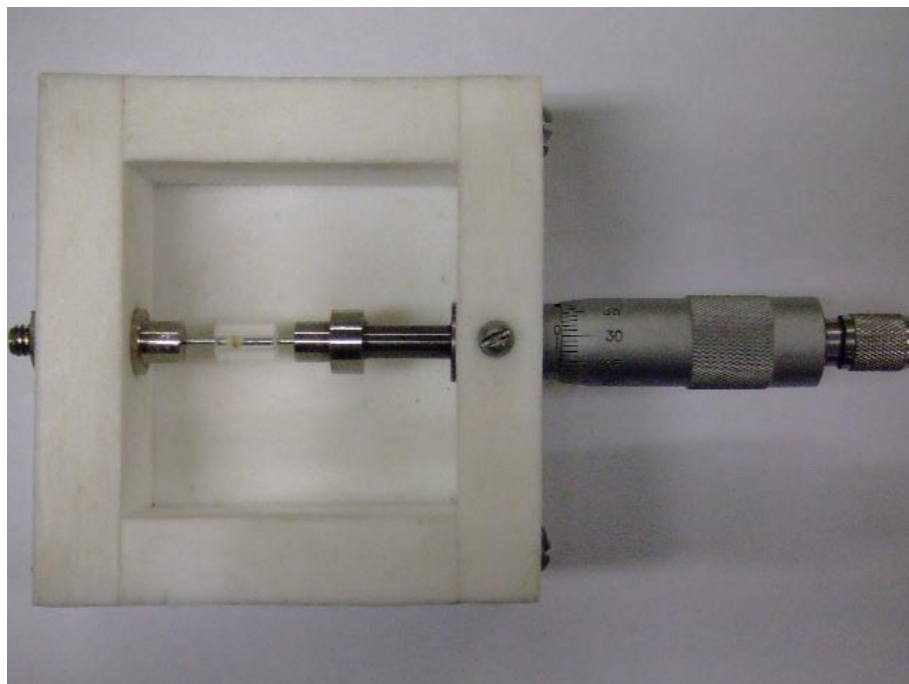


Figura 26. Aparato usado para medidas em sólidos microcristalinos.

Para a redução fotoquímica, as imidas foram dopadas com DABCO também na proporção de 1:20 e as medidas foram realizadas com irradiação solar. O sistema para a realização das medidas foi montado da seguinte maneira:

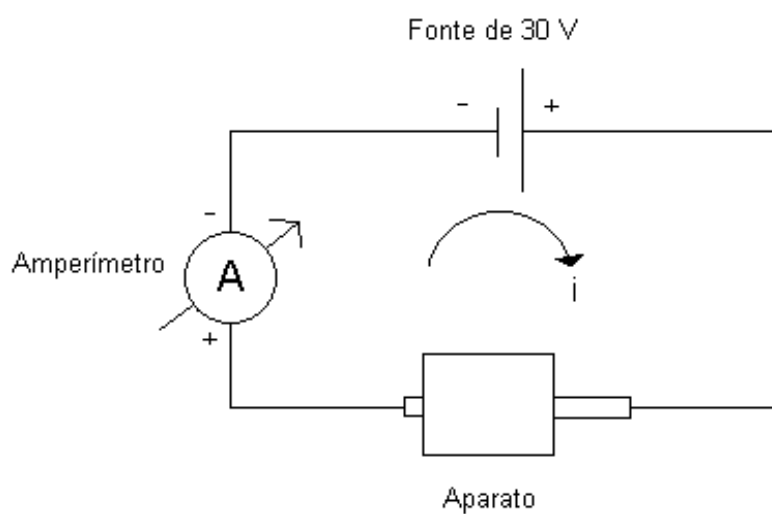


Figura 27. Esquema do sistema usado nas medidas.

Os valores de condutividade foram calculados através da equação:

$$\sigma = \frac{i/A}{V/L}$$

Onde i é a corrente medida no amperímetro, A é a área da seção transversal do capilar onde o pó é introduzido, V foi fixado em 30 V. L é o comprimento da pastilha formada dentro do capilar, que foi medido através do micrômetro instalado no aparato.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Filmes ultrafinos em eletrodos de ouro

4.1.1. Caracterização morfológica dos substratos de ouro

Uma vez que existem poucos estudos na literatura utilizando CDtrodos para a construção de SAMs (HUA-ZHONG YU, 2001), inicialmente foi feita a caracterização morfológica dos CDtrodos, comparando-os com substratos de ouro tradicionais (EMF). Deve-se ressaltar que a camada de ouro dos CDtrodos também é depositada por *sputtering*, de acordo com dados disponíveis (www.kodak.com), mas sobre uma base de policarbonato. A aparência geral dos dois substratos pode ser comparada na fotografia da Figura 28. Detalhes técnicos dos substratos podem ser encontrados no Apêndice A. Os estudos morfológicos foram realizados através da microscopia de força atômica (AFM). Hua-Zhong Yu (2001) publicou um estudo semelhante, comparando um CDtrodo com um eletrodo comercial de ouro depositado sobre vidro, mas este autor utilizou microscopia de tunelamento eletrônico, não constando no seu artigo estudos com AFM.

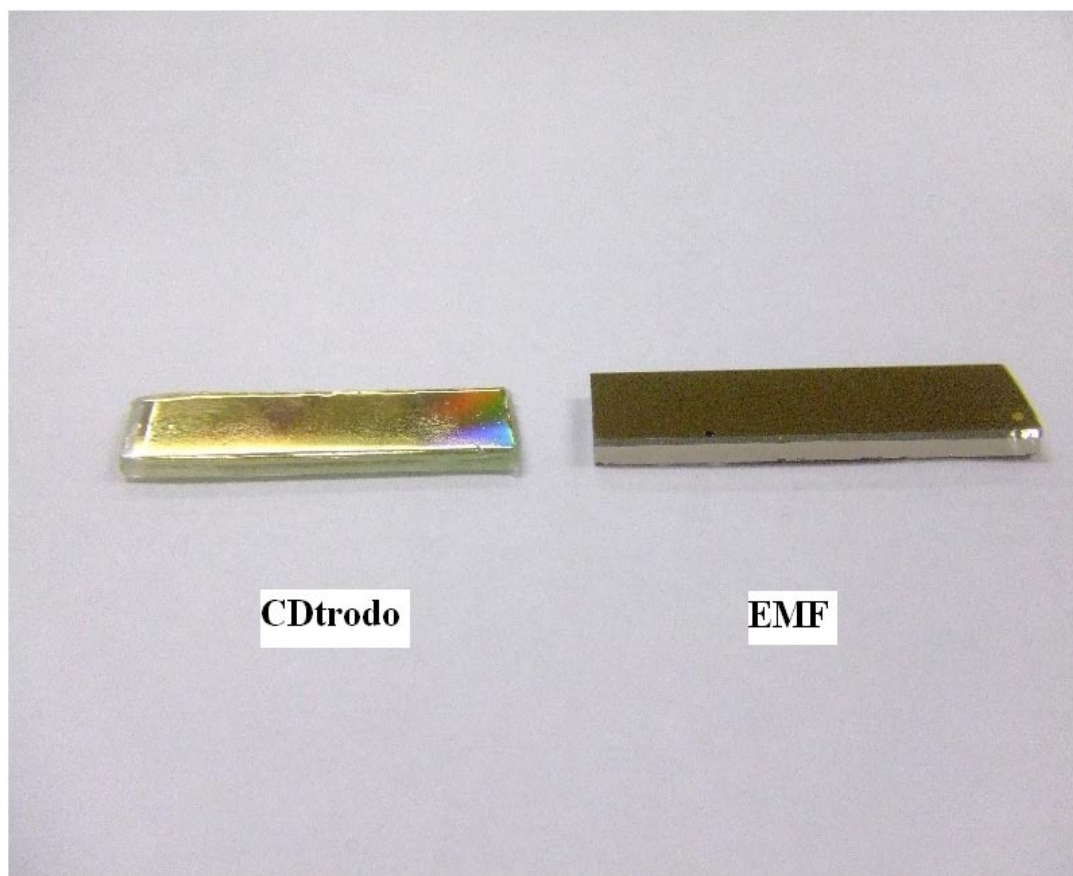


Figura 28. Foto comparativa entre os dois tipos de eletrodos de ouro utilizados. CDtrodos, que são produzidos por *sputtering* sobre policarbonato e eletrodos adquiridos da EMF, que são produzidos pela mesma técnica sobre placas de vidro.

As imagens de AFM nas Figuras 29 e 30 mostram que a superfície dos eletrodos EMF possui grânulos com cerca de 8 nm de altura. Esta granulação, a qual é usualmente observada em eletrodos de ouro evaporados á vácuo, é indesejável para o estudo de SAMs por AFM, uma vez que a espessura das monocamadas é de menor magnitude do que os grânulos de ouro do eletrodo. As imagens de AFM dos CDtrodos (Figuras 31 e 32), por outro lado, mostram claramente os sulcos (*tracks*) de *ca.* 100 nm de profundidade existentes no CD, onde a informação é gravada. No entanto, quando medida na porção plana entre dois sulcos, a rugosidade da superfície do ouro é consideravelmente menor do que aquela observada com os eletrodos EMF, mostrando grânulos com variações de altura da ordem de 8 nm (Figuras 31 e 32).

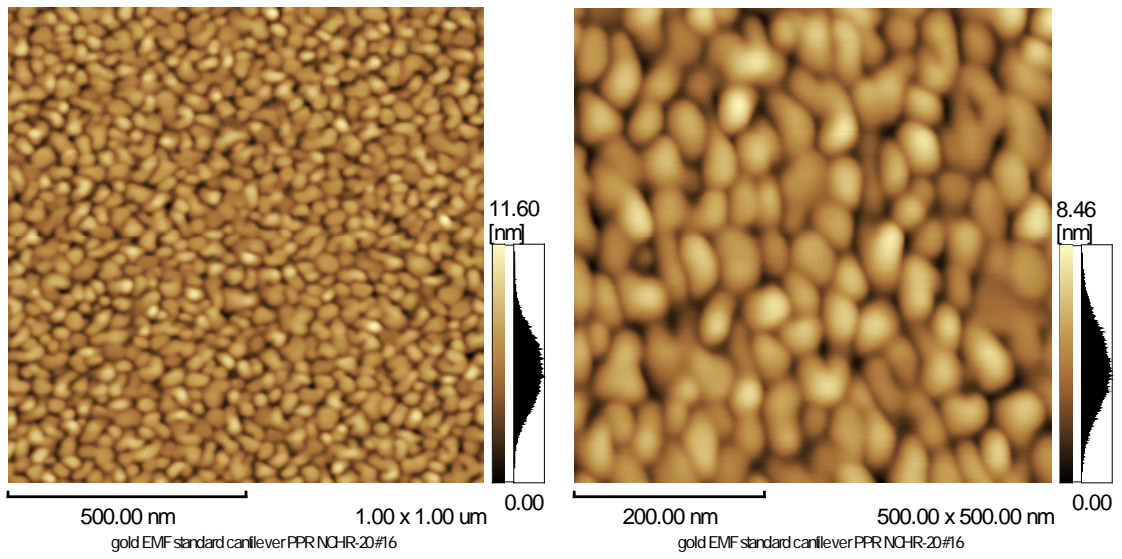


Figura 29. Imagens de AFM do eletrodo EMF.

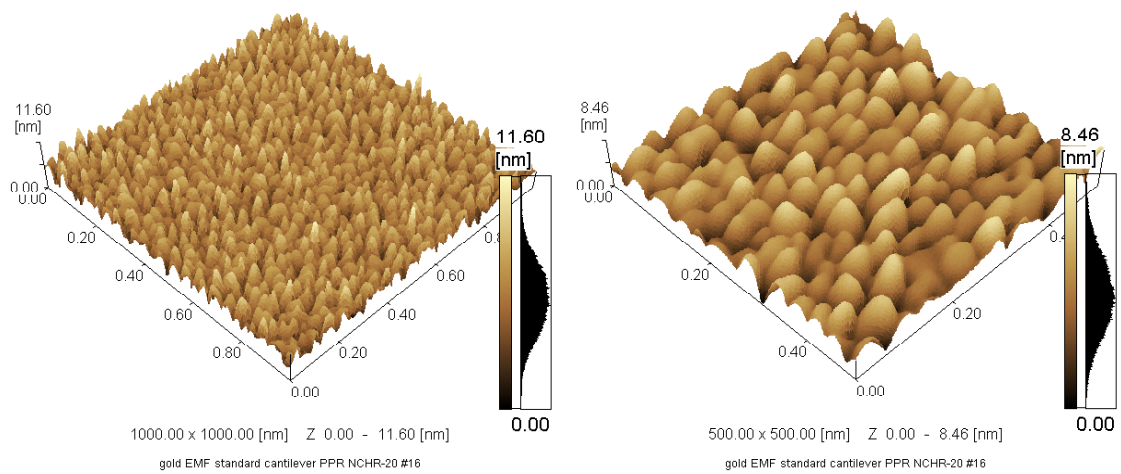


Figura 30. Detalhes do perfil da imagem do eletrodo EMF.

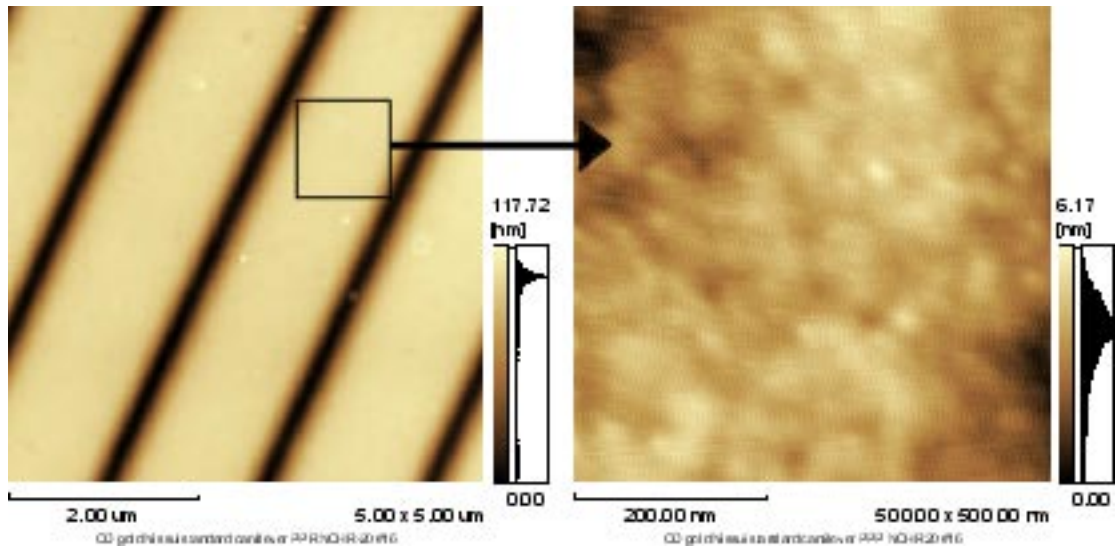


Figura 31. Imagens de AFM de um CDtrodo. Notam-se claramente as trilhas existentes no CD. A imagem da direita mostra um zoom da região existente entre dois sulcos.

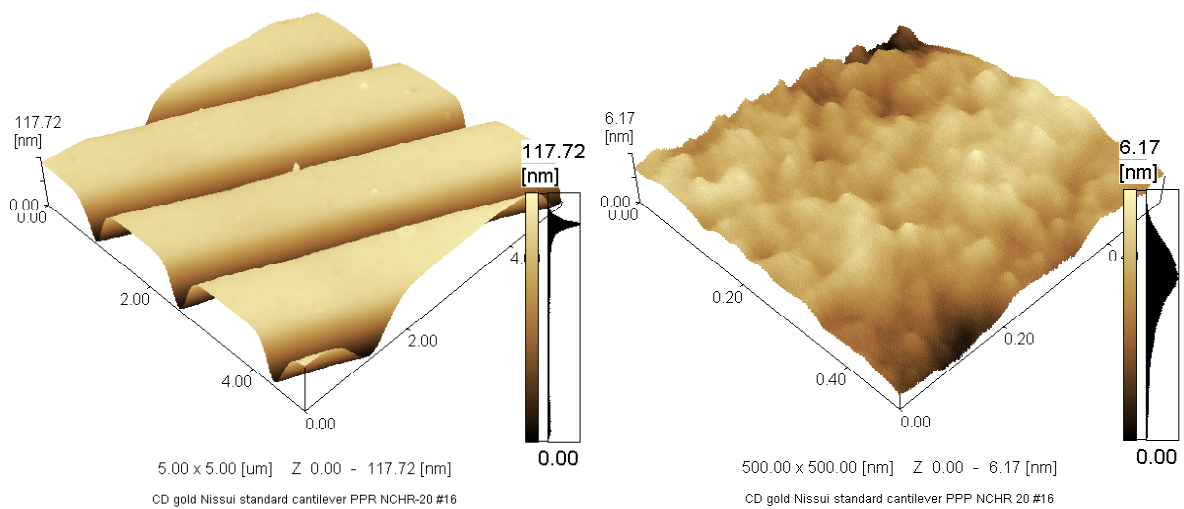


Figura 32. Detalhes do perfil da imagem do CDtrodo.

