

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA
UEL/UEPG/UNICENTRO

ROLF DE CAMPOS INTEMA

Estudo de filmes automontados de compostos de níquel na presença do cloreto de 3-n-propil silsesquioxano e surfactantes

PONTA GROSSA
2017

ROLF DE CAMPOS INTEMA

Estudo de filmes automontados de compostos de níquel na presença do cloreto de 3-n-propil silsesquioxano e surfactantes

Tese apresentada à Universidade Estadual Ponta Grossa, como requisito do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora:

Profª. Dra. Karen Wohnrath

Co-orientadora:

Profª. Dra. Christiana Andrade Pessoa

PONTA GROSSA
2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

I61 Intema, Rolf de Campos
 Estudo de filmes automontados de
 compostos de níquel na presença do cloreto
 de 3-n-propil silsesquioxano e
 surfactantes/ Rolf de Campos Intema. Ponta
 Grossa, 2017.
 123f.

 Tese (Doutorado em Química - Área de
 Concentração: Química Inorgânica), UEPG;
 UEL e UNICENTRO.
 Orientadora: Prof^a Dr^a Karen Wohnrath.
 Coorientadora: Prof^a Dr^a Christiana
 Andrade Pessôa.

 1.Surfactante.
 2.3-cloreto-n-propilpiridínio
 silsesquioxano. 3.Nanopartículas de
 hidróxido de níquel. 4.Filmes
 Layer-by-Layer. I.Wohnrath, Karen. II.
 Pessôa, Christiana Andrade. III. UEPG;
 UEL. UNICENTRO. Doutorado em Química. IV.

CDD: 546

TERMO DE APROVAÇÃO

ROLF DE CAMPOS INTEMA

**"ESTUDO DE FILMES AUTOMONTADOS DE COMPOSTOS DE
NÍQUEL NA PRESENÇA DO CLORETO DE 3-N-PROPIL
SILSESQUIOXANO E SURFACTANTES".**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

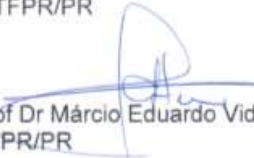
Orientador:  Profa Dra Karen Wohnrath
UEPG/PR

 Profa Dra Christiana Andrade Pessoa
UEPG/PR

 Prof Dr Sérgio Ricardo de Lázaro
UEPG/PR

 Profa Dra Eryza Guimarães de Castro
UNICENTRO/PR

 Prof Dr Luis Fernando Marchesi
UTFPR/PR

 Prof Dr Márcio Eduardo Vidotti Miyata
UFPR/PR

Ponta Grossa, 05 de julho de 2017.

*À minha filha Laura por ter trazido luz e
felicidade a minha vida, me dando
forças para terminar esta tese.*

Agradecimentos

À Prof. Dra. Karen Wohnrath pela orientação, paciência e por nunca ter desistido de mim.

À Prof. Dra. Christana A. Pessoa pela co-orientação, paciência e cooperação durante o doutorado e mestrado.

À minha mãe Ivone e irmã Joselaine pela compreensão apoio e incentivo na realização deste trabalho, especialmente a minha mãe por acreditar em mim, sempre me dando força.

À minha esposa Valkiria de Oliveira pela paciência e incentivo que me ajudaram muito e foram indispensáveis durante todo o Doutorado.

Ao Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara pelo fornecimento do polímero SiPy.

Aos integrantes do Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados – GDEM, que me auxiliaram durante o doutorado. Ao Cleverson que me ajudou nas medidas experimentais e discussões.

À Profa. Dra. Franciane Dutra pelo fornecimento do surfactante ImS3-14 e discussões.

Aos técnicos do Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG – CLABMU, que realizaram diversas medidas desta tese.

Aos professores Dra. Eryza Guimarães de Castro, Dr. Luis Fernando Marchesi, Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata, Dr. Sérgio Ricardo Lázaro pela disponibilidade de participar da banca de defesa de doutorado e pelas valiosas contribuições.

Ao programa de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO pela oportunidade.

À Fundação Araucária, INEO/CNPq pelo auxílio financeiro proporcionado ao grupo GDEM-UEPG, os quais possibilitaram a realização deste trabalho.

“Life is not about how hard you can hit, but how much you can get hit and still keep moving forward”

Rocky Balboa

Resumo

Esta tese descreve as interações entre o surfactante não iônico *p*-(1,1,3,3 tetrametilbutil) fenil polietilenoglicol (denominado Triton X) e dodecil sulfato de sódio (SDS) com o polímero catiônico 3-cloreto-*n*-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy) na presença da ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc), as quais foram avaliadas utilizando medidas de tensão superficial e viscosidade. Os efeitos dessas interações também foram estudados quando estes polieletrólitos foram transferidos para filmes finos pela técnica LbL sobre substrato condutor (óxido de estanho dopado com índio – ITO), quartzo e silício. Observou-se, por meio de técnica espectroscópica de absorção na região do UV-Vis, que há um efeito sinérgico proporcionado pela interação dos polieletrólitos catiônico (SiPy/surfactante) e aniônico (NiTsPc) nos filmes LbL. Por técnicas espectroscópicas FTIR e Raman, e técnicas eletroquímicas tais como impedância eletroquímica e voltametria cíclica, foi constatado que há coexistência de micelas mistas e puras e que a adsorção destes agregados tem um papel importante na superfície dos filmes LbL. Foi também realizada a síntese e a caracterização de nanopartículas de hidróxido de níquel, em sua fase α , estabilizadas pelo polímero SiPy, e pelo surfactante zwitteriônico 3-(1-alquil-3-imidazólio)propano-sulfonado. O surfactante ImS3-14 foi escolhido por sua interação preferencial com ânions, tornando-o um excelente limitante para o crescimento das nanopartículas de Ni(OH)₂. A formação dos agregados foi caracterizada por espalhamento dinâmico de luz e potencial zeta, para determinar tamanho e carga das nanopartículas, respectivamente. Após a síntese das nanopartículas, estas foram depositadas através da técnica LbL em vários substratos. O crescimento dos filmes foi acompanhado por UV-VIS e sua caracterização foi realizada pelas técnicas de FTIR, Raman, AFM e MEV-FEG. As características eletroquímicas dos filmes foram estudadas por voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Palavras-chave: Surfactante, 3-cloreto-*n*-propilpiridínio silsesquioxano, nanopartículas de hidróxido de níquel, filmes Layer-by-Layer,

Abstract

This thesis describes the interactions between the nonionic surfactant *p*-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol (Triton X) and sodium dodecyl sulfate (SDS) with the cationic polymer 3-chloride-*n*-propylpyridinium silsesquioxane (SiPy) in the presence of nickel phthalocyanine tetrasulfonate (NiTsPc), which they were evaluated using surface tension and viscosity measurements. The effects of these interactions were also studied when these polyelectrolytes were transferred to thin films by the LbL technique on conductive substrate (indium doped tin oxide - ITO), quartz and silicon. It has been observed by UV-Vis absorption spectroscopy there is a synergistic effect provided by the interaction of the cationic polyelectrolytes (SiPy / surfactant) and anionic (NiTsPc) polyelectrolytes in the LbL films. Spectroscopic techniques, such as, FTIR and Raman, and electrochemical techniques, electrochemical impedance and cyclic voltammetry, it was observed that there is a coexistence of mixed and pure micelles. The adsorption of these aggregates plays an important role on the surface of the LbL films. The synthesis and characterization of nickel hydroxide nanoparticles, in their α phase, stabilized by the SiPy polymer, and by the zwitterionic surfactant 3- (1-alkyl-3 -imidazolium) propane sulfonate was realized. The surfactant ImS3-14 was chosen for its preferential interaction with anions, making it an excellent stabilizer for the growth of the Ni(OH)₂ nanoparticles. The formation of the aggregates was characterized by dynamic scattering of light (DLS) and zeta potential to determine size and charge, respectively. After the synthesis of the nanoparticles, they were deposited by the LbL technique on several substrates. The growth of the films was accompanied by UV-VIS and their characterization was evaluated by FTIR, Raman, AFM and MEV-FEG techniques. The electrochemical characteristics of the films were studied using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Keywords: Surfactant, 3-chloride-*n*-propylpyridinium silsesquioxane, nickel hydroxide nanoparticles, Layer-by-Layer films.