Pode-se concluir das Figuras 29 a 32 que a superfície de ouro dos CDtrodos (na região entre os sulcos) é de melhor qualidade do que a superfície dos eletrodos EMF, o que está de acordo com as observações de Hua-Zhong Yu (2001) utilizando microscopia de tunelamento eletrônico. Estas observações apontam para uma grande vantagem dos CDtrodos, dado o custo muito mais elevado dos substratos comercializados pela EMF e outras empresas (vide Apêndice A). Enquanto um único espécime da EMF com 2,5 x 7,5 cm custa cerca de \$ 5-6 (sem taxas de importação), um único CD de ouro custa cerca de \$ 2 e pode ser recortado em dezenas de CDtrodos.

Infelizmente, a deposição de filmes de imidas aromáticas sobre os eletrodos de ouro não levou a alterações morfológicas detectáveis por AFM, em relação aos substratos não modificados, tanto no caso dos CDtrodos como dos eletrodos EMF, apesar de estudos eletroquímicos revelarem a presença dos filmes (vide infra). Isto se explica pela presença dos grânulos na superfície do ouro. O crescimento dos filmes provavelmente acompanha a rugosidade do substrato, e portanto não é possível detectar o filme por AFM, pois a cada monocamada depositada os grânulos observados seriam as próprias moléculas do filme que recobririam perfeitamente a superfície do eletrodo. Desta forma, o uso de AFM no presente estudo se restringiu à caracterização dos substratos não modificados.

A busca por superfícies de ouro ultra-lisas tem sido um objeto de intensa pesquisa nos últimos anos, motivada pelo desenvolvimento de técnicas como AFM. Vale ressaltar que em 2004, Grupta et.al demonstraram uma forma de obtenção de eletrodos de ouro ultra-lisos. A metodologia apresentada consiste em evaporar o ouro sobre placas de mica, pois sabe-se que a mica é um dos substratos mais lisos conhecidos atualmente. Em seguida, a mica já com o metal depositado é colada em uma placa de vidro com a parte da superfície em que foi evaporado o ouro fazendo o contato (como se fosse um sanduíche com o ouro entre as placas de mica e vidro). A mica é retirada mecanicamente com ou sem a ajuda de um solvente. A técnica é conhecida como *template-stripping* e gera superfícies de ouro extremamente lisas (com grânulos de ~0,4 nm de altura), que seria mais adequada para o estudo da morfologia de filmes ultrafinos.

4.1.2. Crescimento dos filmes

(a) *Deposição direta de uma SAM de NDI tiol-substituída:* A imida NDI-SH (Figura 19) foi projetada e sintetizada com a finalidade específica de ancorar diretamente no ouro através do seu grupamento tiol (SH) pela técnica de automontagem (Figura 33). Na extremidade oposta ao tiol, a molécula apresenta um ácido fosfônico que pode ser utilizado para continuar o crescimento do filme através da técnica do fosfonato de zircônio, gerando assim um filme multicamadas.

Um dos obstáculos encontrados nesta etapa deve-se a baixa solubilidade desta imida na maioria dos solventes orgânicos ou água. A solubilização foi conseguida apenas em DMF ou DMSO a quente (cerca de 60° C). Apesar do aquecimento e agitação, a máxima concentração conseguida foi 1mM. Durante a incubação do CDtrodo em uma solução da imida NDI-SH em DMF, verificou-se que este solvente, assim como a maioria dos solventes orgânicos, ataca a base de policarbonato do CD danificando-o totalmente em apenas alguns minutos (Tabela 3).

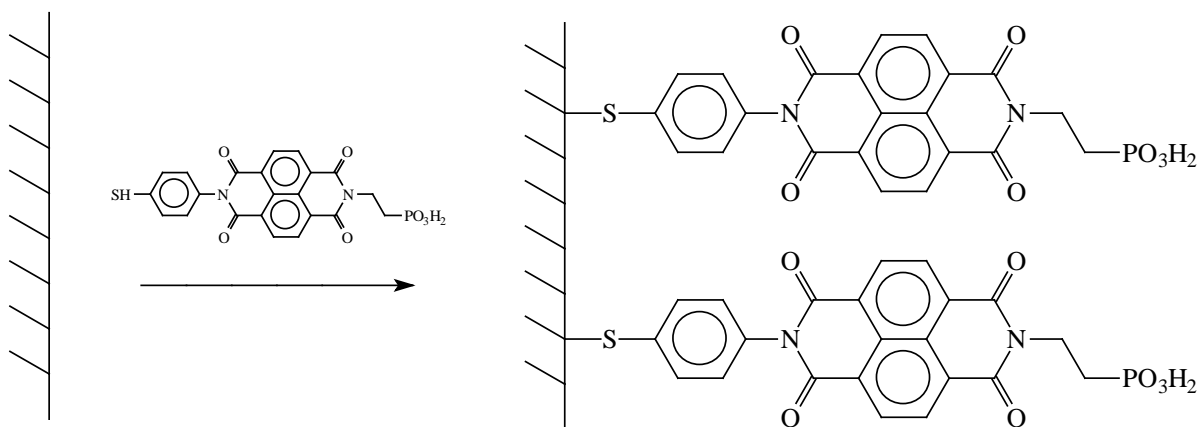


Figura 33. Adsorção da imida NDI-SH sobre um eletrodo de Au.

Tabela 3. Tabela de compatibilidade de algumas substâncias com o policarbonato que forma a base dos CDtrodos (<http://www.fiboxusa.com/pdf/ChemResV707.pdf>).

Substância	Resistência
Ácido nítrico (10%)	Satisfatória
Ácido nítrico (50%)	Satisfatória
Acetona	Não satisfatória
Clorofórmio	Não satisfatória
Dimetilformamida	Não satisfatória
Dimetilsulfóxido	Não satisfatória
Etanol	Satisfatória
Água	Satisfatória

Para superar este problema foi inserida uma pequena quantidade da solução de NDI-SH em DMF somente sobre o ouro, não permitindo que esta entrasse em contato com a base de policarbonato do CD. Este método não é totalmente satisfatório, pois o CDtrodo com a solução sobre o ouro deve ficar em um recipiente fechado por 24 horas, o que acarreta a saturação do recipiente com vapores do solvente. Estes vapores são suficientes para danificar levemente o policarbonato, porém sem comprometer a estrutura dos eletrodos. Cabe citar que não foram encontrados trabalhos na literatura que utilizam solventes orgânicos (exceto etanol) juntamente com os CDtrodos. Esta incompatibilidade com solventes orgânicos, inviabiliza, por exemplo, o estudo eletroquímico dos filmes formados sobre os CDtrodos nestes solventes, sendo possível apenas a sua utilização em soluções aquosas e etanólicas (HUA-ZHONG YU, 2004). Após a realização destes procedimentos estudos eletroquímicos revelaram que houve deposição de uma monocamada da imida NDI-SH sobre o CDtrodo (vide infra).

(b) *Automontagem de filmes de imidas aromáticas sobre SAMs de mercaptoalcanóis:* Esta técnica foi adotada para facilitar o crescimento dos filmes, tendo em vista que os mercaptoalcanóis são facilmente solubilizados em etanol, que é um dos poucos solventes que o policarbonato suporta. Sendo assim, neste método não houve problemas de solubilidade (como na técnica da imida NDI-SH) e nem de incompatibilidade do substrato de policarbonato com o solvente.

Nos trabalhos encontrados na literatura que envolvem a adsorção de tióis em geral, os autores utilizam diversas concentrações de soluções, que variam de 0,1 mM a 1 M (NUZZO, 1987; BAIN, 1989). Neste trabalho, foi adotada a concentração de 1 mM por esta ser satisfatória para o crescimento das monocamadas e conseguinte economia de reagentes.

Infelizmente não foi possível eliminar totalmente o uso de solventes orgânicos nesta técnica, pois na etapa de fosforilação (Figura 34) é necessária a utilização de um solvente anidro e aprótico (acetonitrila). A Figura 35 mostra a neutralização do HCl que se forma na reação pela colidina adicionada previamente.

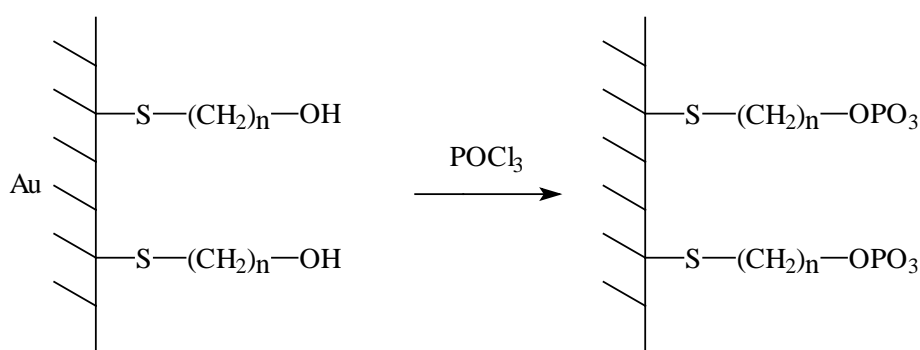
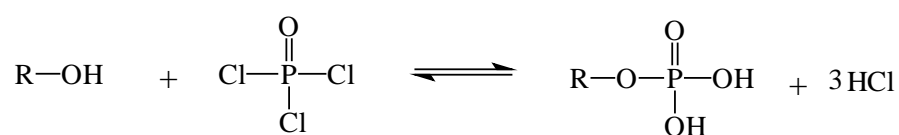


Figura 34. Etapa de fosforilação dos mercaptoalcanóis adsorvidos sobre o ouro.

A



B

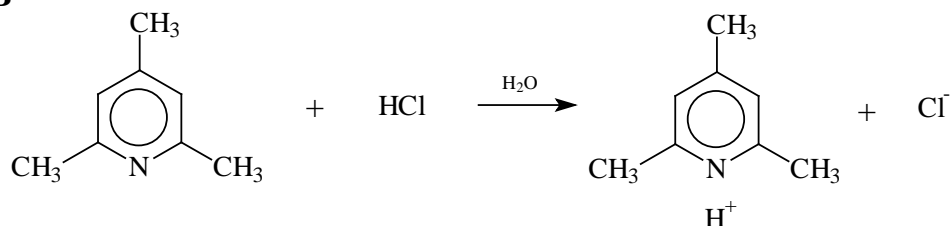


Figura 35. (A) Reação de grupos hidroxila com o cloreto de fosforila, resultando na liberação de ácido clorídrico. (B) Reação de neutralização do ácido formado, com 2,4,6-colidina.

Nesta etapa, também foi necessário espalhar a solução somente sobre a camada de ouro, pois sabe-se que a acetonitrila, assim como o DMF, ataca violentamente a base de policarbonato do CD. Porém, por esta etapa ser rápida (cerca de 30 minutos), não ocorre ataque por vapor do solvente. Em seguida, as imidas contendo ácidos fosfônicos nas extremidades (PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP) foram ancoradas sem maiores problemas, pois esta etapa foi feita em água.

Devido à impossibilidade de se trabalhar em meio orgânico com os CDtrodos (por possuírem a base de policarbonato), foram utilizados eletrodos de ouro evaporados a vácuo sobre vidro, que possibilita o seu manuseio em solventes orgânicos.

Cabe ressaltar que a limpeza adotada para os CDtrodos (ácido nítrico concentrado) também foi testada nos eletrodos evaporados a vácuo, não notando-se nenhuma diferença nos resultados finais. Fato que pode ser explicado pela ausência de uma camada de óxido estável sobre a superfície do ouro (metal nobre), portanto a limpeza é destinada principalmente a remoção de contaminantes físicos (poeira e gordura). Os mesmos procedimentos adotados para o crescimento dos filmes nos CDtrodos foram repetidos para os eletrodos evaporados a vácuo, com a vantagem de poder imergir os eletrodos nas soluções orgânicas, diferentemente dos CDtrodos. Este procedimento complementou os resultados do trabalho.

4.1.3. Estudos eletroquímicos em CDtrodos

Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados foram realizados dois tipos de ensaios: (1) a resposta eletroquímica de um agente redox padrão já bem conhecido, como o ferricianeto de potássio para soluções aquosas. Neste tipo de experimento, esperava-se que com a adsorção do filme sobre o eletrodo, ocorresse um bloqueio parcial da corrente resultante, uma vez que o filme serviria de obstáculo para a passagem de elétrons entre a solução e o eletrodo.

(2) O outro tipo de ensaio utilizado baseia-se na resposta eletroquímica das próprias imidas ancoradas aos eletrodos. Foi possível a realização deste experimento devido a diferença dos potenciais redox das imidas e do ferricianeto de potássio. Imidas apresentam $E_{1/2}$ em regiões menores que $-0,5V$, já o agente redox padrão utilizado apresenta $E_{1/2}$ na região de $0,25V$. Desta forma não ocorre interferência entre os sinais das imidas e do ferricianeto de potássio.

(a) *Adsorção da imida NDI-SH sobre CDtrodos*: Primeiramente foi feita voltametria cíclica do ferricianeto de potássio utilizando o CDtrodo modificado como eletrodo de trabalho. A Figura 36 mostra o voltamograma cíclico do ferricianeto de potássio (1mM) antes e depois do crescimento do filme, observa-se que a imida NDI-SH bloqueou significativamente a transferência eletrônica no eletrodo. Estes resultados mostram com clareza que houve adsorção de uma monocamada da imida sobre o ouro.

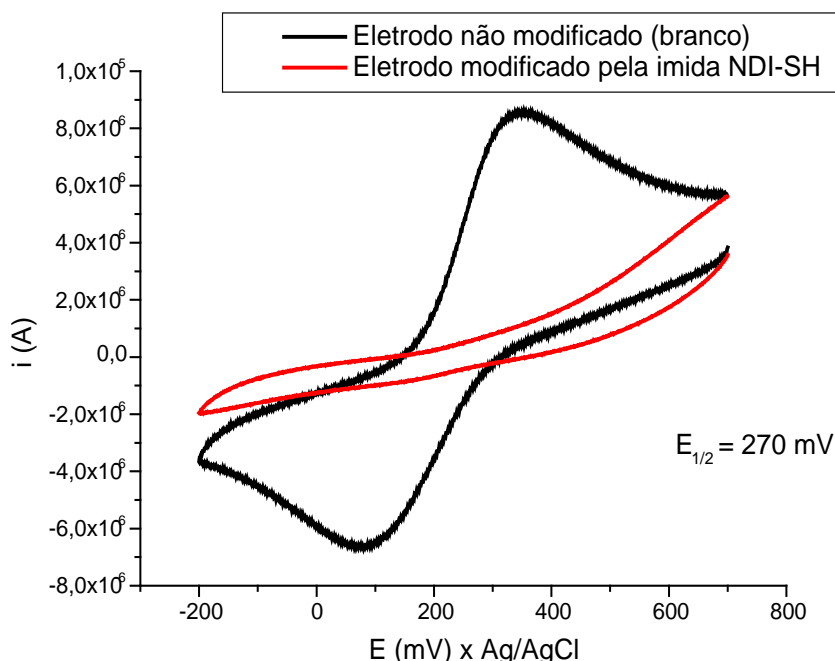


Figura 36. Voltamograma cíclico de ferricianeto de potássio (1 mM) em solução aquosa antes e depois da modificação do CDtrodo com a imida NDI-SH. Eletrólito suporte: KCl 0,1 M. Scan Rate: 100 mV/s.

Seguidamente, foi feita voltametria cíclica do eletrodo para obter-se a resposta eletroquímica da própria imida NDI-SH. No voltamograma da Figura 37, pode-se observar uma onda de redução semi-reversível próxima a -0,8 V, indicando a presença da imida sobre o ouro. Nota-se que a corrente diminui em ciclos subsequentes, indicando que uma certa quantidade do composto foi desorvido durante o primeiro ciclo. Este resultado sugere que além da monocamada, que aderiu à superfície por quimissorção, havia um excesso de imida que aderiu por forças fracas (fisissorção) e que foi excluída da superfície após a redução para a forma de ânion radical. Após o quinto ciclo o sinal se manteve estável.