Lista de figuras

Figura 1: distribuição do tamanho de partículas para um coloide polidisperso [1].....	20
Figura 2: Classificação e exemplos de surfactantes.	23
Figura 3: Variação das diversas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante dodecil sulfato de sódio a 25°C [2].....	24
Figura 4: Modelo de Stigter para estrutura micelar [3].	25
Figura 5: Princípio físico da instrumentação da microscopia do ângulo de Brewster [4].	28
Figura 6: Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pelo processo de automontagem ou LbL. A repetição do processo permite a construção do filme contendo o número desejado de bicamadas. [20].....	29
Figura 7: Diagrama mostrando o sistema de camada isolante/atividade redox em um sistema em multicamadas.	31
Figura 8: Representação idealizada mostrando os grupos de cloreto de 3- <i>n</i> -propilpiridínio ligados a um esqueleto de silsesquioxano. Patente: BR9803053-A. [15]	32
Figura 9: Reação da oxidação da dopamina para dopaminaquinona. [36].....	35
Figura 10: (a) Complexação polímero-surfactante entre penta etileno glicol mono- <i>n</i> -dodecil éter e (C ₁₂ EO ₅) e o ácido maleico polioctil vinil éter (PMAOVE); (b) Tensões superficiais das soluções aquosas do surfactante na presença e ausência de um polímero. [2]	43
Figura 11: Diferença de turbidez (unidades nefelométricas de turbidez), entre soluções contendo 20 ppm PCMA e quantidades diferentes de SDS (a concentração de SDS é expressa como um múltiplo da cmc do SDS em solução aquosa, 3,8.10 ⁻⁸ M). [7]	45
Figura 12: Representação estrutural de uma (A) ftalocianina, (B) ftalocianina com um íon metálico central e (C) uma ftalocianina tetra substituída por íons SO ₃	48
Figura 13: Esquema do processo catalítico promovido com eletrodos baseados em ftalocianinas [3].	49
Figura 14: Estruturas químicas para os surfactantes Triton X e SDS.	57
Figura 15: Gráficos de tensão superficial em função da concentração de surfactante, Triton X (A) e SDS (B) na presença e ausência de SiPy.....	56
Figura 16: Mudança no tamanho das partículas em solução aquosa com SiPy em função da concentração de Triton X e SDS.....	62
Figura 17: Representação das interações entre o polieletrólito SiPy e os surfactantes em solução aquosa [39]	63
Figura 18: Viscosidade relativa em solução aquosa na presença e ausência 2 mg/mL SiPy em função da concentração de Triton X e SDS	64
Figura 19: Imagens de BAM das soluções contendo 2 mg mL ⁻¹ de SiPy na presença de diferentes concentrações de surfactantes Triton X e SDS.....	66
Figura 20: Espectros de absorção de UV-Vis (A) (SiPy/NiTsPc) _n , (B) (T-SiPy/NiTsPc) _n , e (C) (S-SiPy/NiTsPc) _n com diferentes bicamadas em substrato ITO (D) Relação entre a absorbância da banda em 625 nm (banda dimerica) em função do número de bicamadas para os filmes LbL (SiPy/NiTsPc) (R = 0.9633), (T-SiPy/NiTsPc) (R = 0.9839), e (S-SiPy/NiTsPc) (0.9953).	68
Figura 21: Espectros de FTIR dos filmes LbL em Silício contendo as arquiteturas: (A) (SiPy/NiTsPc) ₃₀ , (T-SiPy/NiTsPc) ₃₀ , filmes drop coating dos polieletrólitos SiPy, NiTsPc e Triton X; (B) Filmes LbL (SiPy/NiTsPc) ₃₀ , (S-SiPy/NiTsPc) ₃ , filmes drop coating dos polieletrólitos SiPy, NiTsPc e SDS.....	70

Figura 22: (A) Espectro do Raman dos filmes LbL (SiPy/NiTsPc) ₃₀ , (T-SiPy/NiTsPc) _e filmes cast dos precursores NiTsPc e SiPy obtidos em substrato silício ($\lambda = 534$ nm). (B) Espectro do Raman dos filmes LbL (SiPy/NiTsPc) ₃₀ , (S-SiPy/NiTsPc) ₃₀ filmes cast dos precursores NiTsPc e SiPy obtidos em substrato silício ($\lambda = 534$ nm).....	72
Figura 23: Imagens de AFM para para os filmes LbL (SiPy/NiTsPc) ₃ , (T-SiPy/NiTsPc) ₃ , e (S-SiPy/NiTsPc) ₃ em substrato ITO.	73
Figura 24: Comparação da rugosidade dos filmes (S-SiPy/NiTsPc) _n , (SiPy/NiTsPc) _n , e (T-SiPy/NiTsPc) _n em substrato ITO.....	74
Figura 25: Representação da formação das micelas mistas e deposição alternada sobre substrato ITO. [39]	75
Figura 26: Diagrama de Nyquist dos eletrodos modificados com 3 bicamadas. Medida realizada em potencial de circuito aberto em uma solução de 0,1M H ₂ SO ₄ na presença de 5mM K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆].	75
Figura 27: Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE apresentados na Figura 1.....	77
Figura 28: Voltamograma cíclico para o substrato ITO, em HCL 0,1 mol L ⁻¹ em uma velocidade de varredura de 50mVs ⁻¹	78
Figura 29: voltamogramas cíclicos dos filmes LbL (a) (T-SiPy/NiTsPc) ₃ , (b) (SiPy/NiTsPc) ₃ e (c) (S-SiPy/NiTsPc) _m na presença de diferentes concentrações de DA, H ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ (pH = 2) como eletrólito suporte, velocidade de varredura 50 mV/s. Insert: Relação entre a corrente de pico anodico vs. Adições de DA (9,90.10 ⁻⁶ mol/L to 9,09.10 ⁻⁵ mol/L).	79
Figura 30: Diagrama de Bode mostrando as diferentes formas estruturais do Ni(OH) ₂ . 90	
Figura 31: Estrutura idealizada do surfactante Ims3-14.....	93
Figura 32: Distribuição do tamanho das partículas para a solução contendo (A) nNi(OH)-SiPy e (B) nNi(OH)-ImS3-14.	99
Figura 33: Difractometria de Raios X das arquiteturas (a) nNi(OH) ₂ /SiPy e (b) nNi(OH) ₂ /ImS3-14 depositados sobre o substrato ITO.	102
Figura 34: Valores de absorbância em 420 nm referentes aos espectros UV-Vis dos filmes LbL com a arquitetura (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) depositados sobre o substrato ITO.....	103
Figura 35: Espectros dos substratos de ITOs modificados com os filmes LbL na arquitetura (A) (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) _n e (B) (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) _n onde n = 1 a 5 bicamadas; (C) relação entre o número de bicamadas (1 a 11) e absorbância para as arquiteturas (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) _n e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) _n	104
Figura 36: Espectros de FTIR em substrato Si para os filmes drop coating dos precursores e para os filmes LbL nas arquiteturas (A) (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) ₃₀ e (B) (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) ₃₀	106
Figura 37: Espectros Raman referente aos filmes LbL (A) (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) e (B) (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) obtidos sobre substratos de silício.....	108
Figura 38: Imagens de AFM para as arquiteturas (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) _n e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) _n , com n = 1, 3 e 5 bicamadas depositadas sobre substrato ITO, em uma area de 25 μ m.	109
Figura 39: Relação entre a rugosidade e o número de bicamadas (1 a 5) para as arquiteturas (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) _n e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) _n depositadas sobre substrato ITO.	110
Figura 40: Micrografias MEV-FEG das arquiteturas (A1-6) (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) _n (n = 30 bicamadas) em substrato ITO.	111
Figura 41: Micrografias MEV-FEG das arquiteturas (B1-6) (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) _n (n = 30 bicamadas) em substrato ITO.	112

Figura 42: Voltamogramas cíclicos para as arquiteturas (A) (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)n e (B) (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)n, eletrólito suporte 0,1 mol L ⁻¹ KOH, obtidos na velocidade de varredura de 50mV/s.	114
Figura 43: Logaritmo do módulo da impedância (log Z) em função do logaritmo da frequência para os eletrodos modificados. (A) nNi(OH)-SiPy e (B) nNi(OH)-ImS3. (□) 1 bicamada, (○) 3 bicamadas e (Δ) 5 bicamadas.	115
Figura 44: Diagrama de Nyquist para os eletrodos modificados com 1 bicamada. (●) nNi(OH)-SiPy e (■) nNi(OH)-ImS3.....	116

Lista de Tabelas

Tabela 1: Exemplos de dispersões coloidais.....	18
Tabela 2: Valores de cmc e cac para os surfactantes Triton X e SDS na presença e ausência de SiPy.....	58
Tabela 3: Valores de excesso superficial para ambas arquiteturas.....	60
Tabela 4: Valores de resistência em série (R_s), resistência de transferência de carga (R_{ct}) e do elemento de fase constante (Q_{dl} e n) obtidos pelo ajuste dos dados da Figura 27.....	77
Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos dos filmes (SiPy/NiTsPc) ₃ , (S-SiPy/NiTsPc) ₃ e (T-SiPy/NiTsPc) ₃ na determinação de DA.....	80
Tabela 6: Parâmetros analíticos para determinação de DA para os filmes (SiPy/NiTsPc) ₃ , (S-SiPy/NiTsPc) ₃ e (T-SiPy/NiTsPc) ₃	80
Tabela 7: Comparação entre eletrodos modificados contendo ftalocianinas e seus respectivos valores de LOD; faixa de concentração e técnica utilizada.....	81
Tabela 8: Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico médio dos agregados (nNi(OH)-SiPy) e (nNi(OH)-ImS3-14).....	97
Tabela 9: Distância basal e parâmetros de rede das fases do Ni(OH) ₂ por DRX.....	100
Tabela 10: Percentual dos principais elementos presentes nas amostras dos filmes LbL.....	112
Tabela 11: Valores dos parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de EIE apresentados na Figura 444 usando o circuito equivalente mostrado na Figura 455.....	11

Lista de Abreviaturas e Siglas

AA – Ácido ascórbico

AFM - microscopia de força atômica

AU - Ácido úrico.

cac – concentração de agregação crítica

cmc – Concentração Micelar Crítica

CoTsPc – Ftalocianina tetrasulfonada de cobalto

CuTsPc – Ftalocianina tetrasulfonada de cobre

DA – Dopamina

DLS - Espalhamento Dinâmico de Luz

DNA – ácido desoxirribonucleico

ΔE_p – Variação do potencial de pico

E_p – Potencial de pico

E_{pa} – Potencial de pico anódico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

FeTsPc – Ftalocianina tetrassulfonada de ferro

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

I_{pa} – Corrente de pico anódica

I_{pc} – Corrente de pico catódica

ITO – Óxido de estanho dopado com índio

ImS3-14 - 3-(1-tetradecil-3-imidazólio) propanossulfonato

LbL – Layer-by-Layer

LB – Langmuir-Blodgett

LD – Limite de Detecção

LUMO – Orbital não-ocupado de menor energia.

MEV-FEG - microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

MPc - Metaloftalocianina

NiTsPc – Ftalocianina tetrasulfonada de níquel

OG - Óxido de grafeno

PAA – Ácido Poliacrílico

PAH – Cloreto de Polialilamina

PAMAN – poliamidoamina

PANI – Polianilina

PVS – Ácido polivinil-sulfônico

POMA – Poli (o-metoxianilina)

PSS – Poliestireno Sulfonado

SDS - dodecil sulfato de sódio

SiPy - cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano

Triton X - polietileno glicol p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil éter

UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

VPD – Deposição na fase vapor

Sumário

Capítulo I.....	18
1. Introdução.....	18
1.1 Ciência dos Coloides	18
1.2 Dispersões.....	18
1.3 A importância da interface	19
1.4 Solvatação.....	20
1.5 Distribuição e tamanho das partículas	20
1.6 Preparação de sistemas coloidais.....	21
1.7 Nucleação e crescimento	21
1.8 Superfície e tensão superficial.....	22
1.9 Surfactantes (Tensoativos)	22
1.10 Adsorção e orientação nas interfaces.....	23
1.11 Associação de coloides (formação de micelas).....	24
1.12 Espalhamento de Luz Dinâmico (Dynamic Light Scattering), DLS	26
1.13 Microscopia do ângulo de Brewster (BAM)	26
1.14 A Técnica LbL.....	28
1.15 O emprego do cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano em eletrodos modificados	31
1.16 A dopamina e o desenvolvimento de sensores eletroquímicos	35
2. Referências	37
Capítulo II.....	41
1. Introdução	41
1.1 Interação polieletrólito-surfactante	41
1.2 Filmes LbL de polieletrólitos contendo surfactantes.....	43
1.3 Filmes LbL de ftalocianinas metaladas	47
2. Objetivos.....	50
2.1. Geral	50
2.2. Específicos.....	51
3. Experimental.....	51
3.1 Materiais	51
3.2 Estudo de interação entre SiPy e surfactante em subfase aquosa.....	52
3.2.1 Medidas de tensão superficial.....	
3.2.2 Medidas de Tamanho por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS).....	52
3.2.3 Medidas de viscosidade	52
3.2.4 Microscopia do Angulo de Brewster (BAM)	53

3.3 Obtenção de filmes LbL com o polímero SiPy	53
3.4 Obtenção de filmes <i>drop-coating</i> e <i>casting</i>	54
3.5 Caracterização espectroscópica e morfológica dos filmes	54
3.6 Caracterização eletroquímica dos filmes	55
4. Resultados e Discussões	55
4.1 Estudo da formação de micelas para SiPy nos surfactantes Triton X e SDS	55
4.2 Monitoramento do crescimento do filme LbL contendo SiPy	66
4.3 Caracterização Espectroscópica dos Filmes	69
4.4 Caracterização morfológica dos filmes LbL	73
4.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	75
4.6 Caracterização Eletroquímica por Voltamétrica Cíclica	78
5. Conclusão	81
6. Referências	83
Capítulo III	89
1. Introdução	89
1.1 O emprego de compostos de níquel em eletrodos modificados	89
1.2 Surfactante 3-(1-tetradecil-3-imidazolio) propanosulfato (ImS3-14)	92
2. Objetivos	93
2.1. Geral	93
2.2 Específico	94
3. Parte Experimental	94
3.1 Materiais	94
3.2 Síntese das nanopartículas de Ni(OH) ₂	94
3.3 Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS – e Potencial Zeta	95
3.4 Difractometria de Raios X (DRX)	95
3.5 Crescimento dos filmes automontados pela técnica Layer-by-Layer (LbL)	95
3.6 Caracterização dos filmes LbL	96
3.7 Medidas eletroquímicas	97
4. Resultados e Discussão	97
4.1 Síntese e caracterização das nanopartículas de hidróxido de níquel	97
4.2 Difractometria de Raios X (DRX)	100
4.3 Preparação e caracterização espectroscópica dos filmes LbL (nNi(OH) ₂ -SiPy/ImS3-14) e (nNi(OH) ₂ -ImS3-14/SiPy)	102
4.4 Caracterização morfológica dos filmes LbL (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)	109
4.5 Estudo eletroquímico dos filmes LbL (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) e (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)	113
5. Conclusão	118

6. Referências	119
Capítulo IV	122
1. Conclusão final e perspectivas futuras	122

Capítulo I

1. Introdução

1.1 Ciência dos Coloides

A Ciência dos coloides diz respeito a sistemas em que um ou mais dos componentes tem ao menos uma dimensão em escala nanométrica (10^{-9}m) ou milimétrica (10^{-6}m), ou seja, trata-se, em grande parte, de sistemas contendo moléculas grandes e/ou pequenas partículas. A gama de sistemas coloidais de importância prática é vasta, assim como o número de processos em que os fenômenos químicos da superfície coloidal estão envolvidos. Como por exemplo os processos farmacêuticos, cosméticos, tratamento de efluentes, indústrias de tintas e detergentes, etc. A principal característica da ciência dos coloides reside na importância relativa que é associada às várias propriedades físico-químicas dos sistemas em estudo. Os fatores que mais contribuem para a natureza geral de um sistema coloidal são: tamanho da partícula, propriedades da superfície (incluindo elétrica) interações partículas-partículas, e interações partículas-solventes. [2]

Sistemas coloidais podem ser agrupados em três grupos distintos [3]:

Dispersões coloidais: As dispersões coloidais são termodinamicamente instáveis devido à sua alta energia livre de superfície e são sistemas irreversíveis no sentido de que não são facilmente reconstituídos após a separação de fases.

As soluções verdadeiras: de material macromolecular (natural ou sintético) são termodinamicamente estáveis e reversíveis no sentido de que são facilmente reconstituídas após a separação do soluto do solvente.

Coloides da associação: que são termodinamicamente estáveis.

1.2 Dispersões

As partículas em uma dispersão coloidal são suficientemente grandes para que existam superfícies definidas de separação entre as partículas e o meio em que estão dispersas. As dispersões coloidais simples são, portanto, sistemas de duas fases. As fases são distinguidas pelos termos fase dispersa (para a fase que forma as partículas) e meio de dispersão (para o meio em que as partículas são distribuídas). A natureza física de uma dispersão depende dos respectivos papéis das fases constituintes; por exemplo, uma emulsão de óleo em água (O / W) e uma emulsão de água em óleo (W / O) poderiam ter

quase a mesma composição geral, mas suas propriedades físicas seriam notavelmente diferentes. Sols e emulsões são, de longe, os tipos mais importantes de dispersão coloidal. O termo sol é usado para distinguir as suspensões coloidais das suspensões macroscópicas; não há nenhuma linha de demarcação nítida. Quando o meio de dispersão é aquoso, o termo hidrosol é usualmente usado. Se a fase dispersa é de natureza polimérica, a dispersão é chamada de látex. As espumas são algo diferentes, pois é o meio de dispersão que tem dimensões coloidais. [1-3] A tabela 1 mostra alguns exemplos de dispersões coloidais:

Tabela 1: Exemplos de dispersões coloidais.

FASE DISPERSA	MEIO DISPERSIVO	NOME	EXEMPLOS
LIQUIDO	Gas	Aerosol líquido	Neblina, sprays
SOLIDO	Gas	Aerossol sólido	Poeira, fumaça
LÍQUIDO	Líquido	Emulsão	Leite, maionese

1.3 A importância da interface

Uma característica das dispersões coloidais é a grande razão entre área e volume das partículas envolvidas. Nas interfaces entre a fase dispersa e o meio de dispersão características de superfície, tais como a adsorção e os efeitos elétricos de dupla camada, são evidentes e desempenham um papel muito importante na determinação de propriedades físicas como um todo. É o material dentro de uma camada molecular ou então da interface que exerce a maior influência entre as interações partícula-partícula ou entre as partículas e o meio de dispersão[1-3].

Apesar desta grande relação área-volume, a quantidade de material necessária para fornecer uma cobertura molecular significativa e modificação das interfaces em uma dispersão coloidal típica podem ser bastante pequenas, e uma modificação substancial das propriedades do bulk de uma dispersão coloidal podem ser afetadas por pequenas quantidades de pequenos aditivos. Os fenômenos superficiais ou interfaciais associados aos sistemas coloidais como emulsões e espumas são frequentemente estudados por meio de experimentos em superfícies planas preparadas artificialmente, ao

invés dos próprios sistemas coloidais. Esses métodos fornecem uma abordagem indireta aos vários problemas envolvidos[1-3].