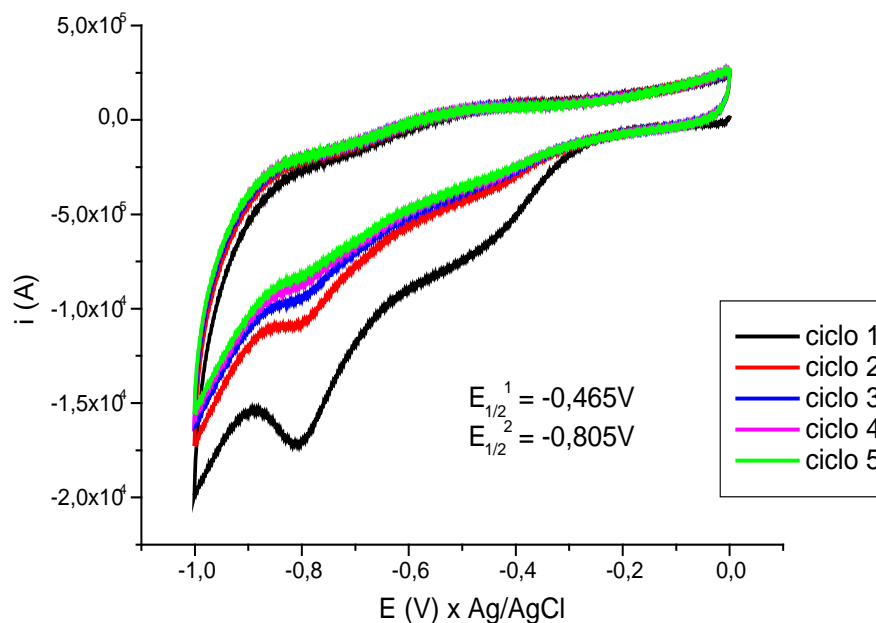


Figura 37. Voltamograma cíclico do CDtrodo modificado com NDI-SH. Eletrólito suporte: KCl 0,1 M. Scan rate: 100 mV/s.

(b) *Modificação química de moléculas com a configuração SH-(CH₂)_n-OH (mercaptoalcanóis):* A Figura 38 mostra voltamogramas cíclicos de uma solução de ferricianeto de potássio obtidos utilizando CDtrodos modificados por mercaptoalcanóis como eletrodos de trabalho. Observa-se que de acordo com o aumento da cadeia alquílica do composto, mais intenso é o bloqueio, resultando em menores correntes (Tabela 4). Nota-se que o sistema também fica menos reversível, pois ocorre o aumento do distanciamento das ondas de redução e reoxidação (ΔE_p). O 11-mercaptoundecanol é o composto que causa o bloqueio mais intenso, uma vez que a cadeia carbônica deste é mais longa. Isto faz com que a transferência de elétrons da solução para o ouro aconteça com mais dificuldade, sabendo-se que o caminho que o elétron percorrerá é relativamente maior se comparado com os outros mercaptoalcanóis. Portanto, foi utilizado apenas o 2-mercaptoetanol como camada iniciadora para os filmes em que foram depositados imidas, pois é o composto que causa o menor bloqueio eletrônico.

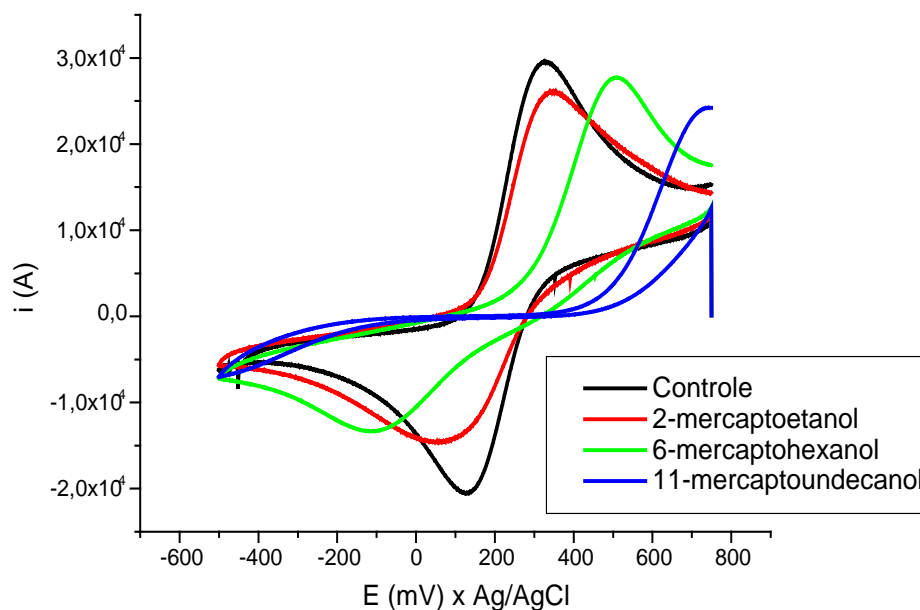


Figura 38. Voltamograma cíclico do ferricianeto de potássio (1 mM) utilizando os CDtrodos modificados com os diferentes mercaptoalcanóis e um controle sem modificação. Eletrólito suporte: KCl 0,1M. Scan rate: 100 mV/s.

Tabela 4. Tabela de potenciais dos CDtrodos modificados somente com mercaptoalcanóis e um controle.

Mercaptoalcanol	E_p^a (mV)	E_p^c (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (mV)
0 ^(a)	130	330	200	230
2 ^(b)	93	330	237	211,5
6 ^(b)	-111	505	616	196,85
11 ^(b)	-453	734	1187	140,5

^(a) Eletrodo controle (sem modificação). ^(b) Foi colocado apenas o número de carbonos dos mercaptoalcanóis, são relativos ao 2-mercaptoetanol, 6-mercaptohexanol e 11-mercaptoundecanol. E_p^a = potencial anódico de pico. E_p^c = potencial catódico de pico. ΔE_p = diferença entre E_p^a e E_p^c . $E_{1/2}$ = potencial redox formal

Através de estudos eletroquímicos dos Cdtrodos contendo uma monocamada das imidas PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP adsorvidas (Figura 22), pode-se concluir que estas aderiram à camada iniciadora, pois notam-se duas ondas de redução semi-reversíveis nos voltamogramas cíclicos, indicando a presença da imida nos filmes formados (Figura 39).

Estudos publicados na literatura (GOSZTOLA, 2000; VIEHBECK, 1990) indicam que estas imidas aromáticas são reduzidas em duas etapas, dando inicialmente um ânion radical, que é subsequentemente reduzido para um diânion. Desta forma, a redução em duas etapas observada nos voltamogramas está de acordo com o esperado. Os valores dos potenciais redox obtidos, são também próximos aos reportados por outros autores para imidas análogas em solução homogênea, como visto na Tabela 5. As pequenas diferenças observadas podem ser atribuídas ao fato de os dados presentes na literatura terem sido obtidos em solventes orgânicos, enquanto que os presentes ensaios foram feitos em água.

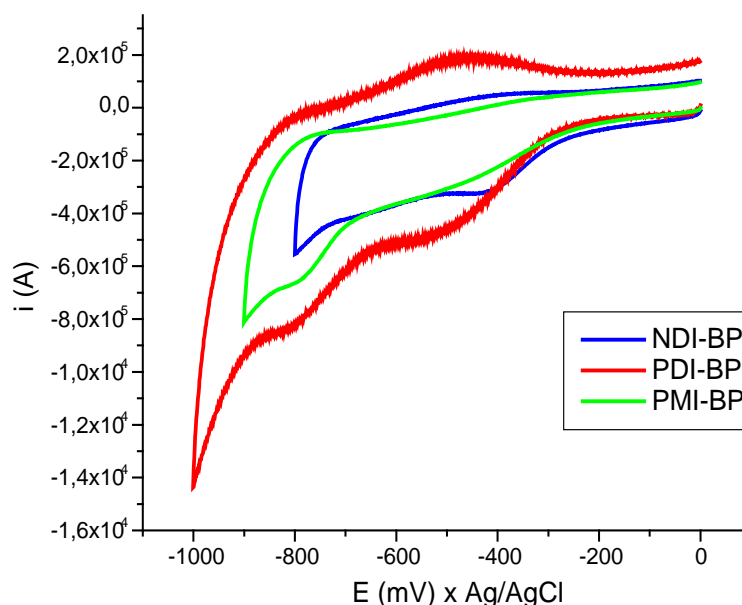


Figura 39. Voltamogramas cíclicos em solução aquosa dos CDtrodos contendo uma monocamada das imidas PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP. Foi utilizado o 2-mercaptoetanol como *primer* (Figura 22). Eletrólito suporte: KCl 0,1 M. Scan rate: 100 mV/s.

Tabela 5. Potenciais de redução obtidos para as imidas aromáticas imobilizadas sobre CDtrodos (valores em V x Ag/AgCl). Os valores em parênteses correspondem aos valores publicados (GOSZTOLA, 2000; VIEHBECK, 1990) para imidas de estrutura análoga em solução.

imida	$E_{1/2}$ (ânion radical)	$E_{1/2}$ (diânion)
PMI-BP	-0,81 (-0,73)	(-1,42)
NDI-BP	-0,48 (-0,46)	-0,83 (-0,99)
PDI-BP	-0,50 (-0,38)	-0,75 (-0,65)

No caso da imida PMI-BP, a segunda redução não foi observada (Figura 39 e 40), uma vez que esta ocorre a potenciais muito negativos para serem observados em meio aquoso (o uso de solvente aquoso limita a janela analítica acessível).

Para melhor visualizar as ondas de redução das imidas, foi utilizado como *primer* o 2-mercaptoetanol, pois sua cadeia carbônica é menor se comparado aos outros tióis utilizados, o que gera um sinal mais bem definido no voltamograma devido à menor resistência que os elétrons encontram ao atravessar o filme formado. Para ilustrar, foram obtidos voltamogramas cíclicos de Cd-trodos com os três tipos de mercaptoalcanóis como camada iniciadora e a imida PMI-BP adsorvida, como mostra a Figura 40. Pode-se observar que, como visto anteriormente nos voltamogramas do ferricianeto de potássio utilizando Cd-trodos modificados por estes mercaptoalcanóis (Figura 38), ocorre diminuição da corrente resultante com o aumento da cadeia carbônica do *primer*.

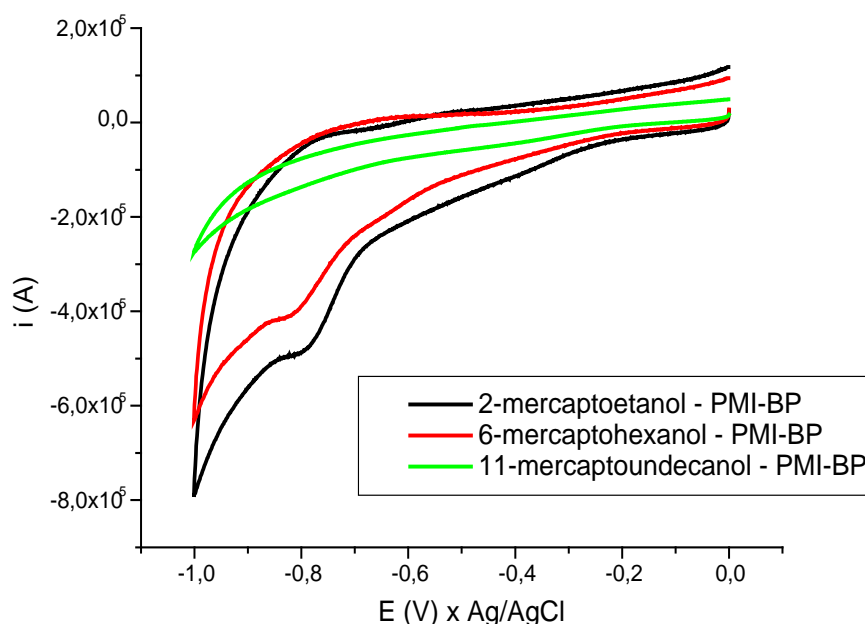


Figura 40. Voltamogramas cíclicos dos Cd-trodos contendo a imida PMI-BP adsorvida. Foram utilizados os três tipos de tióis como *primer*. Eletrólito suporte: KCl 0,1 M. Scan rate: 100 mV/s.

Cabe ressaltar, que não foram encontrados trabalhos na literatura que tenham publicado voltamogramas cíclicos de imidas aromáticas em meio aquoso, sendo quase unânime a preferência dos autores por solventes orgânicos, já que estes apresentam janela de trabalho maior se comparados com a água (a água é reduzida em ~ -1 V) e melhor definição

das ondas de redução e oxidação. Os presentes resultados apresentam suma importância, uma vez que foram obtidos em meio aquoso.

4.1.4. Estudos eletroquímicos com eletrodos EMF

Os ensaios de voltametria cíclica utilizando os eletrodos evaporados a vácuo modificados, serviram como complemento dos resultados obtidos anteriormente com os CDtrodos, que foram trabalhados apenas em meio aquoso e com algumas limitações durante o crescimento dos filmes, por exemplo quando foi necessário a utilização de solventes orgânicos (etapa de fosforilação). Para fim de comparação, foi reproduzido com estes eletrodos, o mesmo ensaio de modificação com mercaptoalcanóis feito com os CDtrodos (Figura 41, Tabela 6), mas desta vez, em acetonitrila e utilizando ferroceno como agente redox padrão.

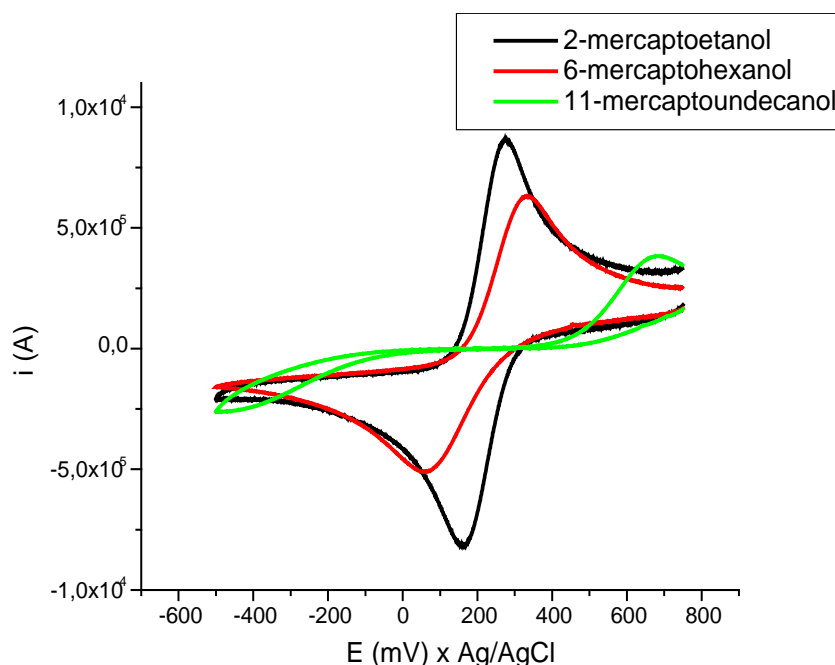


Figura 41. Voltamograma cíclico de ferroceno (1 mM) em DMF com os eletrodos EMF, modificados com os diferentes mercaptoalcanóis. Eletrólito suporte: tetrafluorborato de tetrabutil amônio 0,1M. Scan rate: 100mV/s.

Tabela 6. Tabela de potenciais dos eletrodos EMF modificados somente com mercaptoalcanóis.

Mercaptoalcanol	E_p^a (mV)	E_p^c (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (mV)
2 ^(a)	160	280	120	220
6 ^(a)	60	333	273	196,5
11 ^(a)	-430	677	1107	123,5

^(a) Foi colocado apenas o número de carbonos dos mercaptoalcanóis, são relativos ao 2-mercaptoetanol, 6-mercaptohexanol e 11-mercaptoundecanol. E_p^a = potencial anódico de pico. E_p^c = potencial catódico de pico. ΔE_p = diferença entre E_p^a e E_p^c . $E_{1/2}$ = potencial redox formal

Foram obtidos voltamogramas dos eletrodos modificados pelas imidas NDI-BP (Figura 42) e PDI-BP (Figura 43). Como camada iniciadora, foi adotado o 2-mercaptoetanol. Devido à possibilidade de se trabalhar em solvente orgânico, foi possível estender a varredura eletroquímica a potenciais mais negativos (-1200 mV). O eletrólito suporte usado foi tetrafluorborato de tetrabutyl amônio 0,1 M em DMF. Em ambos os voltamogramas, é possível observar as ondas semi-reversíveis de redução e reoxidação, que são típicas destas diimidas aromáticas.

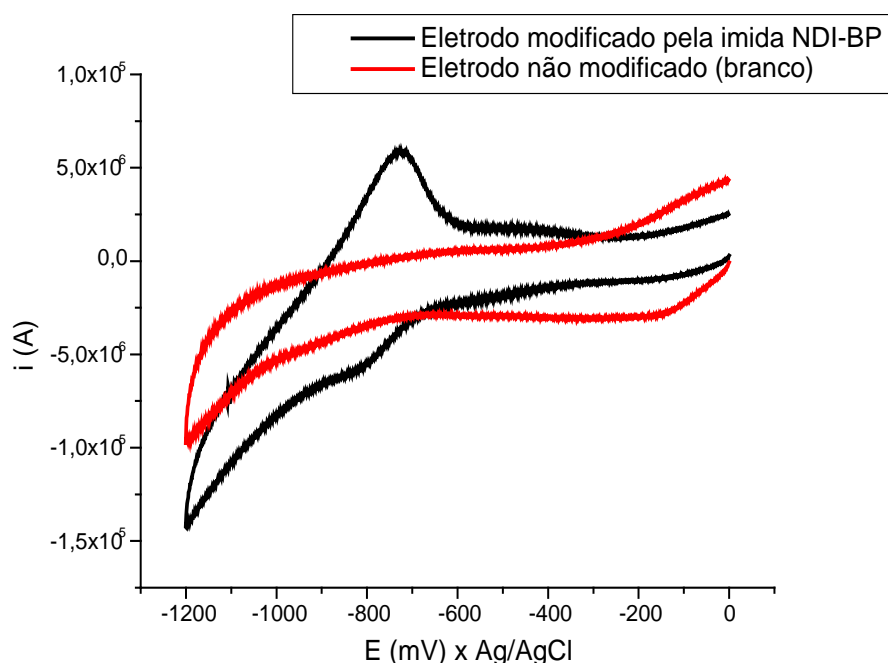


Figura 42. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos contendo uma monocamada da imida NDI-BP e um controle. Foi utilizado o 2-mercaptoetanol como *primer*. Eletrólito suporte: tetrafluorborato de tetrabutil amônio 0,1 M em DMF. Scan rate: 100 mV/s.

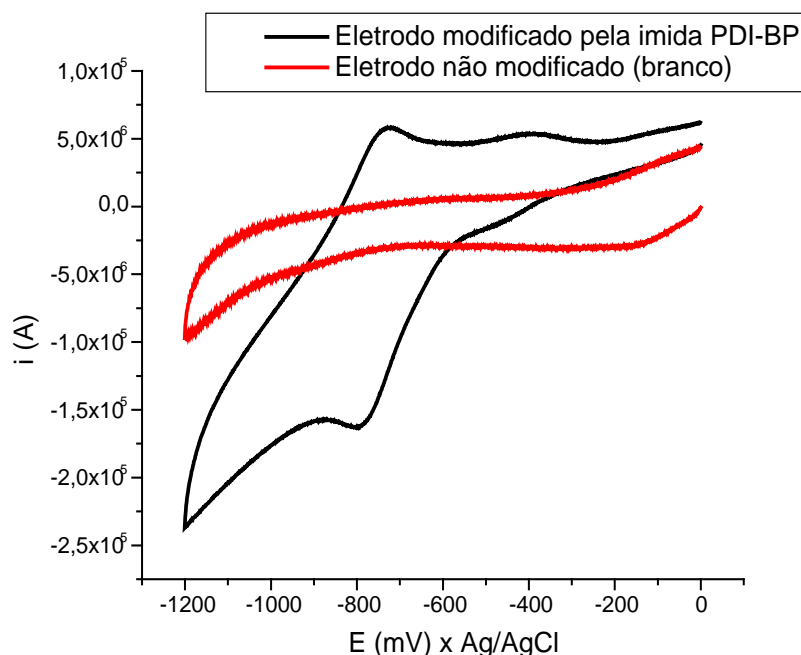


Figura 43. Voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo uma imida PDI-BP e um controle. Foi utilizado o 2-mercaptoetanol como *primer*. Eletrólito suporte: tetrafluorborato de tetrabutil amônio 0,1 M em DMF. Scan rate: 100 mV/s.

Para complementar o trabalho, foram feitos ensaios eletroquímicos com as imidas em solução, diferentemente dos outros em que as imidas estavam ancoradas sobre os eletrodos. Foi utilizado uma solução 1 mM das imidas em DMF e como eletrólito suporte tetrafluorborato de tetrabutil amônio 0,1 M. Entretanto, a imida PMI-BP não se solubilizou nos solventes orgânicos utilizados e não foi possível observar nenhum sinal bem definido no voltamograma da imida PDI-BP, sendo apresentado apenas o voltamograma da imida NDI-BP (Figura 44). Observa-se as duas ondas semi-reversíveis de redução, a primeira em -480 mV e a segunda em -860 mV, valores estes muito próximos dos encontrados na literatura (GOSZTOLA, 2000; VIEHBECK, 1990) e dos obtidos em experimentos anteriores com os CDtrodos (Tabela 5).

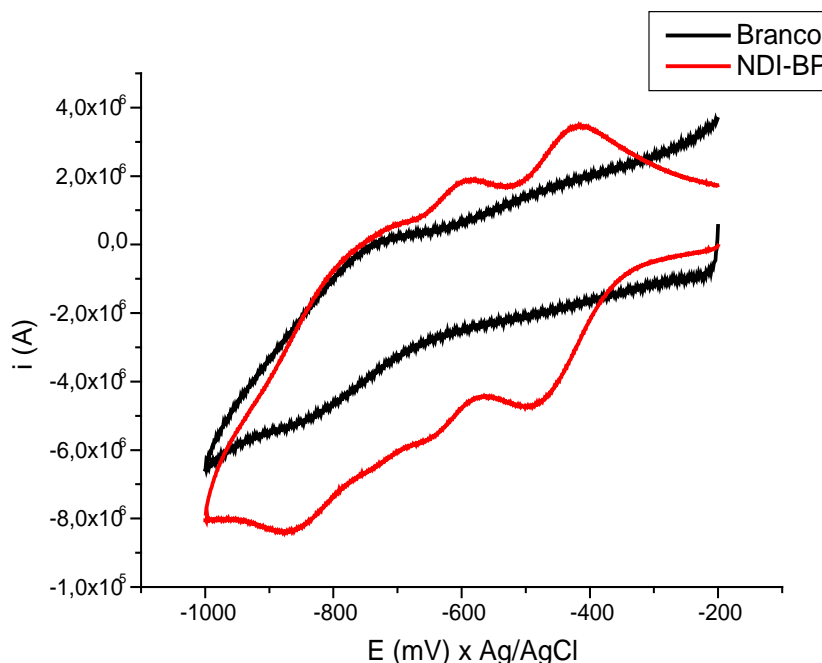


Figura 44. Voltamograma cíclico da imida NDI-BP em solução de DMF. A primeira onda de redução se encontra na região de -480 mV e a segunda em -860 mV. Eletrólito suporte: tetrafluorborato de tetrabutyl amônio 0,1 M. Scan rate: 100 mV/s.

4.2. Filmes ultrafinos sobre eletrodos de ITO

Com o intuito de monitorar o crescimento dos filmes camada a camada por espectroscopia de absorção no UV/vis (este tipo de estudo é impossível de ser realizado com o ouro já que este não é transparente), foram adotados eletrodos de ITO devido a sua alta transparência e condutividade, aspectos que são encontrados apenas em eletrodos de óxidos metálicos.

4.2.1. Crescimento dos filmes

Adsorção de imidas através da interação ITO-ácido fosfônico: Foram preparados eletrodos de ITO com dezesseis camadas das imidas NDI-BP e PDI-BP adsorvidas. Por absorver na região de 350 nm, região em que o vidro do eletrodo de ITO também absorve, a imida PMI-BP não pôde ser usada para monitoração espectroscópica. As camadas iniciadoras de imidas foram ancoradas diretamente sobre o ITO pela interação ITO-ácido fosfônico (Figura 17) e o crescimento foi continuado pela técnica do fosfonato de zircônio (Figura 23).

A Figura 45 mostra o espectro de absorção do filme da imida NDI-BP monitorada camada a camada, gerando um crescimento bastante linear (Figura 46).

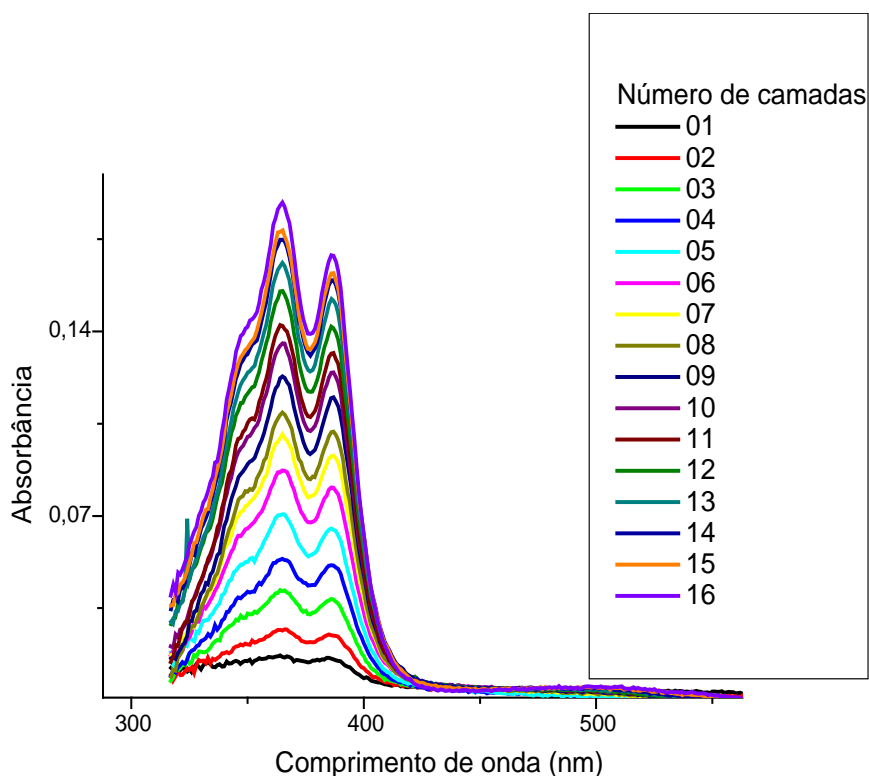


Figura 45. Espectro de absorbância do eletrodo de ITO modificado por diversas camadas da imida NDI-BP. A camada iniciadora foi ancorada pela interação ITO-ácido fosfônico e as camadas consequentes da imida foram adsorvidas pelo método do fosfonato de zircônio.

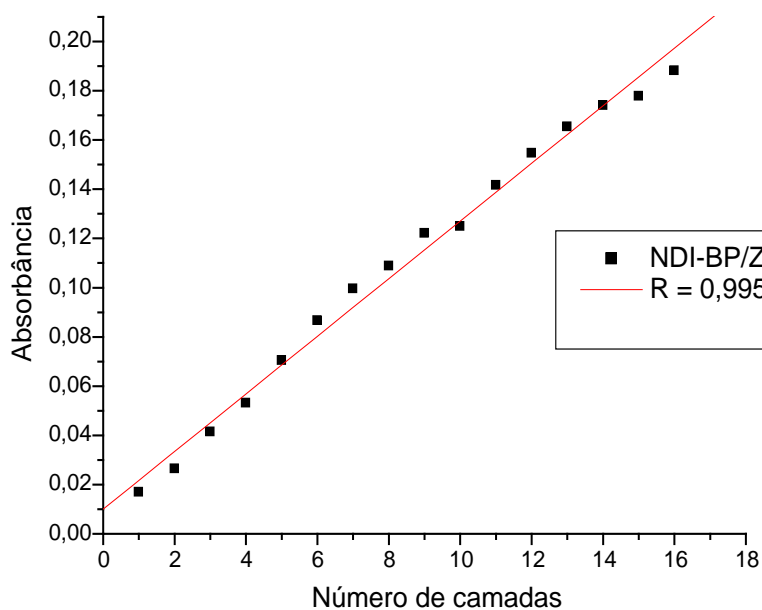


Figura 46. Curva de absorbância (365 nm) em função do número de camadas da imida NDI-BP do filme alternado de NDI-BP/zircônio.

Observando o espectro da Figura 45, conclui-se que a transição vibrônica de maior energia é mais intensa do que a de menor energia. Este fenômeno pode ser explicado pela seguinte hipótese: a imida pode estar adsorvendo ao filme de forma agregada. A Figura 47 mostra a imida NDI-BP em sua forma monomérica, onde a transição vibrônica de menor energia é mais intensa.

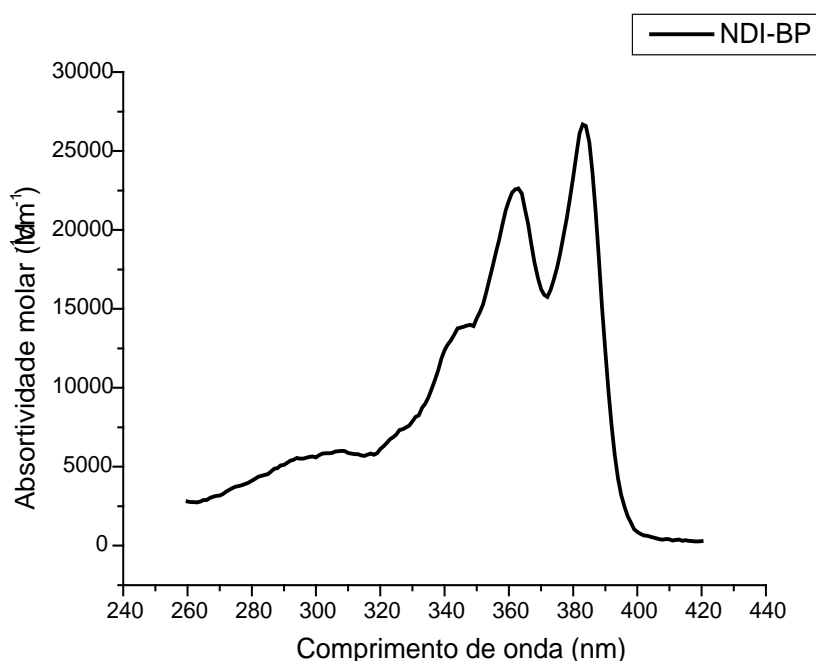


Figura 47. Espectro de absorvância da imida NDI-BP em solução aquosa. A imida se apresenta no estado monomérico.

Quando a etapa de zirconação foi omitida, não foi observado o crescimento do filme, como mostra as Figuras 48 e 49. O resultado gerado está de acordo com o esperado, uma vez que sem a etapa de zirconação as imidas não se ancoram ao filme devido à ausência de um sítio reativo, ocorrendo apenas adsorção física de pequenas quantidades de imidas ligadas por forças fracas. Pode-se notar (Figura 49) que este filme não cresceu linearmente como o filme alternado de imida e zircônio, fato que pode ser explicado pela baixa absorvância do filme e consequente aumento do erro de leitura do aparelho. Como meio de comparação, os gráficos de linearidade dos filmes de NDI-BP foram sobrepostos (Figura 50) e deixa bastante explícito que o filme alternado de zircônio e imida cresce de forma bastante ordenada.

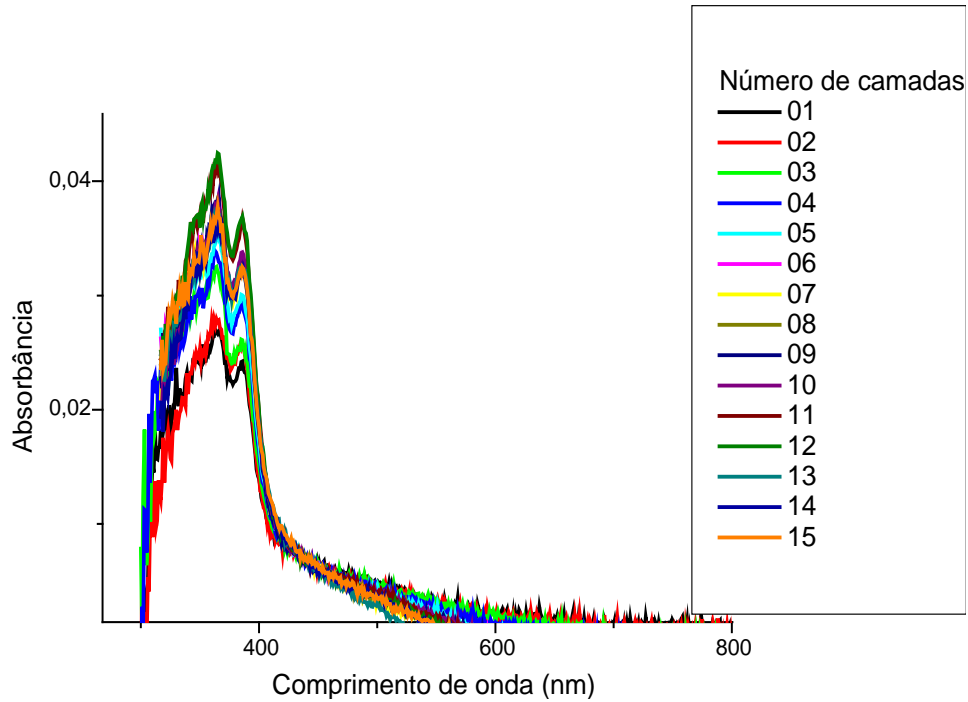


Figura 48. Espectro de absorvância do eletrodo de ITO utilizado como controle. Foi ancorada apenas a imida NDI-BP, excluindo-se a etapa de zirconação.