O termo liofilico (atração por líquidos) e liofóbico (repulsão de líquidos) são frequentemente usados para descrever a tendência de uma superfície ou grupo funcional de se tornar molhado ou solvatado. Se o meio líquido for aquoso, os termos hidrófilo e hidrofóbico são usados[1-3].

1.4 Solvatação

As partículas coloidais são geralmente solvatadas, muitas vezes na medida de uma camada molecular, e este solvente fortemente ligado deve ser tratado como uma parte da partícula. Às vezes, quantidades muito maiores de solvente podem ser imobilizadas por aprisionamento mecânico dentro de agregados de partículas. Isso ocorre quando são formados precipitados volumosos de hidróxido. Em soluções de moléculas longas parecidas com um fio, as cadeias de polímero podem formar retículos tridimensionais. Se todo o solvente se tornar mecanicamente preso e imobilizado dentro desta rede, o sistema como um todo assume uma aparência sólida e é chamado de gel [1-3].

1.5 Distribuição e tamanho das partículas

Os sistemas coloidais são geralmente de natureza polidispersa - ou seja, as moléculas ou partículas em uma amostra particular variam em tamanho. Em virtude de seu tamanho escalonado, dispersões coloidais tendem a ter distribuições distorcidas. A distribuição de Poisson geralmente oferece uma boa aproximação. Muitas vezes, a determinação detalhada de massa molecular relativa ou distribuição do tamanho das partículas é impraticável, nestes casos valores médios devem ser aceitos. A Figura 1 mostra a distribuição do tamanho de partículas para um coloide polidisperso [1].

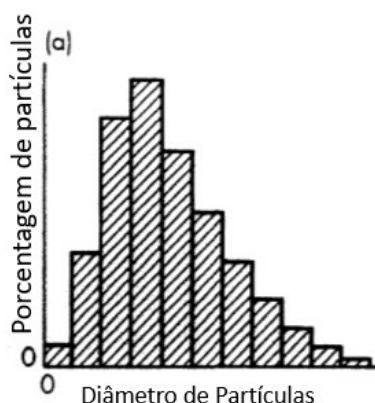


Figura 1: Distribuição do tamanho de partículas para um coloide polidisperso [1].

1.6 Preparação de sistemas coloidais

Basicamente, a formação de material coloidal envolve tanto a degradação de material presente no bulk ou a agregação de pequenas moléculas ou íons. Dispersão de material do bulk por moagem simples em um moinho coloidal ou por ultrassom, em geral, não leva a extensas subdivisões, devido à tendência de partículas menores para se reunir sob a influência das forças mecânicas envolvidas ou em virtude das forças atrativas entre as partículas[1-3].

Após moagem prolongada a distribuição do tamanho das partículas atinge um equilíbrio. Podem ser obtidas dispersões mais finas incorporando um diluente inerte para reduzir as chances de as partículas em questão encontrarem uma outra durante a moagem, ou por moagem úmida na presença de material tensoativos[1-3].

Um grau mais alto de dispersão geralmente é obtido quando um sol é preparado por um método de agregação. Os métodos de agregação envolvem a formação de uma solução supersaturada molecularmente dispersa a partir do qual o material em questão precipita. Uma variedade de métodos, como a substituição de solvente, resfriamento e várias reações químicas, podem ser utilizados para alcançar esse objetivo [1-3].

1.7 Nucleação e crescimento

A formação de uma nova fase durante a precipitação envolve dois estágios distintos - nucleação (a formação de centros de cristalização) e crescimento de cristais. As taxas relativas desses processos que determinam o tamanho de partícula do precipitado formado. É obtido um alto grau de dispersão quando a taxa de nucleação é alta e a taxa de crescimento de cristal é baixa. A taxa inicial de nucleação depende do grau de supersaturação que pode ser alcançado antes da separação de fases, de modo que os solos coloidais são mais fáceis de preparar quando a substância em questão tem uma solubilidade muito baixa. Com material tão solúvel como, por exemplo, carbonato de cálcio, existe uma tendência para as partículas menores se redissolverem e recrystalizarem nas partículas maiores quando o precipitado envelhece [1-3].

A taxa de crescimento de partículas depende principalmente dos seguintes fatores, a saber, da (i) quantidade de material disponível; (ii) viscosidade do meio, que controla a taxa de difusão de material para a superfície da partícula; (iii) facilidade com que o material está corretamente orientado e incorporado na rede cristalina da partícula; (iv)

adsorção de impurezas na superfície da partícula, que atuam como inibidores de crescimento e (v) agregação de partícula-partícula.

1.8 Superfície e tensão superficial

Sabe-se que existem forças de atração de curto alcance entre moléculas e são responsáveis pela existência do estado líquido. Os fenômenos de tensão superficial e interfacial são prontamente explicados em termos dessas forças intermoleculares. As moléculas que estão dentro da massa de um líquido são, em média, submetidas a forças de atração iguais em todas as direções, enquanto as localizadas em uma interface líquido-ar experimentam um desequilíbrio nessas forças resultando em um puxão para o interior da solução. O máximo de moléculas possível deixará a superfície para o interior do líquido; a superfície tenderá a se contrair espontaneamente. Por esta razão, gotículas de líquido e bolhas de gás tendem a atingir uma forma esférica [1-3].

A tensão superficial de um líquido é frequentemente definida como a força que age em ângulo reto a qualquer linha de comprimento da unidade na superfície líquida. No entanto, esta definição (embora apropriada no caso dos filmes líquidos, como em espumas) não é satisfatória, já que não existe força tangencial como tal na superfície de um líquido puro, é mais satisfatório definir tensão superficial como energia livre de superfície sendo o trabalho necessário para aumentar a área de uma superfície isotermicamente e reversivelmente por quantidade unitária [1-3].

1.9 Surfactantes (Tensoativos)

O termo surfactantes ou tensoativos se refere a moléculas que tem a tendência de adsorverem-se em interfaces ar-água, óleo-água, conhecidos popularmente como sabões e detergentes. São moléculas anfifílicas que se caracterizam por apresentar uma região hidrofílica e outra região hidrofóbica. Assim, tem aplicação vasta em produtos comerciais conferindo melhora nas propriedades de materiais como tintas à base de água, detergentes e materiais de limpeza. Agregados formados por surfactantes tais como micelas, vesículas e complexos polímero-surfactante são amplamente estudados porque possuem interfaces que separam uma região hidrofílica de uma região hidrofóbica.

Os surfactantes podem ser classificados de acordo com a natureza de seus grupos hidrofílicos (Figura 2):

- a) Catiônicos: possuem a parte hidrofílica da molécula constituída por um átomo ou grupo carregado positivamente.
- b) Aniônicos: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou grupo carregado negativamente.
- c) Não-iônicos: não possuem carga em sua estrutura. Apresentam apenas uma região muito polar na molécula.
- d) Zwitteriônicos: possuem em sua estrutura cargas positivas e negativas.

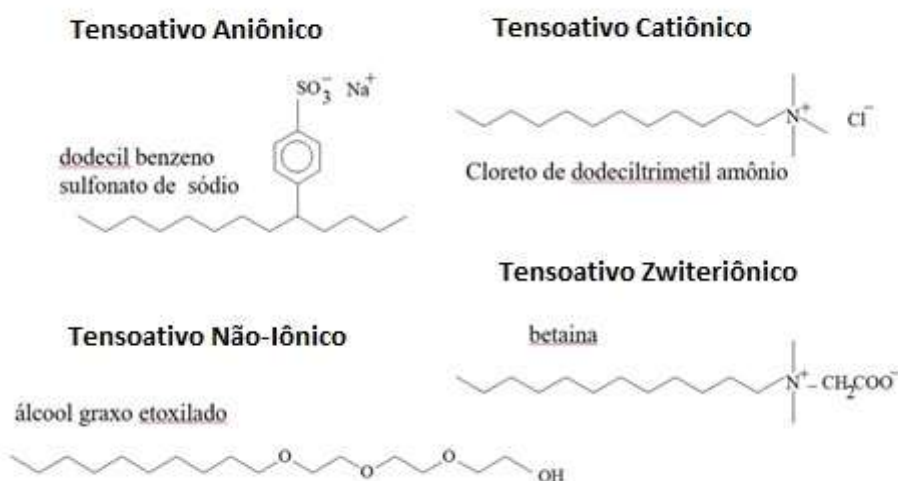


Figura 2: Classificação e exemplos de surfactantes.

1.10 Adsorção e orientação nas interfaces

Materiais como ácidos graxos e álcoois de cadeia curta são solúveis em água e óleo. A parte dos hidrocarbonetos da molécula é responsável pela sua solubilidade em óleo, enquanto o grupo $-\text{COOH}$ ou $-\text{OH}$ polar tem afinidade suficiente com água para arrastar uma cadeia curta de hidrocarbonetos não polares para solução aquosa com ele. Se estas moléculas estiverem localizadas em uma interface água ar, por exemplo, elas são capazes de deixar seus grupos hidrofílicos na fase aquosa, enquanto a parte hidrofóbica da cadeia carbônica fica para fora da solução na fase vapor. Esta situação é energeticamente mais favorável do que a completa solução em qualquer fase [1-3].