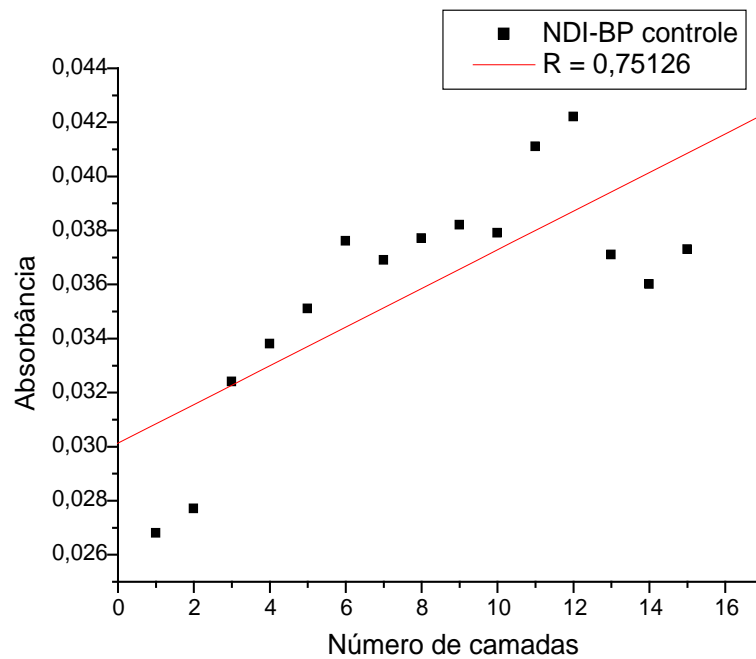


Figura 49. Curva de absorvância (365 nm) em função do número de camadas da imida NDI-BP do filme NDI-BP controle.

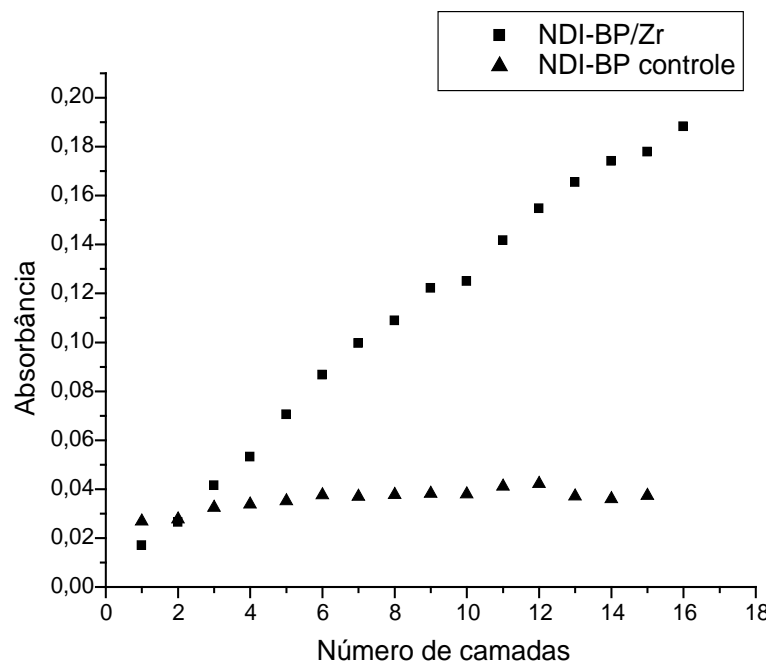


Figura 50. Curva de absorvância (365 nm) em função do número de camadas da imida NDI-BP do filme alternado de NDI-BP/zircônio e NDI-BP controle.

Os filmes de PDI-BP demonstraram comportamento semelhante aos filmes análogos de NDI-BP. Os mesmos procedimentos e condições foram aplicados na construção destes: fez-se um filme alternando-se camadas de imida e zircônio (Figura 51) e um controle, onde a etapa de zirconação foi anulada (Figura 54).

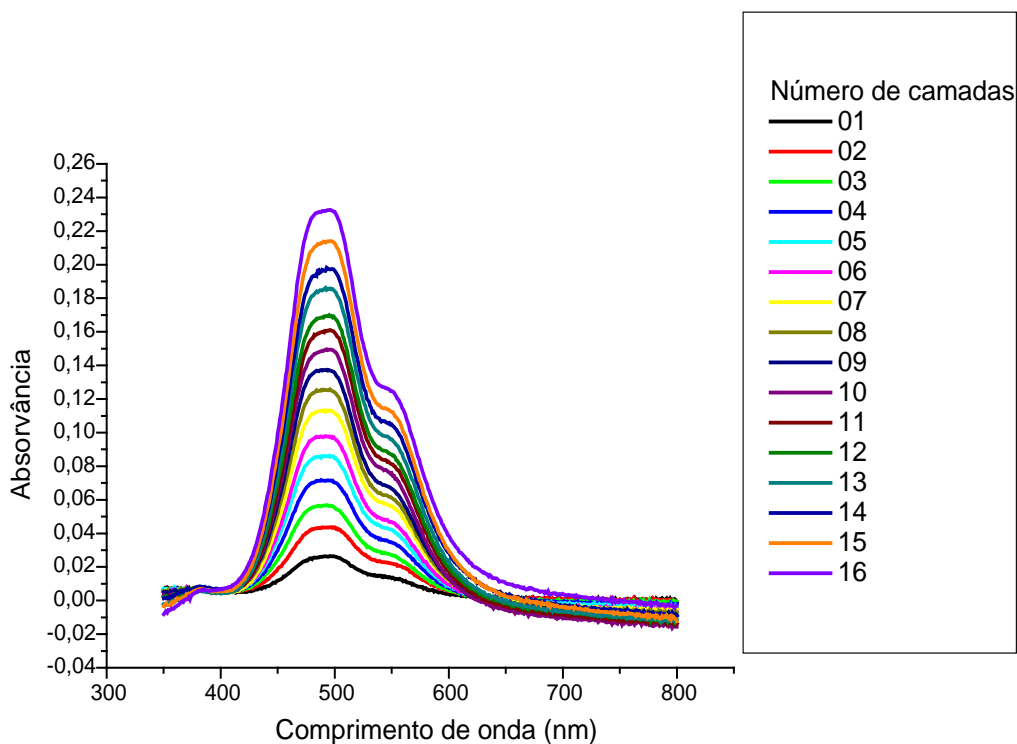


Figura 51. Espectro de absorvância do eletrodo de ITO modificado por diversas camadas da imida PDI-BP. A camada iniciadora foi ancorada pela interação ITO-ácido fosfônico e as camadas consequintes da imida foram adsorvidas pelo método do fosfonato de zircônio.

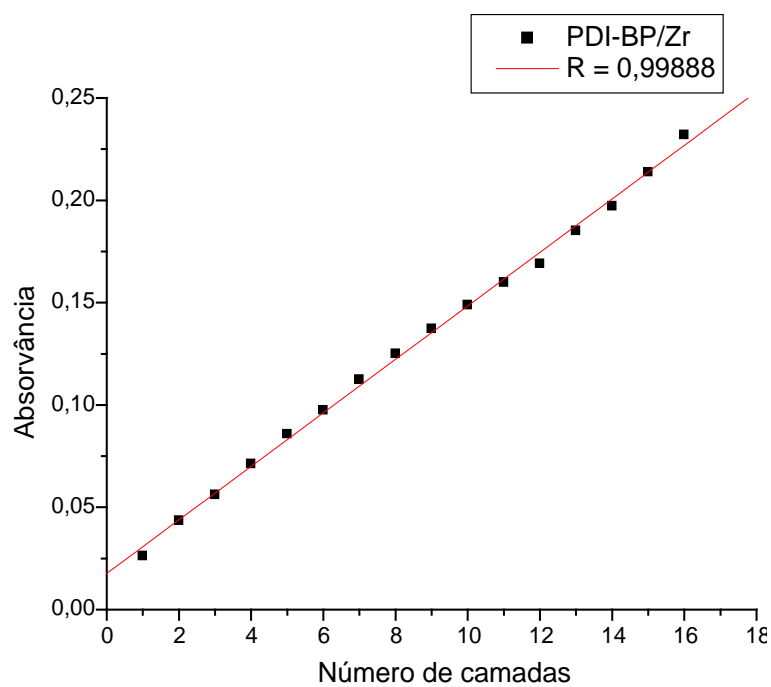


Figura 52. Curva de absorvância (495 nm) em função do número de camadas da imida PDI-BP do filme alternado de PDI-BP/zircônio.

Analisando o espectro de absorção do filme de PDI-BP/zircônio (Figura 51), é possível concluir que as imidas ancoram-se ao filme na forma agregada devido à interação do π *stack*. A Figura 53 e a Tabela 7 mostram espectros das PDIs em solução nos seus diversos estados de agregação. O espectro em etanol/água mostra a imida na sua forma monomérica, com uma estrutura vibracional bem resolvida e máximos em 527 (λ_{0-0}) e 492 nm (λ_{0-1}), também apresenta um ombro em 462 nm. No entanto, o espectro de absorção em água pura é bastante diferente do espectro monomérico, mostrando uma inversão na intensidade dos picos vibracionais, fato este característico do estado dimérico da imida. A absorção máxima mais intensa passa a ser da banda vibracional em 499 nm (λ_{0-1}), enquanto que a banda vibracional de menor energia foi reduzida e deslocada para o vermelho, para 538 nm. Em etanol puro, a imida passa para a forma de grandes agregados, o que ocasiona a transferência do pico de absorção mais intensa para comprimentos de onda mais inferiores (474 nm).

Devido à utilização de soluções aquosas da imida PDI-BP para a incubação dos eletrodos, é natural que estas se ancorem na forma agregada (Tabela 7). Contudo, foi feito o mesmo procedimento de crescimento do filme utilizando a mistura água:etanol 1:1 como solução, com isso esperava-se que as imidas se ancorassem na forma de monômero. Embora esta imida se apresente na forma monomérica quando em solução água:etanol, os espectros revelaram que a imida continuava adsorvendo na forma de dímero. Este fato pode ser explicado pela interação π *stack*, que gera um grande empacotamento sem espaços para falhas e vacâncias, conseqüentemente o crescimento do filme apresentou-se bastante linear (Figura 52) (MARCON, 2007).

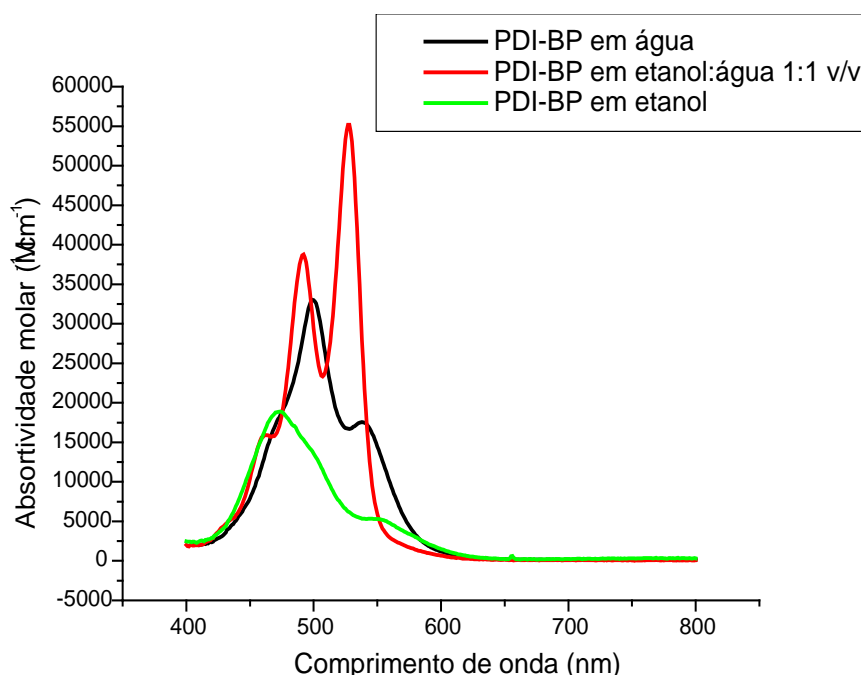


Figura 53. Espectro de absorvância dos diversos estados de agregação da imida PDI-BP. Estado monomérico (linha vermelha), estado dimérico (linha preta), estado de agregados maiores (linha verde).

Tabela 7. Características espectroscópicas das PDIs em solução e meio organizado.

Meio	Máxima absorção (nm)	Estado de agregação
água	538 (0,53), 499 (1)	dímero
água:etanol 1:1 v/v	527 (1), 492 (0,7), 462 (0,29)	monômero
etanol	545 (0,28), 474 (1)	agregados maiores
Filme alternado com Zr	548 (0,52), 493 (1)	agregado/dímero

Os valores entre parêntesis são relativos às intensidades da banda vibracional mais intensa.

Como já esperado, o filme controle de PDI-BP apresentou baixa absorvância e crescimento irregular (Figuras 54 e 55), conseqüência da ausência da camada de zircônio que serve de sítio reativo para a adsorção das imidas. Esta carência impede o crescimento ordenado do filme causando apenas a deposição física (fisissorção) da imida. A Figura 56 faz

um comparativo da linearidade do crescimento entre o filme alternado de PDI-BP/zircônio e o filme controle.

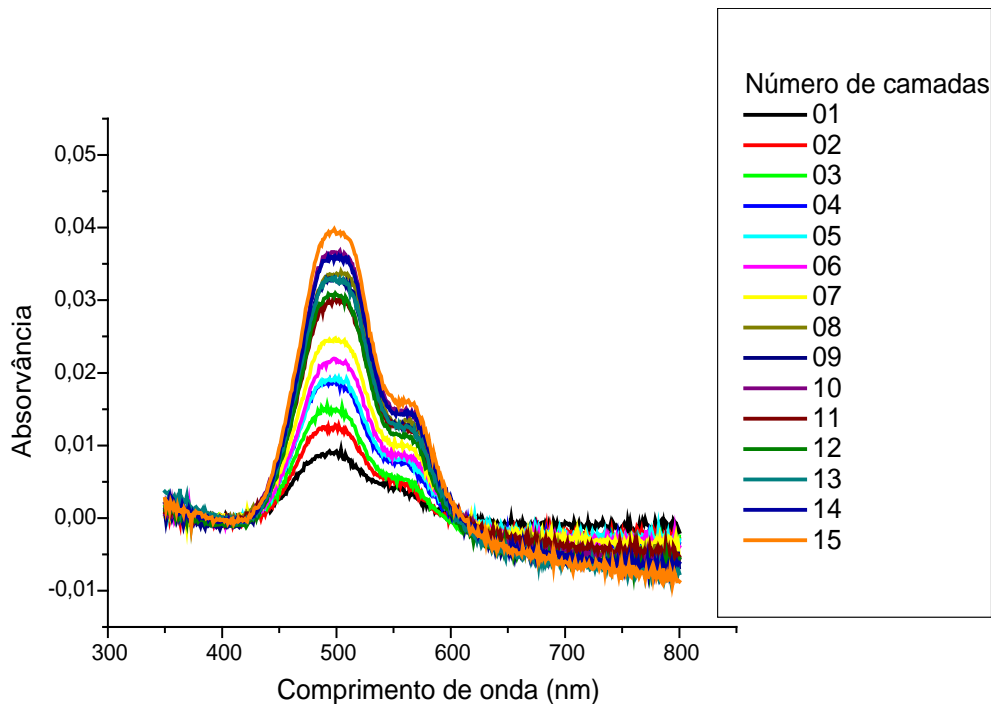


Figura 54. Espectro de absorvância do eletrodo de ITO utilizado como controle. Foi ancorada apenas a imida PDI-BP, excluindo-se a etapa de zirconação.

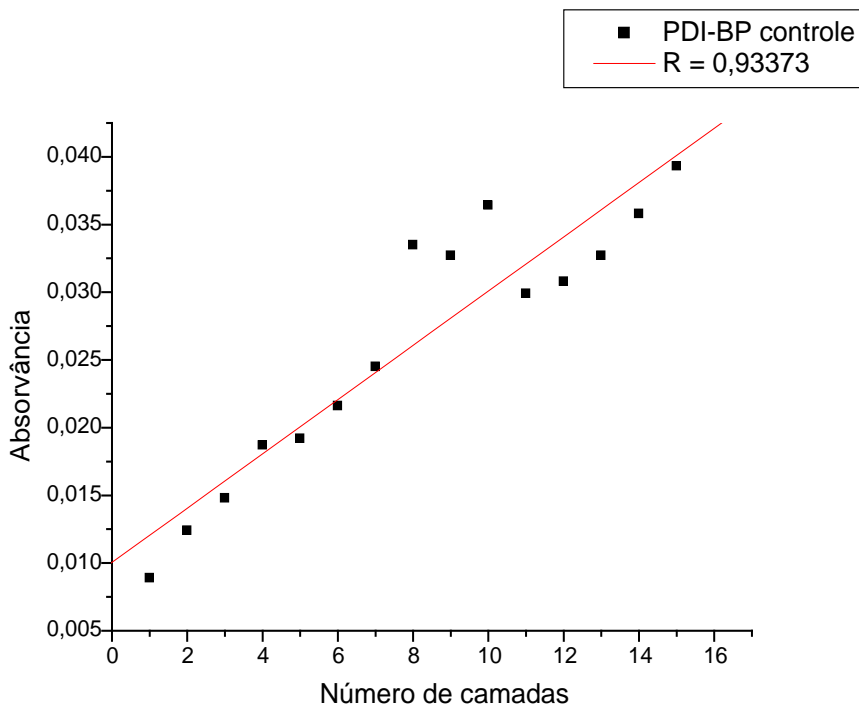


Figura 55. Curva de absorvância (495 nm) em função do número de camadas da imida PDI-BP do filme PDI-BP controle.