A forte adsorção de tais materiais em superfícies ou interfaces na forma de uma camada monomolecular orientada (ou monocamada) é denominada atividade superficial. Materiais tensoativos consistem em moléculas contendo partes tanto polares como não-polares, ou seja, moléculas anfífilas. A tendência das moléculas de superfície serem empacotadas em uma interface favorece a expansão da interface; isto deve, portanto, ser

equilibrado contra a tendência de a interface se contrair sob forças normais de tensão superficial. Desta forma a tensão superficial se reduz com o aumento de tensoativos na interface [1-3].

1.11 Associação de coloides (formação de micelas)

As soluções de materiais altamente tensoativos exibem propriedades físicas incomuns. Em solução diluída, o surfactante atua como um soluto normal (e, no caso dos surfactantes iônicos, observa-se o comportamento normal de eletrólitos). Em concentrações elevadas, no entanto, ocorrem mudanças abruptas em várias propriedades físicas, como pressão osmótica, turbidez, condutância elétrica e tensão superficial como ilustrado para o surfactante dodecil sulfato de sódio na Figura 3 [1-3].

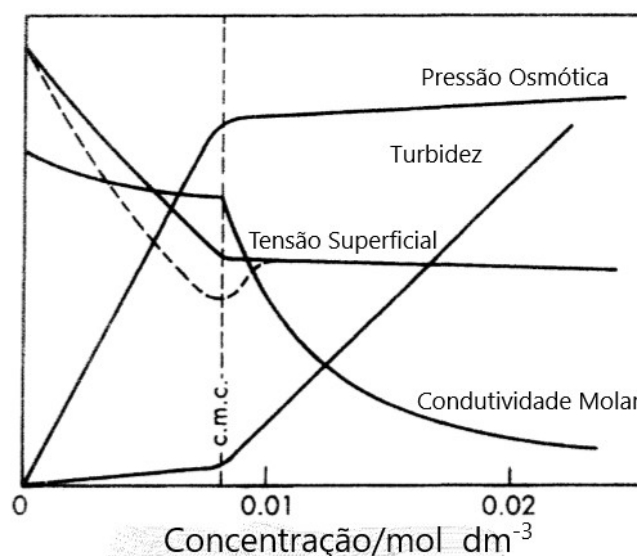


Figura 3: Variação das diversas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante dodecil sulfato de sódio a 25°C [2].

A taxa em que a pressão osmótica aumenta com a concentração torna-se baixa e a taxa de aumento da turvação com a concentração é muito melhorada, o que sugere uma associação considerável dos coloides formando micelas. A condutância das soluções de surfactante iônico, no entanto, permanece relativamente alta, o que mostra que a dissociação iônica ainda está em vigor. Este comportamento aparentemente anômalo pode ser explicado em termos de agregados organizados, ou micelas, dos íons tensoativos nos quais as cadeias de hidrocarbonetos lipofílicas são orientadas para o interior da micela, deixando os grupos hidrofílicos em contato com o meio aquoso. A concentração acima da qual a formação de micelas se torna apreciável é denominada concentração micelar crítica (c.m.c.), indicada na Figura 3 [1-3].

Além da concentração mínima necessária de tensoativo para a formação de micelas, outros parâmetros são utilizados para caracterizar os agregados micelares, tais como o número médio de monômeros por agregado, ou número de agregação; raio hidrodinâmico ou raio da micela; área disponível na interface micela-água por grupo hidrófilo e grau de dissociação micelar. Fatores como a temperatura, pressão e presença de aditivos, influem no valor de cada um destes parâmetros. A seguir, alguns métodos experimentais de caracterização dos agregados micelares serão apresentadas.

. O modelo de Stigter descreve a estrutura das micelas (figura 4). No modelo, os monômeros organizam-se em forma esférica, onde todas as porções hidrofóbicas do surfactante estão voltadas para o centro, formando o núcleo, e os grupamentos hidrofílicos na superfície da esfera formando uma interface com a água. O diâmetro do núcleo micelar varia de acordo com o tamanho da cauda do surfactante. Por exemplo, para o SDS este valor é de 3,6 nm. O raio é aproximadamente igual ao comprimento da cadeia carbônica. O núcleo é formado pela parte apolar, sendo que o interior das micelas tem as propriedades de um solvente orgânico. A camada de Stern é formada pelas cabeças iônicas do surfactante e seus respectivos contra-íons não dissociados (Figura 4). A camada de Stern compreende a parte compacta da dupla camada elétrica que circunda a superfície externa da esfera micelar. A camada de Gouy-Chapman seria a camada mais difusa que contém os contra-íons remanescentes distribuídos, conforme o potencial iônico da superfície, e se estende até na fase aquosa [3].

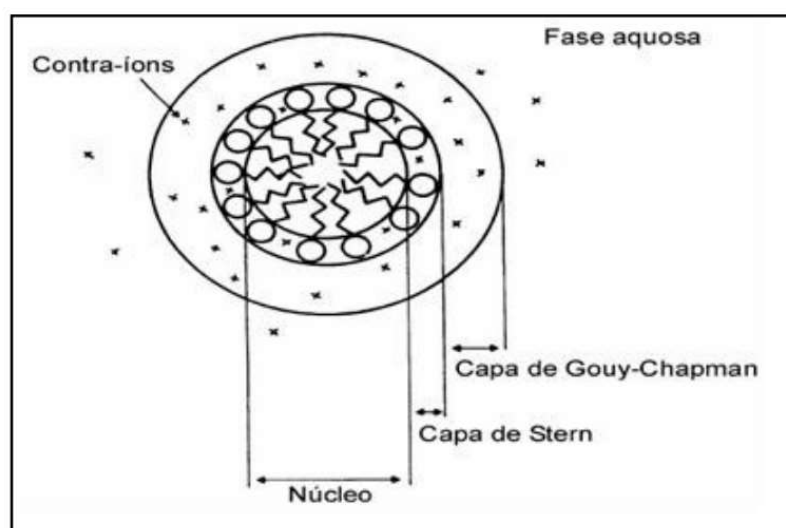


Figura 4: Modelo de Stigter para estrutura micelar [3].

1.12 Espalhamento de Luz Dinâmico (Dynamic Light Scattering), DLS

Quando um feixe de luz é dirigido a uma solução ou dispersão coloidal, parte da luz pode ser absorvida (a cor é produzida quando a luz de determinados comprimentos de onda é absorvida seletivamente), algumas são espalhadas e o restante é transmitido sem perturbações através da amostra. A dispersão de luz resulta do campo elétrico associado à luz incidente que induz as oscilações periódicas das nuvens de elétrons dos átomos do material em questão - estes então agem como fontes secundárias e irradiam luz dispersa. Todos os materiais são capazes de espalhar luz (efeito Tyndall) até certo ponto. A turbidez visível associada a muitas dispersões coloidais é uma consequência da dispersão de luz intensa [1-3].

A variação temporal do espalhamento de luz fornece informações sobre o movimento das partículas em solução. Quando existem partículas menores estas movimentam-se mais rapidamente e as variações de intensidade de luz espalhada são mais rápidas. Por outro lado, as partículas maiores comportam-se inversamente. Para amostras monodispersas, e diluídas, isto é, onde as partículas não interagem entre si, em movimento Browniano (aleatório), é possível extrair o coeficiente de difusão translacional da partícula, D_T . Supondo as partículas esféricas, e não permeáveis ao solvente usa-se a equação de Stokes-Einstein [1] para o cálculo do raio hidrodinâmico (R_H), das partículas em solução, isto é equilíbrio térmico com o solvente,

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_T} \quad (1)$$

Onde k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura e η a viscosidade do solvente. Para o diâmetro efetivo, leva-se em consideração o diâmetro da partícula associada a contra-íons, camadas de hidratação, moléculas na camada de solvatação, que difundem junto com a partícula.

1.13 Microscopia do ângulo de Brewster (BAM)

Durante muito tempo, as medidas de tensão superficial foram a principal fonte de informações sobre monocamadas na interface ar/água. A existência de fases de monocamada condensada podia ser concluída a partir da existência do platô nas isotermas de área superficial de pressão superficial (π -A). No entanto, as medidas das isotermas π -A fornecem resultados termodinâmicos e consequentemente, a evidência e a

caracterização de fenômenos estruturais no nível mesoscópico são excluídas quando esta técnica é usada sozinha [4, 5].

A introdução de técnicas de imagem altamente sensíveis, nomeadamente a microscopia de fluorescência e a microscopia angular Brewster (BAM) permitiram novos conhecimentos sobre a morfologia mesoscópica e a ordenação de domínios de fase condensada formados na região de coexistência de duas fases das monocamadas de Langmuir [2, 3]. A microscopia de fluorescência, desenvolvida alguns anos antes do BAM para a observação direta de filmes moleculares na interface ar-água, forneceu uma primeira evidência microscópica para a coexistência de duas fases na aplicação da A-isoterma [4]. Na microscopia de fluorescência, um marcador anfifílico insolúvel deve ser adicionado a monocamada que é excitado usando uma lâmpada de mercúrio de alta pressão. Então, o estado monocamada é observado com um microscópio montado com uma câmera. O contraste surge da diferente solubilidade da sonda em duas fases [5]. No entanto, a aplicação de microscopia de fluorescência apresenta duas desvantagens. Primeiramente, em alguns casos, a adição de sondas fluorescentes, ao componente principal do sistema podem modificar consideravelmente suas propriedades. Em segundo lugar, as fases cristalinas e altamente ordenadas rejeitam as moléculas fluorescentes [4,5].