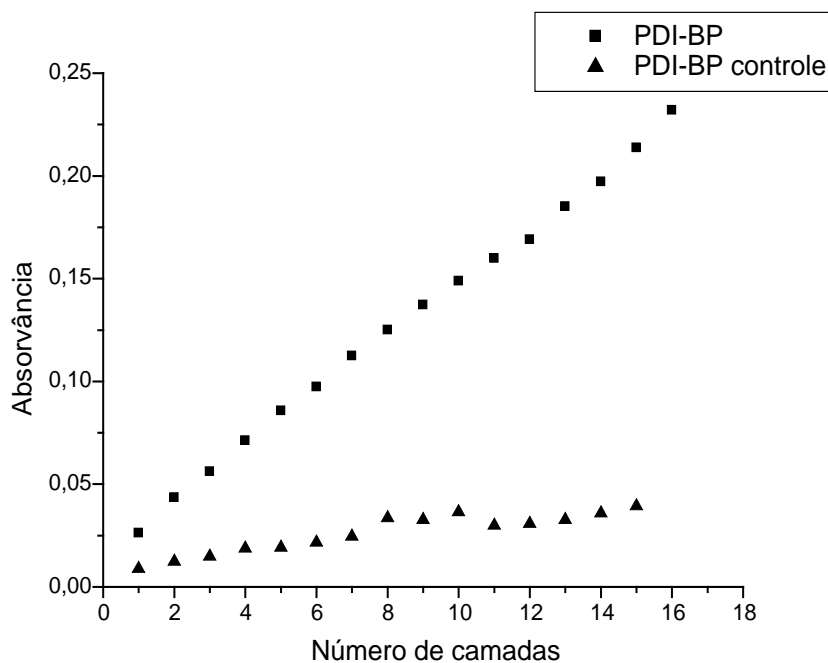


Figura 56. Curva de absorvância (495 nm) em função do número de camadas da imida PDI-BP do filme alternado de PDI-BP/zircônio e PDI-BP controle.

(b) *Silanização da superfície do ITO*: Outra abordagem usada para a formação de filmes automontados sobre o ITO foi através da silanização da superfície do eletrodo com APTES. A silanização gera grande densidade de grupos amino disponíveis na superfície que quando reagidos com o dianidrido perilênico, formam uma imida em uma das extremidades da molécula (Figura 57). Sabe-se que a síntese das imidas aromáticas ocorre pela reação de uma amina primária com um anidrido ou dianidrido aromático.

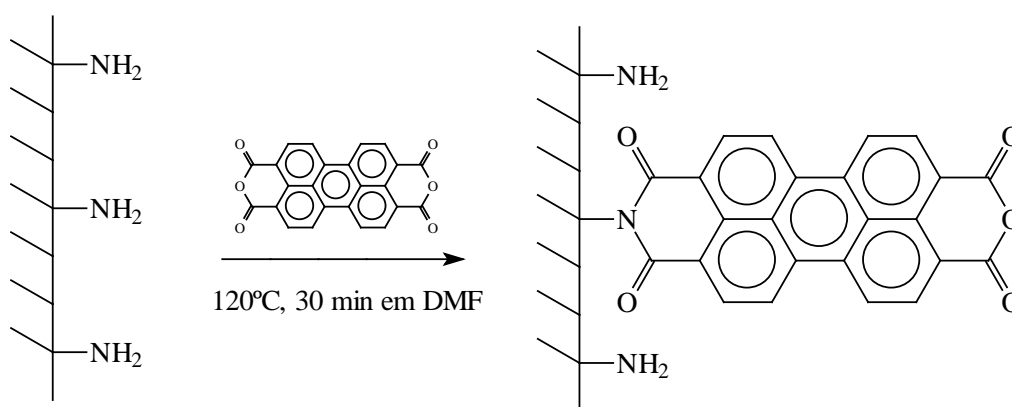


Figura 57. Reação do dianidrido perilênico com os grupos amino da superfície do ITO. Ocorre formação da monoimida na extremidade em que o dianidrido se liga ao substrato aminado.

Devido à existência de uma extremidade intacta no dianidrido perilênico, é possível continuar o crescimento do filme reagindo-se hidrocloreto de polialilamina (PAH) com o eletrodo. Este processo leva a formação de uma diimida aromática e deixa livre novos grupos aminos para serem reagidos com uma outra camada de dianidrido (Figura 58). Com a sucessiva repetição deste processo, forma-se um filme multicamadas alternado entre imida perilênica e PAH. O imidazol da mistura DMF/imidazol utilizada como solvente para esta reação, além de solubilizar satisfatoriamente os compostos, também serve para neutralizar o ácido clorídrico que se forma durante a reação com o polímero PAH (Figura 59).

Para obter um parâmetro de comparação do crescimento do filme, foi feito um eletrodo controle. Este foi silanizado com (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES) e reagido com o dianidrido perilênico da mesma forma que o outro eletrodo, mas foi excluída a etapa de reação com PAH. Este procedimento remove a possibilidade do filme continuar crescendo, uma vez que a PAH tem o papel de fazer a ligação covalente entre as camadas do dianidrido perilênico.

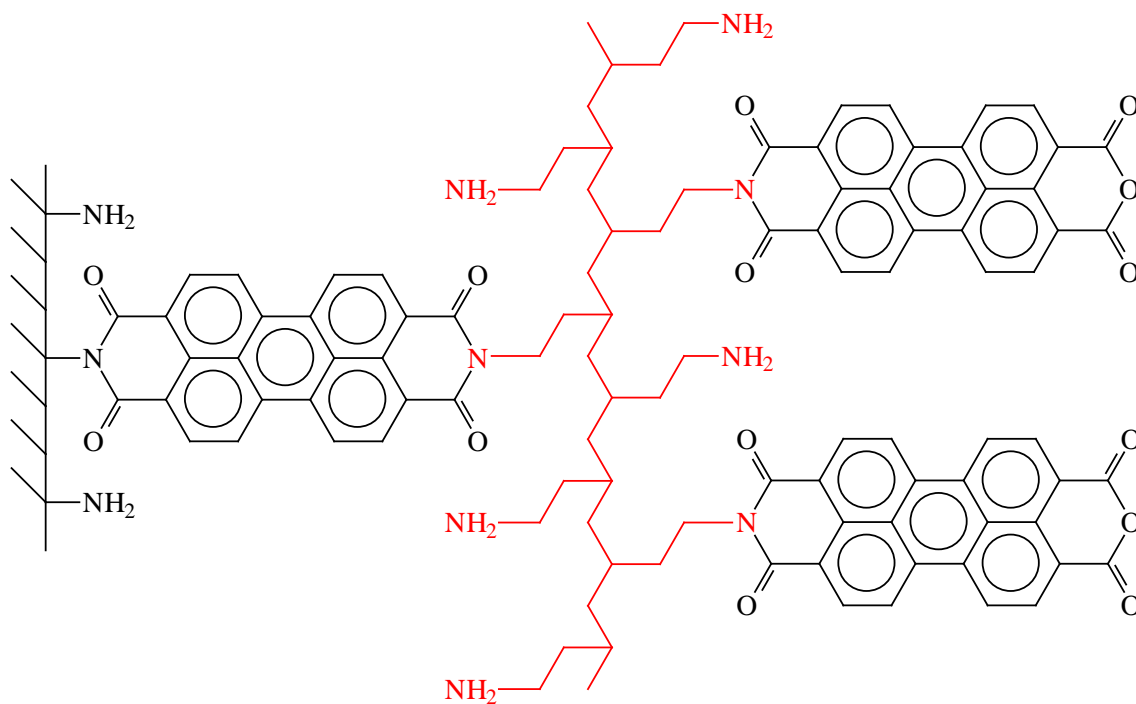


Figura 58. Deposição de uma camada de PAH (em vermelho), gerando uma diimida na camada anterior e deixando novos sítios reativos para a deposição de uma nova camada do dianidrido perilênico.

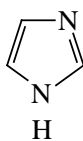


Figura 59. Estrutura do imidazol.

Foram feitos espectros de absorvância dos filmes formados. As Figuras 60 e 61 são referentes ao eletrodo contendo o filme alternado de imida perilênica e PAH, e mostram que o crescimento do filme não ocorre de forma linear, ao contrário da adsorção direta das imidas NDI-BP e PDI-BP pela interação ITO-ácido fosfônico. Uma das explicações encontradas se baseia na baixa absorvância do filme, que gera um maior erro experimental. Outra explicação plausível deriva da flexibilidade e da desordem da cadeia polimérica da PAH, o que gera um filme com maior entropia. Devido ao aumento da entropia do filme durante seu crescimento, podem ocorrer falhas (camadas menos densas) ou camadas mais densas que outras.

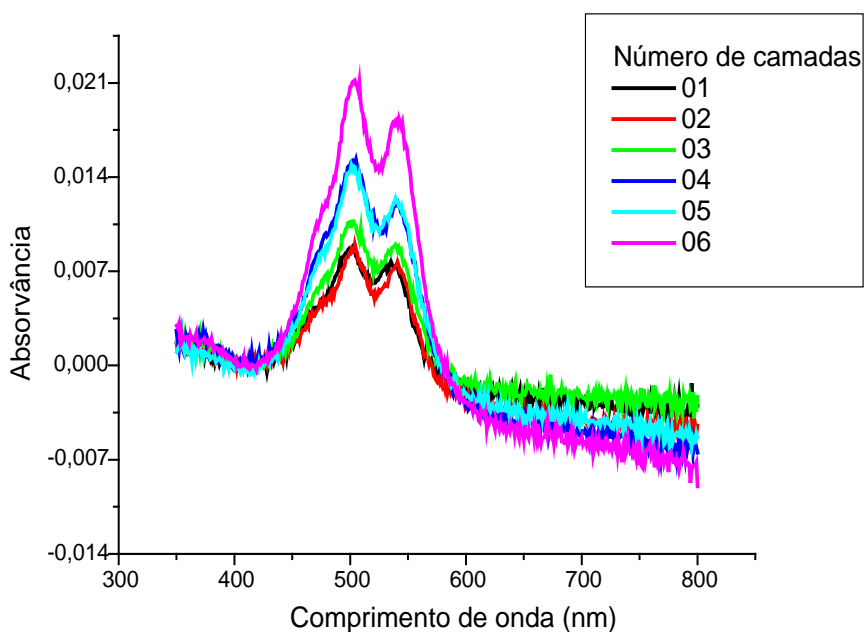


Figura 60. Espectro de absorvância do eletrodo de ITO silanizado modificado por camadas alternadas de dianidrido perilênico e PAH.

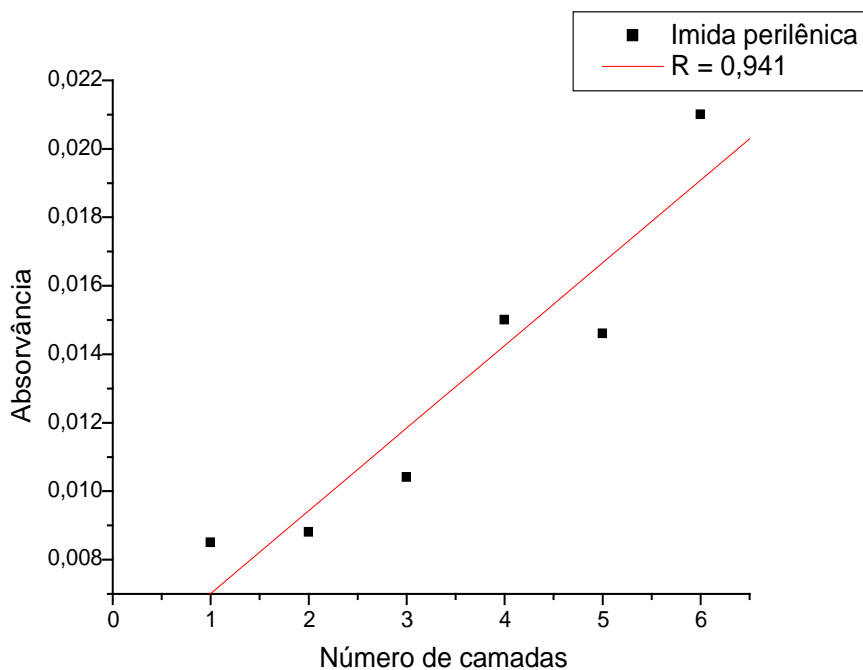


Figura 61. Curva de absorvância (500 nm) em função do número de camadas formadas de imida perilênica. Filme alternado de dianidrido perilênico e PAH.

As Figuras 62 e 63 mostram os resultados obtidos com o eletrodo controle. Como esperado, não houve a formação de ligação covalente do dianidrido perilênico com o substrato e nem com outras moléculas do próprio dianidrido. Não é possível interpretar o espectro já que a absorvância do filme foi muito baixa, gerando grandes erros de leitura. A Figura 66 compara a absorvância de ambos os filmes de acordo com o aumento de camadas de imida que vão sendo formadas.

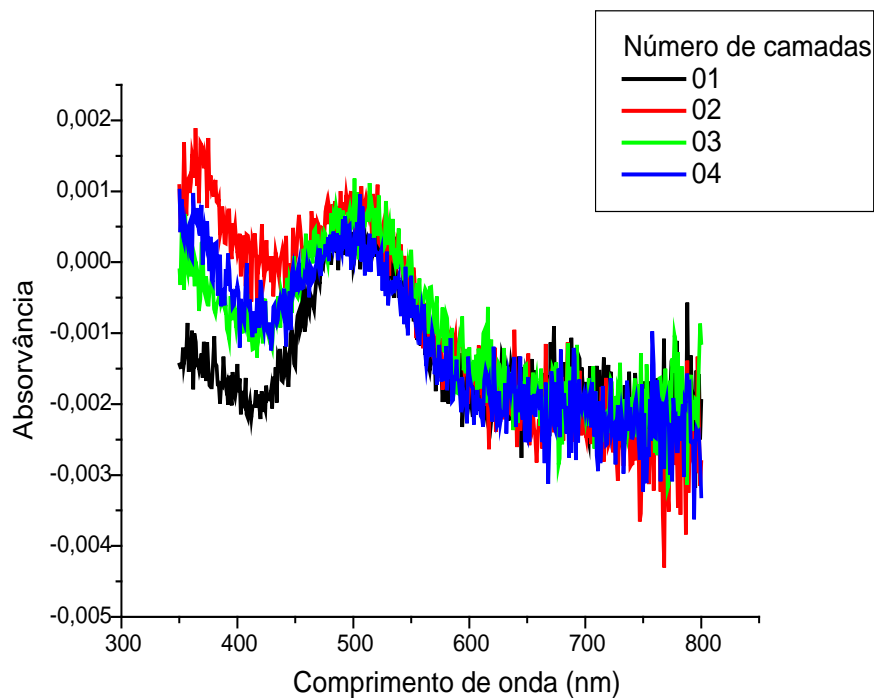


Figura 62. Espectro de absorvância do eletrodo de ITO utilizado como controle. Foi ancorado apenas o dianidrido perilênico, excluindo-se a etapa da ligação da PAH.

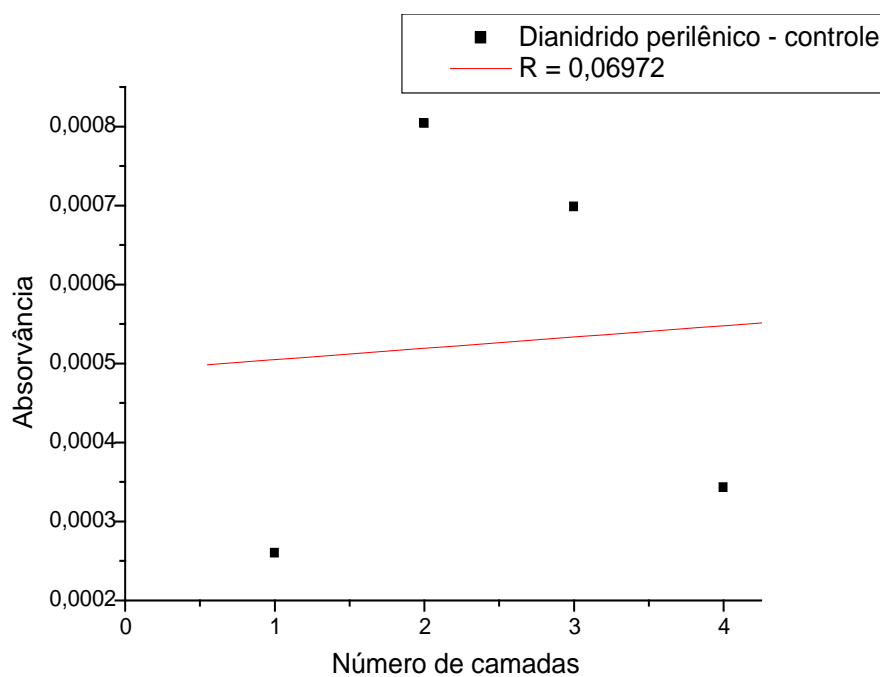


Figura 63. Curva de absorvância (500 nm) em função do número de camadas formadas de imida perilênica. Filme de dianidrido perilênico controle.

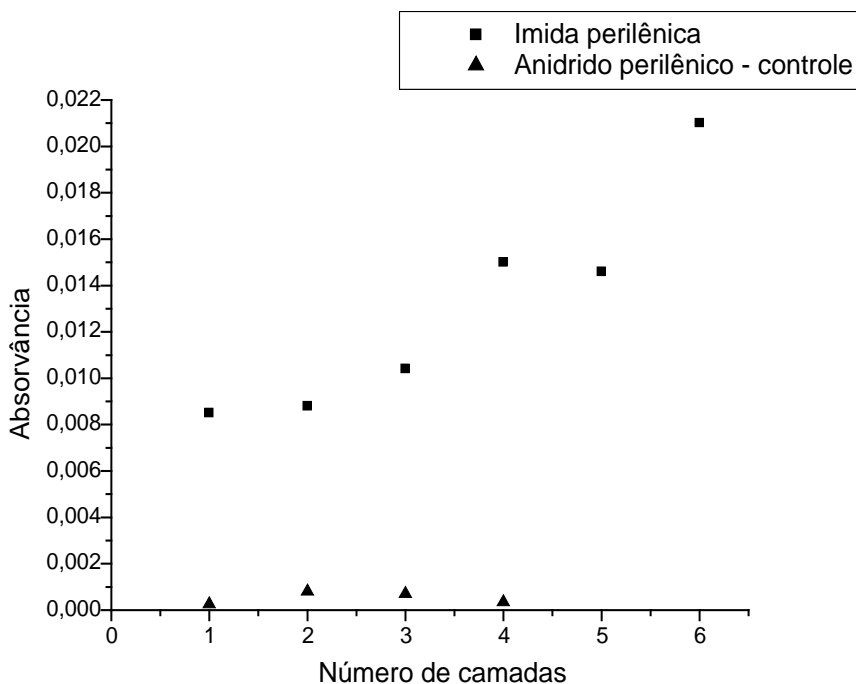


Figura 64. Curva de absorvância (500 nm) em função do número de camadas formadas de imida perilênica. (■) Filme em que foi reagido dianidrido perilênico e PAH, observa-se que ocorreu a formação da imida. (▲) Filme em que foi reagido apenas dianidrido perilênico (controle), não houve formação da imida.

4.2.2. Estudos eletroquímicos

Para observar o comportamento electrocrômico das imidas, ou seja, a variação da cor em função do seu estado de redução, foram feitos ensaios de voltametria cíclica de um eletrodo de ITO modificado por 15 camadas da imida PDI-BP. Esse fenômeno é observável devido à transparência deste tipo de material (TCO), além de ser um eletrodo condutor. A primeira camada da imida foi ancorada através da interação ITO-ácido fosfônico e o crescimento foi continuado pela técnica do fosfonato de zircônio. Sabe-se que o ânion radical e o diânion da imida PDI-BP apresentam coloração roxa escuro, enquanto no estado fundamental apresentam coloração avermelhada (MARCON, 2007). Esperava-se com este experimento, observar a mudança da cor da imida PDI-BP sobre o eletrodo de ITO devido à formação do ânion radical e diânion *in situ*, resultado da varredura do potencial aplicado, pois foi observado em experimentos já realizados que esta imida é reduzida para ânion radical na região de -500 mV e para diânion na região de -750 mV. Não foi possível observar este

fenômeno electrocrômico durante a voltametria, fato que pode ser explicado pela fina camada de imida depositada sobre o eletrodo de ITO, que faz com que a coloração não se altere substancialmente para ser observada a olho nu. Outra hipótese é a existência de traços de oxigênio dentro da célula electroquímica que reage rapidamente com o ânion radical e o diânion, fazendo com que estes voltem ao seu estado fundamental. Contudo, a quantidade de imida que foi reduzida foi suficiente para caracterizar um sinal electroquímico, mas insuficiente para mudar a coloração de uma forma acentuada.

Para confirmar que houve a deposição da imida sobre o eletrodo de ITO, fez-se a voltametria cíclica deste eletrodo em resposta ao ferricianeto de potássio (Figura 65). Observa-se claramente que com o aumento do número de camadas depositadas na superfície do eletrodo, a corrente resultante diminui, confirmando o crescimento do filme. Fez-se também, a voltametria da própria imida utilizando o mesmo eletrodo em DMF (Figura 66), é possível notar as ondas de redução que caracterizam a imida, não deixando dúvidas de que a imida PDI-BP ancorou-se sobre a superfície do eletrodo.

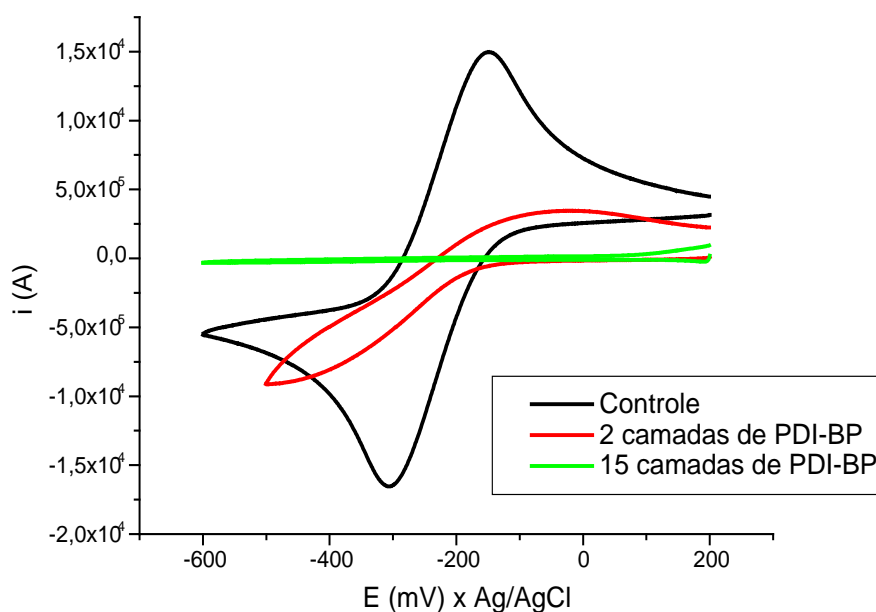


Figura 65. Voltamograma cíclico do ferricianeto de potássio utilizando o eletrodo de ITO modificado pela imida PDI-BP, confirmando que houve ancoramento da imida sobre a superfície do substrato. Eletrólito suporte: KCl 0,1 M. Scan rate: 100 mV/s.

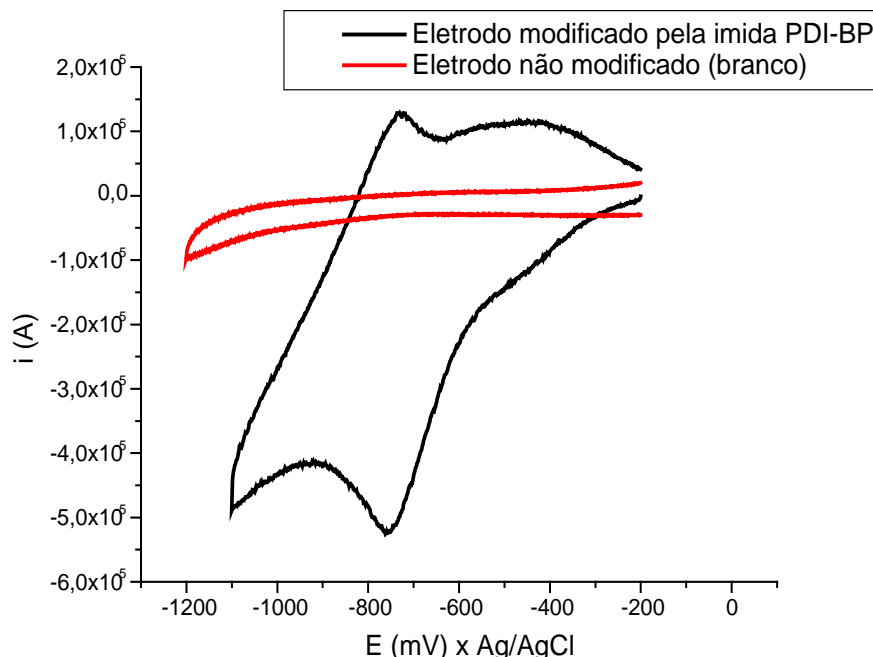


Figura 66. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO contendo a imida PDI-BP adsorvida e um controle. Eletrólito suporte: Tetrafluorborato de tetrabutil amônio 0,1 M. Scan rate: 100 mV/s.

4.3. Condutividade das imidas

Foram feitas medidas simples de condutividade das imidas PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP utilizando-se do sistema construído especificamente para isso (Figura 23). Esse sistema é muito útil para se trabalhar com sólidos microcristalinos, pois alguns materiais não podem ser obtidos na forma de cristais únicos, que seria a forma ideal para se medir a condutividade. O aparato permite medir a condutividade de qualquer sólido que seja possível comprimir dentro do capilar, utilizando-se uma quantidade muito pequena de material (1-2 mg).

Primeiramente as imidas foram testadas uma a uma na sua forma não reduzida. Usou-se cerca de 2 mg das imidas e todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente. Em seguida foram dopadas com ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), que é um ótimo redutor para a obtenção de ânions radicais de imidas, na proporção de 20 partes de imida para 1 parte de dopante. Também foi usado DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) como dopante, mas por ser extremamente higroscópico (o que dificultou bastante seu manuseio dentro do capilar) usou-se apenas uma ínfima fração ($\sim 0,1$ mg).

Sabe-se que a transferência de elétrons do dopante DABCO para as imidas é favorecida na presença de luz ultravioleta (Figura 67), portanto foram realizados testes sob a luz do dia, visando a construção de uma célula de conversão de energia luminosa em energia elétrica.

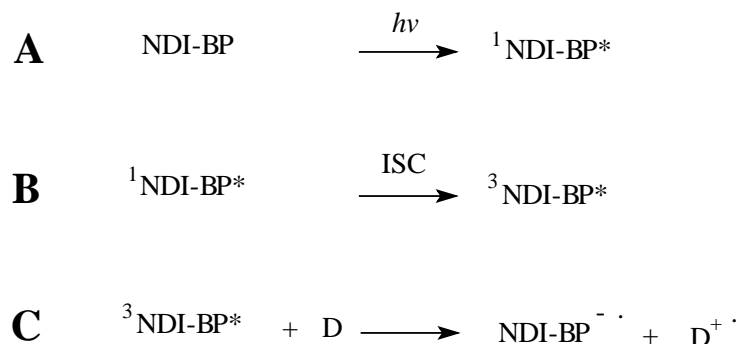
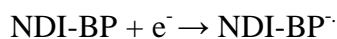


Figura 67. Etapas da redução fotoquímica da imida NDI-BP. (A) A imida é excitada na presença de luz UV. (B) Através do cruzamento inter-sistemas (ISC), a imida passa para o estado tripleto, (C) que interage com um doador resultando em um ânion radical da imida.

A redução das imidas ocorreu de maneira mais efetiva quando ambos os sólidos foram triturados juntos em um almofariz de ágata para reagir antes de serem introduzidos no sistema



Os valores de condutividade encontrados para as imidas são mostrados na Tabela 8, e podem ser comparados a valores já publicados para outros compostos orgânicos (WUDL, 1990) (Tabela 9).

Tabela 8. Valores de condutividade obtidos para as imidas aromáticas com e sem dopante. A condutividade dos dopantes puros foi também medida para fim de controle. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente e com pouca luminosidade.

Amostra	L (cm)	i (mA)	σ (S.cm ⁻¹)
PMI-BP	0,040	0	0
PMI-BP + ditionito	0,060	$24 \cdot 10^{-3}$	$7,64 \cdot 10^{-5}$
PMI-BP + DABCO	0,020	$6 \cdot 10^{-3}$	$6,36 \cdot 10^{-6}$
NDI-BP	0,040	0	0
NDI-BP + ditionito	0,050	0,4	$1,06 \cdot 10^{-3}$
NDI-BP + DABCO	0,050	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
PDI-BP	0,040	0,15	$3,18 \cdot 10^{-4}$
PDI-BP + ditionito	0,050	0,8	$2,12 \cdot 10^{-3}$
PDI-BP + DABCO	0,045	0,1	$2,39 \cdot 10^{-4}$
Ditionito	0,040	$103 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$
DABCO	0,035	0	0

Tabela 9. Valores de condutividade de materiais orgânicos tradicionais, medidas com um aparelho similar ao utilizado neste trabalho (TTF = tetratrafalvaleno; TCNQ = tetraciano-p-quinodimetano; TCNQBr₂ = 2,5-dibromo-TCNQ; TCNQCl₂ = 2,5-dicloro-TCNQ) (WUDL, 1990).

Amostra	σ (S.cm ⁻¹)
TTF-TCNQ	8
TTF-TCNQBr ₂	1
TTF-TCNQCl ₂	$5 \cdot 10^{-4}$
Cu-TCNQ	$2 \cdot 10^{-2}$

Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, levando em conta o grau de conjugação apresentado pelos sistemas aromáticos das imidas. A PDI-BP por ser uma imida perilênica apresenta mais elétrons disponíveis para participar da transferência eletrônica, conseqüentemente possui maior condutividade. A imida PMI-BP por sua vez apresenta um anel aromático simples, o que torna sua condutividade mínima. A NDI-BP apresentou um valor intermediário como previsto. A condutividade de alguns dos materiais obtidos aqui, estão próximas dos valores encontrados na literatura para alguns condutores orgânicos tradicionais (Tabela 9). Notadamente, as imidas NDI-BP e PDI-BP dopadas com ditonito de sódio apresentam valores de σ da ordem de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, mostrando o potencial destes materiais como condutores orgânicos.

Para complementar o trabalho, foram realizados testes sob a luz solar com as imidas dopadas com DABCO. Esperava-se que com a incidência de luz solar sobre as imidas, estas tendessem a participar de reações de transferência de elétrons com o dopante e conseqüentemente houvesse aumento do valor da corrente que passa através do sistema e conseguinte elevação da condutividade. As Figuras 68 e 69 mostram os resultados obtidos nestes ensaios.

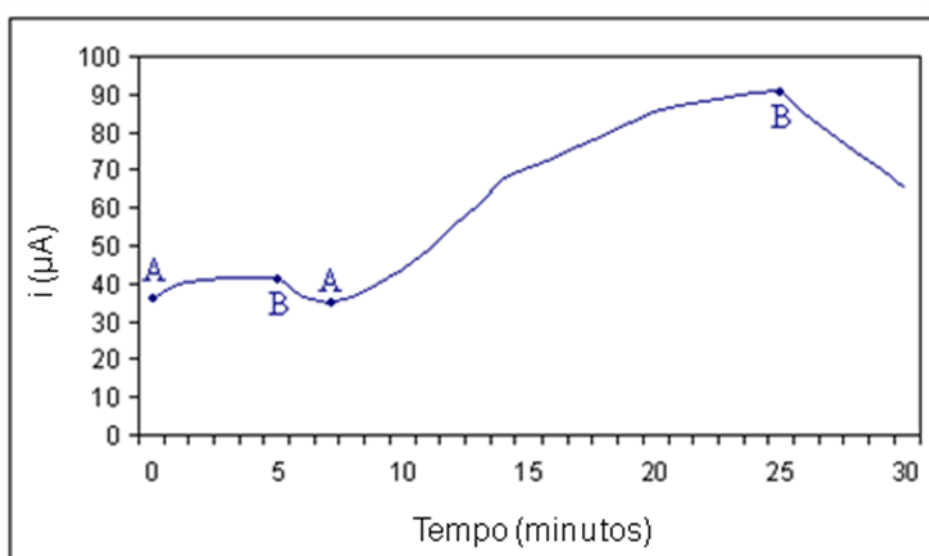


Figura 68. Gráfico da variação da corrente que passa pela imida NDI-BP dopada com DABCO, quando exposta a luz solar. $V=30 \text{ V}$. (A) Início da exposição a luz solar. (B) Término da exposição a luz solar.