As sondas externas não são necessárias pela técnica BAM e, portanto, é vantajosa em comparação com a técnica de fluorescência. Com surgimento do microscópio de ângulo de Brewster (BAM), foi desenvolvido um método poderoso que permite visualizar a morfologia de monocamadas anfifílicas em escala mesoscópica sem qualquer perturbação externa [4,5].

A microscopia do ângulo Brewster (BAM) é baseada nos princípios da espectroscopia de reflexão [6-9]. No ângulo de incidência de Brewster, um feixe de laser polarizado (p) tem reflectância zero enquanto que a presença de uma fase monocamada condensada leva a uma alteração no índice de refração e, portanto, a uma mudança mensurável na reflexão. Tanto as formas dos domínios da fase condensada quanto a sua textura interna podem ser visualizadas. Em uma configuração experimental típica, um microscópio angular Brewster é montado em uma balança para filmes ligada a uma interface eletrônica. O microscópio está equipado com uma técnica especial de escaneamento de superfície para fornecer imagens nítidas. A Figura 5 ilustra o princípio físico referente a técnica BAM [4,5].

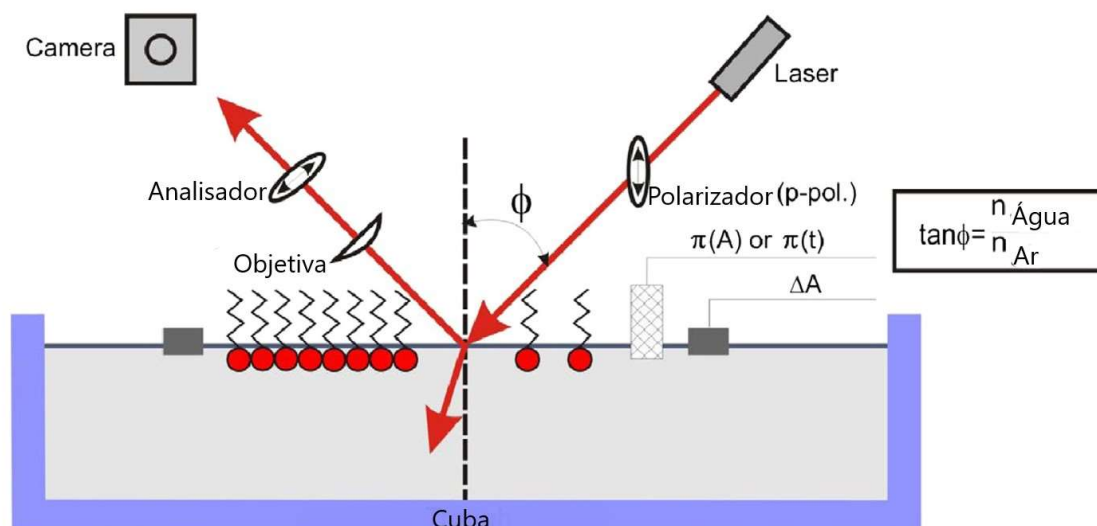


Figura 5: Princípio físico da instrumentação da microscopia do ângulo de Brewster [4].

1.14 A Técnica LbL

A técnica de automontagem *Layer-by-Layer* (LbL) é uma forma versátil e de baixo custo para a construção de filmes finos. Através desta técnica pode-se alternar adsorção de espécies carregadas positivamente e negativamente em solução aquosa, tirando vantagem da interação eletrostática que surge entre os modificadores adsorvidos ao substrato [6]. A técnica precursora à adsorção física é a automontagem por adsorção química, proposta por Sagiv et al. [7] no início da década de 1980. A necessidade do desenvolvimento de novas técnicas surgiu da descoberta de uma grande quantidade de novas moléculas com propriedades promissoras para criação de filmes, como por exemplo, polímeros solúveis [8], dispersões coloidais [9], biomoléculas como gomas [10]. Nesta época, a forma de se depositar uma molécula específica sobre um substrato em forma de filmes era ainda a técnica Langmuir-Blodgett (LB), já utilizada a mais de 65 anos [6] para preparar um material compósito hierarquicamente organizado utilizando um procedimento de montagem sofisticado que ignora o equilíbrio de cargas na qual monocamadas são formadas sobre a superfície de água e após transferidas para substratos sólidos [11]. Portanto, Sagiv usou uma nova estratégia para produzir filmes em camadas via adsorção covalente de moléculas com grupos funcionais específicos em um substrato sólido. Essa estratégia requer afinidade química entre as moléculas a serem adsorvidas e a camada previamente adsorvida. Apesar dos filmes serem altamente estáveis, a quantidade de moléculas que podem ser utilizadas é limitada, devido à necessidade de

afinidade química entre os reagentes, como exemplo tem-se a forte ligação entre tióis e uma superfície de ouro. Neste caso, a primeira monocamada formada passiva a superfície do material impedindo a adsorção de mais material ao substrato [7].

A fim de superar estas limitações Decher et al. [12] propuseram a técnica de automontagem eletrostática *Layer-by-Layer* para se formar estruturas em multicamadas, baseada na adsorção alternada de materiais contendo cargas opostas ou grupos funcionais carregados para formar filmes ultrafinos. Inicialmente a técnica LbL foi empregada para construir compósitos contendo polieletrólitos de cargas opostas. Porém, foi rapidamente estendida para outros sistemas como nanocristais poliméricos [13], nanopartículas metálicas [14], semicondutores [15]. Também sendo muito utilizada na imobilização de componentes biológicos como proteínas, enzimas, DNA e vírus [16]. Algumas das aplicações seguem as áreas de eletrônica ótica [17], *drug delivery* [18] e eletroquímica [19].

O processo de construção dos filmes que é extremamente simples está representado na Figura 6, para o caso de uma adsorção poliânion-polication em um substrato com uma superfície carregada positivamente.

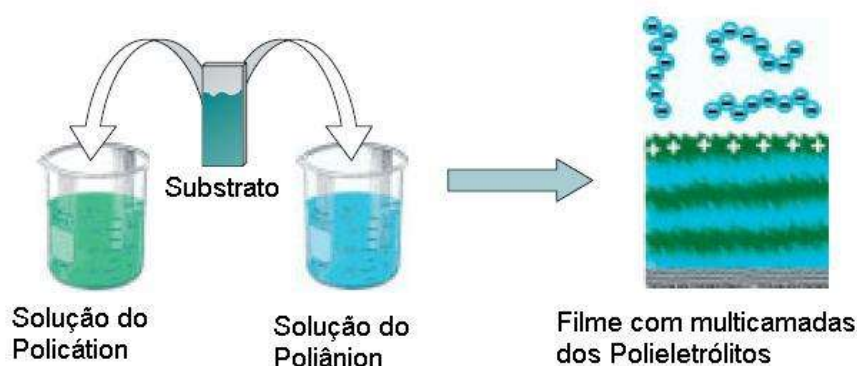


Figura 6: Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pelo processo de automontagem ou LbL. A repetição do processo permite a construção do filme contendo o número desejado de bicamadas. [20]

Um substrato sólido carregado, por exemplo, positivamente, é imerso na solução aniônica e neste caso, fortes atrações eletrostáticas ocorrem entre a superfície e as moléculas de cargas opostas em solução. Em princípio, a adsorção de moléculas de mesma carga, apenas cargas positivas (ou negativas) permite uma inversão de carga da superfície com importantes consequências:

(i) A repulsão de moléculas carregadas causa uma auto regulação da adsorção e restrição para uma monocamada;

(ii) A possibilidade de se adsorver moléculas carregadas com cargas opostas, em um segundo passo, sobre a primeira monocamada.

(iii) A repetição cíclica de ambas as etapas de adsorção permite a formação de estruturas com multicamadas. Este método pode ser usado para criar filmes altamente sintonizados e funcionais com um controle em nível nanométrico da estrutura e composição [6]

Na maioria dos casos a adsorção em filmes LbL é governada por forças eletrostáticas, entretanto, interações secundárias também se mostraram relevantes [21]. Quando são formados os filmes LbL surgem novas propriedades no material complexo formado as quais não são observadas para cada componente individual [6]. A técnica LbL também é versátil em relação ao substrato a ser utilizado, que incluem vidros hidrofílicos e hidrofóbicos, mica, silício, metais, quartzo e polímeros [22].

O mecanismo de transporte de carga que acontece dentro de um filme LbL foi estudado detalhadamente por Schelenoff et al. [21] em filmes LbL contendo multicamadas de polieletrólitos com grupos funcionais eletroquimicamente ativos. Neste trabalho foi comprovado que quando a distância entre a camada com atividade redox e o eletrodo é variada interpondo-se camadas não eletroquimicamente ativas, o material da camada redox pode ser distribuído em diversas camadas, podendo penetrar, neste caso, até 2,5 camadas. A eletroatividade do filme pode ser determinada por voltametria cíclica. De acordo com Schelenoff, o transporte de elétrons é facilitado, pois camadas de polieletrólitos alternadas são altamente interpenetráveis, e um mínimo de quatro camadas são necessárias para isolar completamente uma camada redox de outra. Outro ponto de destaque nos estudos de Schelenoff é que a passagem de carga através das multicamadas acontece através de um movimento eletrônico, conhecido como “*Electron Hopping*”, como no esquema da Figura 7.

A mecanismo de condução *elétron hopping* acontece quando uma camada condutora, é intercalada a uma camada isolante de material adsorvido a superfície de um substrato condutor. A camada isolante adsorvida precisa ser fina o suficiente para permitir o tunelamento de elétrons, neste caso uma troca de elétrons entre sítios redox vizinhos resulta na difusão dos elétrons pelo material sob a influência de um potencial químico.

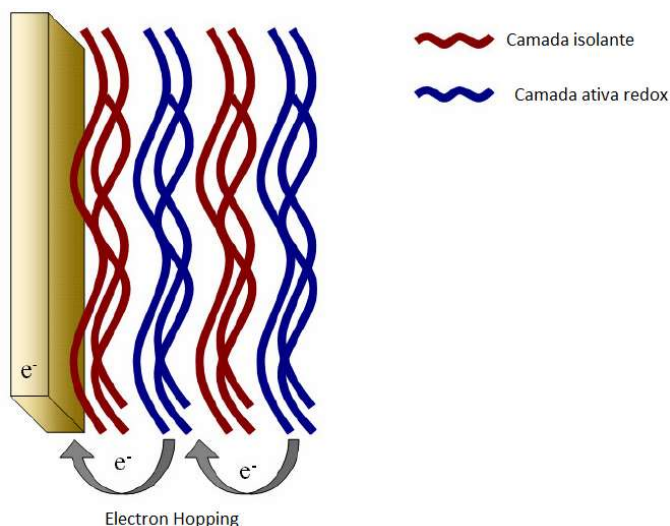


Figura 7: Diagrama mostrando o sistema de camada isolante/atividade redox em um sistema em multicamadas [19].

Devido a versatilidade do processo de construção de filmes em multicamadas nanoestruturados formados com diferentes polieletrólitos pela técnica LbL, neste trabalho explorar-se-á esta técnica para a obtenção de sensores eletroquímicos obtidos com materiais híbridos orgânicos-inorgânicos.

1.15O emprego do cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano em eletrodos modificados

As combinações de compostos orgânicos com inorgânicos visando à formação de materiais híbridos têm sido a motivação de muitas pesquisas em função do interesse comercial, pois há uma melhora das propriedades ópticas, mecânicas, térmicas e química, dando maior flexibilidade e processabilidade destes materiais [8]. Diversos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos à base de sílica têm apresentado inúmeras aplicações tecnológicas, dentre elas como materiais adsorventes para catalisadores [14], carreadores de fármacos [23] e sensores eletroquímicos [24].

Dentre os materiais híbridos à base de sílica estão os silsesquioxanos. Estes são obtidos a partir de um organossilano, um precursor orgânico responsável pelo alto grau de incorporação de grupos orgânicos. Todos os átomos de silício presentes nos silsesquioxanos, provenientes do organossilano, se encontram ligados a um grupo orgânico. Esta é a principal característica que diferencia os silsesquioxanos dos outros híbridos à base de sílica [8]. A Figura 8 ilustra a representação idealizada do cloreto 3-*n*-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy).

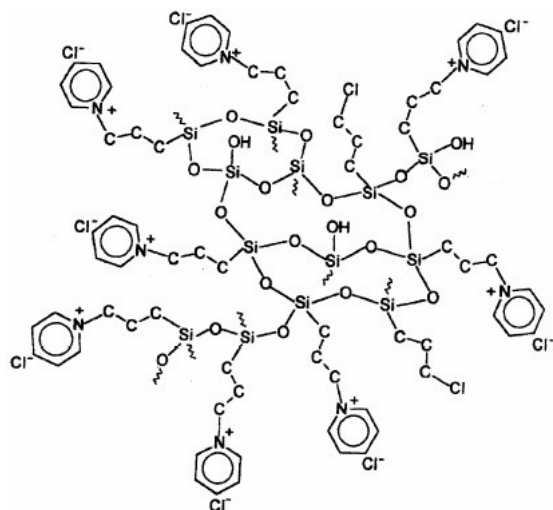


Figura 8: Representação idealizada mostrando os grupos de cloreto de 3-*n*-propilpiridínio ligados a um esqueleto de silsesquioxano. Patente: BR9803053-A. [15]

Devido à sua estrutura tridimensional, o polímero inorgânico SiPy é solúvel em água, possui alta capacidade de troca aniônica e como tem o íon piridínio depende do pH da solução. [25] Outra característica marcante é a sua capacidade de formar filmes finos estáveis sobre diversas superfícies, tais como grafite [26], carbono cerâmico [27], óxido de alumínio [8], celulose, fibras, gel de sílica ou superfícies de vidro e platina.

Alfaya et al. [8] prepararam um sensor potenciométrico depositando-se um filme fino do polímero SiPy a 2,5% (m/v) sobre uma superfície de um bastão de grafite polido. A superfície modificada do grafite foi colocada em contato com uma solução aquosa a $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sacarinato de sódio, de modo que a resposta do sensor baseou-se na interação eletrostática entre o filme e o analito presente em solução. As principais características do eletrodo foram a boa estabilidade química sob uso contínuo, um tempo de vida médio de 2 meses, uma estabilidade de resposta em ampla faixa de pH (3,0 a 7,0), tempo de resposta entre 10 a 20 s e a membrana não apresentou efeito de memória.

Fujiwara et al. [28] imobilizaram este polycation (SiPy) juntamente com a ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc) sobre uma superfície de sílica recoberta com um filme de óxido de alumínio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). O material obtido foi incorporado em um eletrodo de pasta de carbono para aplicação como sensor. Medidas de voltametria cíclica na presença de ácido ascórbico (AA) indicaram um pico de oxidação em 0,18 V, o qual aumentou linearmente com a concentração de AA.

Muxel et al. [25] utilizaram o polímero SiPy para recobrir a superfície de um bastão de grafite para a preparação de um eletrodo potenciométrico íon seletivo para a determinação de Cr(VI) em amostras de águas residuárias de indústrias de galvanoplastia

e de couro. Após a preparação do eletrodo grafite/SiPy, este foi imerso por 20 minutos numa solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pH 4, obtendo-se após lavado com água destilada e seco à temperatura ambiente o eletrodo modificado grafite/SiPy/ HCrO_4 . O eletrodo exibiu uma resposta Nernstiana rápida (15 s) para Cr(VI) na faixa de concentração de $3,1 \times 10^{-6}$ e $1,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e valores de limite de detecção (LD) de $2,8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. O sensor exibiu um tempo de vida útil de 6 meses com boa reprodutibilidade.

Lucho et al. [29] também evidenciaram uma excelente capacidade de troca aniônica ($1,09 \text{ mmol g}^{-1}$) ao recobrir a superfície de Al_2O_3 com o polímero SiPy. Este valor foi próximo ao verificado por Fujiwara et al. [28]. Sobre este material, foi imobilizada a ftalocianina tetrasulfonada de cobalto, CoTsPc, a partir de uma reação de troca iônica, com um rendimento de $40 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$. As propriedades eletroquímicas do material, designado como AlSiPy/CoTsPc foram avaliadas na detecção de ácido oxálico por medidas de cronoamperometria e obtiveram um LD igual a $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Outro eletrodo desenvolvido para a determinação do ácido oxálico foi obtido por Arguello et al. [30] a partir da mistura de SiPy e carbono cerâmico, e sobre esta superfície foi aderida a CoTsPc. Dos resultados voltamétricos, foi verificado que o polímero SiPy foi fundamental para impedir a lixiviação da CoTsPc depositada sobre o carbono cerâmico e para assegurar a dispersão adequada na rede sol-gel. O eletrodo obtido exibiu um LD ($7,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) menor que o obtido com o AlSiPy/CoTsPc, acima citado, na oxidação de ácido oxálico.

Jesus et al. [31] utilizaram-se das propriedades de formação de filmes estáveis e solubilidade em água apresentadas pelo SiPy e obtiveram um filme obtido pela técnica LbL empregando-se o SiPy como um polycation juntamente com a CuTsPc como poliânion. A estabilidade deste filme foi constatada pela interação do grupo piridínio do SiPy e sulfônico da ftalocianina. O filme LbL contendo 5 bicamadas de SiPy/CuTsPc depositadas sobre óxido de estanho dopado com flúor (FTO), designado como (SiPy/CuTsPc)₅ foi empregado na detecção simultânea de ácido ascórbico e dopamina (DA). A partir da técnica de voltametria de pulso diferencial conseguiu-se obter uma significativa separação entre os picos anódicos da DA e AA, de aproximadamente 500 mV, em pH=3,0. O mesmo eletrodo foi explorado por Jesus et al. [24] na investigação da oxidação de prometazina hidrocloreada em formulações comerciais de Fenegan® e Lisador®. Foram observados dois picos de oxidação, em 0,48 e 0,79 V vs. Ag/Ag/Cl, e verificou-se que o filme LbL (SiPy/CuTsPc)₅ oxidou a prometazina fornecendo correntes

de oxidação mais intensas do que as observadas em relação ao eletrodo FTO e aos eletrodos modificados com os polieletrólitos precursores, SiPy e CuTsPc. Além disso, o eletrodo (SiPy/CuTsPc)₅ exibiu menores valores de LD e limite de quantificação (LQ), sendo 0,0087 e 0,09 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, quando comparados com outros eletrodos como eletrodo de carbono vítreo, eletrodo de grafite modificado com líquido iônico e eletrodo de diamante dopado com boro. Estudos da determinação seletiva de DA na presença de excesso de AA, mostraram que o SiPy presente no filme (SiPy/CuTsPc)₅ foi essencial para a ancoragem da substância eletroativa CuTsPc, quando comparado com o filme contendo a CuTsPc na parte interna, (CuTsPc/SiPy)₅.