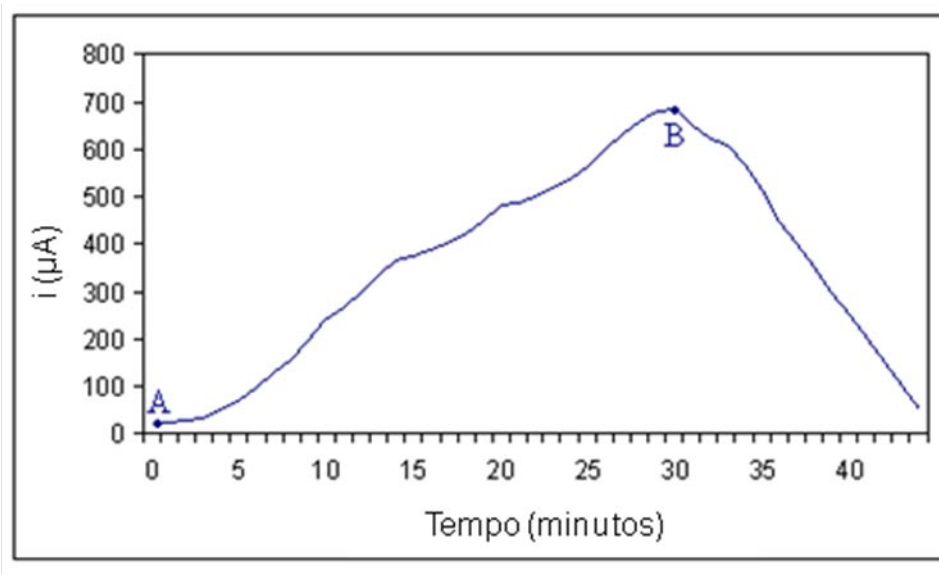


Figura 69. Gráfico da variação da corrente que passa pela imida PDI-BP dopada com DABCO, quando exposta a luz solar. $V=30$ V. (A) Início da exposição a luz solar. (B) Término da exposição a luz solar.

Devido a maior ressonância (número maior de anéis aromáticos) e potencial redox menos negativo, a corrente resultante obtida com a imida PDI-BP dopada com DABCO quando exposta à luz solar é maior que a corrente da imida NDI-BP, como já era esperado (Figura 70).

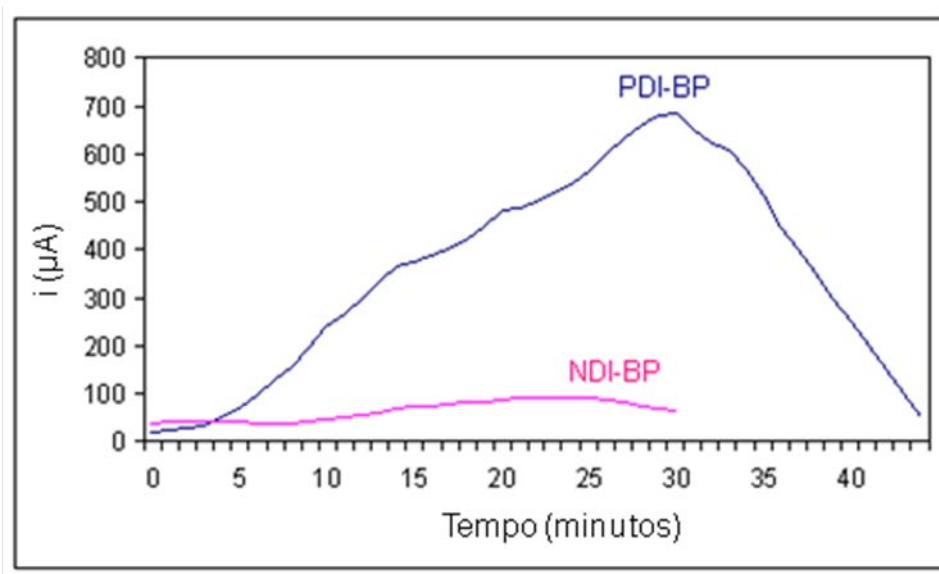


Figura 70. Gráfico comparativo da variação da corrente que passa pelas imidas PDI-BP e NDI-BP dopadas com DABCO. $V=30$ V.

É necessário salientar que não houve controle rigoroso da quantidade de luz e temperatura que incidiram sobre o sistema, o que pode gerar uma grande dúvida com relação a qual variável foi responsável pelo aumento da condutividade (temperatura ou luz solar), uma vez que estas imidas são classificadas como semicondutores e tem a sua condutividade aumentada com o acréscimo da temperatura. Testes adicionais seriam necessários para provar cientificamente a validade destes resultados.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O estudo comparativo com os eletrodos de ouro deixou bastante claro o potencial dos CDtrodos como substitutos simples e baratos de eletrodos de ouro convencionais (produzidos pela técnica de *sputtering*). De acordo com os resultados obtidos, foi possível confirmar a formação de filmes ultrafinos sobre os eletrodos.

Os eletrodos de ITO, como já esperado, demonstraram a possibilidade de trabalhar aspectos eletroquímicos e espectroscópicos concomitantemente. Os ensaios eletroquímicos e espectrofotométricos revelaram que os filmes cresceram sobre os eletrodos.

A automontagem tem grande potencial para servir de base visando uma nova forma de síntese molecular. Um novo leque de pesquisa se abre na área da síntese orgânica, pois é possível sintetizar compostos e estruturas que não podem ser feitas pelo modo clássico, covalente. Atualmente, a síntese orgânica não covalente está estruturando grandes agregados de moléculas comparáveis à complexidade estrutural das macromoléculas biológicas ou estruturas como vírus. A síntese de estruturas desta complexidade necessita de novas estratégias que dependem fortemente de sistemas automontados. O potencial da automontagem como uma estratégia para a formação de estruturas úteis e interessantes, no entanto, se estende muito além das moléculas. Ela oferece uma via muito promissora para a obtenção de cristais ou componentes nanométricos.

Através dos resultados obtidos com as medidas de condutividade das imidas PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP, foi possível observar que estas imidas aromáticas são ótimos semicondutores, embora mais testes sejam necessários para confirmar os resultados. Houve formação dos radicais das imidas quando estas são dopadas com um redutor. O aparato usado para a compressão dos sólidos e medições (Figura 23) se mostrou bastante eficiente, sendo viável para se trabalhar com quantidades muito pequenas de material, já que apenas 1 mg é suficiente para a realização das medidas.

Como perspectivas futuras pretendem-se fazer os seguintes estudos:

1. Estudo dos filmes formados sobre os substratos de ouro e ITO através da amplificação óptica utilizando cristais líquidos.
2. Estudo de complexos de transferência de carga entre imidas aromáticas e fenotiazinas, pois sabe-se que as imidas são facilmente reduzidas e as fenotiazinas são ótimas doadoras de carga.

3. Construção de uma célula electrocrômica com as imidas PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP (Figura 19). Pretende-se ancorar as imidas de uma forma alternada pela técnica do fosfonato de zircônio sobre um eletrodo de ITO (Figura 71). Com isso espera-se conseguir observar a mudança de cor do eletrodo de acordo com o potencial electroquímico aplicado, uma vez que estas imidas apresentam potenciais redox bem definidos (Tabela 1).

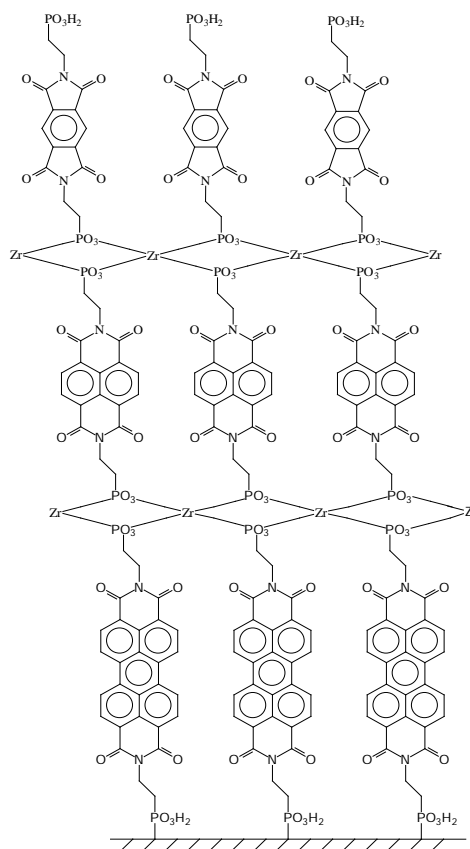


Figura 71. Filme com as imidas PMI-BP, NDI-BP e PDI-BP sobre um eletrodo de ITO.

REFERÊNCIAS

ANGNES, L.; RICHTER, E. M.; AUGELLI, M. A.; KUME, G. H.; **Gold electrodes from recordable CDs**, *Anal. Chem.*, 72, 5503-5506, 2000

ARMSTRONG, N. R.; BRUMBACH, M.; **Encyclopedia of Electrochemistry**, vol. 10 Modified Electrodes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 15-29, 2007

AVELINE, B. M.; MATSUGO, S.; REDMOND, R. W.; **Photochemical mechanisms responsible for the versatile application of naphthalimides and naphthalimides in biological systems**, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 11785-11795, 1997

BÄDEKER, K.; *Ann. D. Physik*, 22, 749, 1907

BAIN, C. D.; et al; **Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold**, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 321-335, 1989

BARROS, T. C.; BROCHSZTAIN, S.; TOSCANO, V. G.; BERCI-FILHO, P.; POLITI, M. J.; **Photophysical characterization of a 1,4,5,8-naphthalenediimide derivative**, *J. Photochem. Photobio.*, 111, 97-104, 1997

BROCHSZTAIN, S.; RODRIGUES, M. A.; DEMETS, G. J. F.; POLITI, M. J.; **Stabilization of naphthalene-1,8:4,5-dicarboximide radicals in zirconium phosphonate solid materials and thin films**, *J. Mater. Chem.*, 12, 1250-1255, 2002

CAMPBELL, D. J.; FREIDINGER, E. R.; HASTINGS, J. M.; QUERNS, M. K.; **Spontaneous Assembly of Soda Straws**, *J. Chem. Ed.*, 79, 201-202, 2002

DECHER, G.; HONG, J. D.; *Makromol. Chem, Makromol. Symp*, 46, 321, 1991

DUBOIS, L. H.; NUZZO, R. G.; *Annu. Ver. Phys.*, 43, 437, 1992

FERRARIS, J.; COWAN, D. O.; WALATKA, V. V.; PERLSTEIN, J. H.; J. Am. Chem. Soc., 95, 948-949, 1973

GANZORIG, C.; FUJIHIRA, M.; **Encyclopedia of Electrochemistry**, vol. 10 Modified Electrodes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 261-334, 2007

GOZTOLA, D.; NIEMCZYK, M. P.; SVEC, W. A.; LUKAS, A. S.; WASIELEWSKI, M. R.; **Excited doublet states of electrochemically generated aromatic imide and diimide radical anions**, J. Physical Chemistry, 104, 6545-6551, 2000

GREENFIELD, S. R.; SVEC, W. A.; GOZTOLA, D.; WASIELEWSKI, M. R.; **Multistep photochemical charge separation in rod-like molecules based on aromatic imides and diimides**, J. Am. Chem. Soc., 118, 6767-6777, 1996

GRUPTA, P.; et al; Surface Chemistry, 43, 520-523, 2004

HOLLAND, L.; **Vacuum deposition of thin films**, John Wiley & Sons, 464-509, 1958

HONG, H. G., SACKETT, D. D.; MALLOUK, T. E.; **Adsorption of well-ordered zirconium phosphonate multilayer films on high surface area silica**, Chem. Mater, 3, 521-527, 1991

HOSOKAWA, K.; SHIMOYAMA, I.; MIURA, H. **Two-Dimensional Micro- Self-Assembly Using the Surface Tension of Water**, Sensors and Actuators, 117-125, 1996

KIM, J. S. et al.; **Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance**, Journal of Applied Physics, 84, 12, 6859-6870, 1998

KUWANA, T.; DARLINGTON, R. K.; LEEDY, D. W.; Anal. Chem., 36, 2023, 1964

KUWANA, T.; WINOGRAD, N.; **Electroanalytical Chemistry** (Ed.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, 7, 1-78, 1974

KUWANA, T.; **Electroanalytical Chemistry** (Ed.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, 1, 197-240, 1966

LEE, H.; KEPLEY, L. J.; HONG, H. G.; MALLOUK, T. E.; **Inorganic analogues of Langmuir-Blodgett films: Adsorption of ordered zirconium 1,10-decanebisphosphonate multilayers on silicon surfaces**; J. Am. Chem. Soc., 110, 618-620, 1988

MARCON, R. O.; BROCHSZTAIN, S.; **Characterization of self-assembled thin films of zirconium phosphonate/aromatic diimides**, Thin solid films, 492, 30-34, 2005

MARCON, R.; BROCHSZTAIN, S.; **Highly Stable 3,4,9,10-Perylenediimide Radical Anions Immobilized in Robust Zirconium Phosphonate Self-Assembled Films**, Langmuir, 23, 11972-11976, 2007

MARCON, R. O., SANTOS, J.G.; FIGUEIREDO, K. M.; BROCHSZTAIN, S.; **Characterization of a novel water-soluble 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide in solution and in self-assembled zirconium phosphonate thin films**, Langmuir, 22, 1680-1687, 2006

MATTOSO, L. H. C.; PATERNO, L. G.; OLIVEIRA JR., O. N.; **Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: Preparação, propriedades e aplicação**, Química Nova, vol 24, 2, 228-235, 2001

MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W.; Anal. Chem., 47, 1882, 1975

MUÑOZ, R.; MATOS, R.; ANGNES, L.; Journal of Pharmaceutical Sciences, vol 90, 12, 1972-1977, 2000

NETZER, L.; SAGIV, J.; J. Am. Chem. Soc., 105, 674-676, 1983

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

NUZZO, R. G.; FUSCO, F. A.; ALLARA, D. L.; **Spontaneously organized molecular assemblies 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces**, J. Am. Chem. Soc., 109, 2358-2368, 1987

PAULEAU, Y.; **Chemical physics of thin film deposition process for micro- and nano-technologies**, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Kluwer Academic Publishers, vol. 55, 2002

PENNEAU, J. F.; STALLMAN, B. J.; KASAI, P. H.; MILLER, L. L.; **An imide anion radical that dimerizes and assembles into π -stacks in solution**, Chem. Mater., 3, 791-796, 1991

REIF, J. H.; SAHU, S.; YIN, P.; **Complexity of Graph Self-Assembly in Accretive Systems and Self-Destructible Systems**, Eleventh International Meeting on DNA Based Computers, 2005

(a) RICHTER, E. M.; AUGELLI, M. A.; MARAGOTTO, S.; ANGNES, L.; **Compact disks, a new source for gold electrodes. Application to the quantification of copper by PSA**, Electroanalysis, 13, 760-764, 2000

(b) RICHTER, E. M.; AUGELLI, M. A.; KUME, G. H.; MIOSHI, R. N.; ANGNES, L.; , J. Anal. Chem., 366, 444-448, 2000

TRINDADE, F. J.; et al.; **Microporous and mesoporous materials**, 113, 463-471, 2008

VERCELLI, B.; ZOTTI, G.; SCHIAVON, G.; et al.; **Langmuir**, 19, 9351-9356, 2003

VIEHBECK, A.; GOLDBERG, M. J.; KOVAC, C. A.; **Electrochemical properties of polyimides and related imide compounds**, J. Electrochem. Soc., vol. 137, 5, 1460-1466, 1990

WHITESIDES G. M.; GRZYBOWSKI, B.; **Self-Assembly at All Scales**, Science, 295, 2418-2421, 2002

WHÜRTHNER, F.; **Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures**, *Chem. Commun.*, 1564-1579, 2004

WUDL, F.; BRYCE, M. R.; *Journal of Chemical Education*, 67, 717, 1990

YU, H. Z.; **Self-assembly on “Recordable CDs”**, *Anal. Chem.*, 73, 4743-4747, 2001

YUNCHAO Li; ZHEN WANG; OU, M. L. L.; YU, H. Z.; **DNA Detection on Plastic: Surface Activation Protocol To Convert Polycarbonate Substrates to Biochip Platforms**, *Anal. Chem.*, 79, 426-433, 2004

ZOTTI, G.; SCHIAVON, G.; ZECCHIN, S.; et al.; *Langmuir*, 14, 1728–1733, 1998

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)