Santos et al. [32] também aplicaram um filme LbL com os polieletrólitos SiPy e NiTsPc na detecção de DA na presença de AA e ácido úrico (AU). Os filmes contendo uma maior quantidade de espécies monoméricas na sua arquitetura, mostraram uma maior corrente de pico e o menor potencial de pico para ambos os analitos. Tal comportamento foi atribuído ao fato de que a maior organização dos polieletrólitos, influencia na sensibilidade do eletrodo na detecção de DA, pois a agregação das moléculas de NiTsPc nos filmes diminui o número de sites eletroativos, diminuindo assim a eletroatividade do sensor. Através da técnica voltametria de onda quadrada (SWV) os autores obtiveram um potencial de separação de pico de 460 mV em concentração baixas de AU e um limite de detecção de 16,8 e de 58,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para DA e AU, respectivamente.

Mais recentemente, o SiPy foi utilizado como um material nanohíbrido quando disperso em uma solução de óxido de grafeno (OG) (SiPy-OG) e este foi aplicado como polieletrólito para formar filmes de LbL com NiTsPc. A partir dos gráficos de absorbância em função do número de bicamadas, foi possível observar que a quantidade de NiTsPc depositada em substrato de FTO foi maior para o filme SiPy-OG/NiTsPc do que para o filme SiPy/NiTsPc como consequência da interação π - π entre as moléculas de grafeno e a ftalocianina. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) mostraram que a presença de nanopartículas de óxido de grafeno na configuração do filme aumentou consideravelmente sua condutividade quando comparado ao filme sem OG, o que favorece sua aplicação para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. [33]

Dos Santos et al. [14] descreveram a preparação de nanopartículas de platina (PtNPs) utilizando o SiPy como um nanoreator e estabilizador, obtendo-se um tamanho médio de 3-40 nm para PtNPs por microscopia eletrônica de transmissão (MET). O nanohíbrido Pt-SiPy foi utilizado como um polication na preparação de filmes LbL alternado com o poliânion ácido polivinilsulfônico (PVS). A confirmação da

incorporação do Pt-SiPy nos filmes (PVS/Pt-SiPy)*n* foi obtida pela presença dos picos de adsorção e dessorção de hidrogênio no potencial de pico anódico (E_{pa}) em 0,1 V *vs.* ENH e pelo processo redox de formação de PtO com E_{pa} em 1,3 V e potencial de pico catódico (E_{pc}) em 0,65 V. Na oxidação da DA em presença do interferente AA este filme apresentou boa repetibilidade e reprodutibilidade, proporcionando uma diferença de potencial de 550 mV, com valores de LD e LQ da ordem de 2,6 e 8,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente [14]

Conforme observado acima, a estrutura e arquitetura molecular incomum do SiPy proporcionada pela combinação das propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um material original torna este híbrido um material interessante e versátil para ser utilizado em sensores eletroquímicos obtidos por nanoplateformas. Em diversos eletrodos estudados o SiPy se mostrou uma boa opção para o ancoramento de moléculas a superfície do eletrodo, através de forças eletrostáticas. Como se observa, o SiPy é um bom polieletrólito para detecção de dopamina em meio de interferentes, portanto, neste trabalho escolheu-se este analito para explorar novas plataformas constituídas por SiPy como um polícatión.

1.16 A dopamina e o desenvolvimento de sensores eletroquímicos

Para determinar a viabilidade do uso dos eletrodos modificados com os diferentes filmes como sensor estudou-se a resposta dos mesmos em presença de dopamina. A dopamina é uma amina biogênica da classe das catecolinas que age como neurotransmissor nas funções cerebrais. Esta é encontrada em tecidos cerebrais em concentrações na ordem $1.10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ [34]. A sua perda ou baixa quantidade nos neurônios, pode resultar em doenças como Mal de Parkinson [34, 35]. Neste caso, utilizou-se a dopamina, pois seus potenciais de oxidação já são estudados e conhecidos, [14, 36], tornando-a uma molécula excelente para os primeiros testes com o eletrodo. A DA é uma precursora metabólica da noradrenalina e da adrenalina, que atua em receptores específicos e se oxida à dopaminaquinona com a perda de dois prótons e dois elétrons em um processo reversível [36], como mostrado na Figura 9.

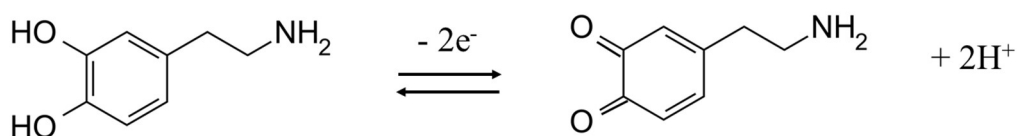


Figura 9: Reação da oxidação da dopamina para dopaminaquinona. [36]

A doença conhecida como Mal de Parkinson é causada pela degeneração progressiva de células da substância negra, que libera DA numa região do cérebro denominada corpo estriado. Por esse motivo, parâmetros como sensibilidade e seletividade são de grande importância para a sua detecção. Neste âmbito métodos eletroquímicos apresentam vantagens em relação aos demais métodos, um dos fatores que dificulta a determinação eletroquímica de DA, é a presença de interferentes como AA e o AU, pois estes interferentes são oxidados em potenciais bem próximos ao potencial de oxidação da DA. Uma boa alternativa para detecção de DA em amostras biológicas e em formulações farmacêuticas são as técnicas eletroanalíticas tal como as técnicas voltamétricas, como escolha aos métodos descritos na literatura, tal como a espectrometria [37], HPLC [38] e potenciometria [39]

No trabalho de Jesus et al [31] foi verificada uma diferença acentuada (500 mV) na separação dos potenciais de pico anódico da DA e do AA utilizando-se filmes LbL contendo SiPy e ftalocianina de cobre em relação a outros trabalhos citados na literatura. Portanto, neste trabalho dopamina será empregada, pois seus potenciais de oxidação já são estudados e conhecidos [14, 36], tornando-a uma molécula excelente para estudos exploratórios do eletrodo.

2 Referências

- [1] Shaw, D. J., & Costello, B., Introduction to colloid and surface chemistry: Butterworth-Heinemann, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993.
- [2] Everett, D. H., Basic principles of colloid science., Oxford: Royal society of chemistry., 2007.
- [3] Hunter, R. J. Introduction to modern colloid science., Oxford: Oxford University Press., 1993.
- [4] Vollhardt, D. “Brewster angle microscopy: A preferential method for mesoscopic characterization of monolayers at the air/water interface.,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 19, nº 3, pp. 183-197, 2014.
- [5] Roberts, G. Langmuir-blodgett films, Springer Science & Business Media., 2013.
- [6] Decher, L. Y. Layer-by-Layer Assembly. Multilayer Thin Film., Germany: Willey-VCH, Weinheim., 2012.
- [7] Sagiv, J. “Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces.,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, nº 1, pp. 92-98, 1980.
- [8] Arenas, L. T., Langaro, A., Gushikem, Y., Moro, C. C., Benvenutti, E. V., & Costa, T. M., “3-n-Propyl-1-azonia-4-azabicyclo [2.2. 2] octanechloride silsesquioxane: a new water soluble polymer.,” *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 28, nº 1, pp. 51-56, 2003.
- [9] Deo, P., Jockusch, S., Ottaviani, M. F., Moscatelli, A., Turro, N. J., & Somasundaran, P “Interactions of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes with Nonionic Surfactants.,” *Langmuir*, vol. 21, nº 9, pp. 3950-3956, 2005.
- [10] Kitagawa, I. L. Caracterização por espectroscopia vibracional de filmes “Layer-by-Layer” contendo ftalocianina, polímeros condutores e gomas naturais., São Paulo: Dissertação de mestrado, UNESP, 2009., 2009.
- [11] Aroca, R. F., Goulet, P. J., dos Santos, D. S., Alvarez-Puebla, R. A., & Oliveira, O. N. “Nanostructured Films: Langmuir–Blodgett (LB) and Layer-by-Layer (LbL) Techniques.,” *Nanostructures*, p. 105, 2016.
- [12] Lvov, Y., Decher, G., & Moehwald, H. “Assembly, Structural Characterization, and Thermal Behavior of Layer-by-Layer deposited ultrathin films of poli(vinyl sulfato) and poli(allylamine).,” *Langmuir*, vol. 9, p. 481, 1993.
- [13] Vercelli, B., Zotti, G., Berlin, A., & Natali, M. “Self-Assembled Structures of Semiconductor Nanocrystals and Polymers for Photovoltaics.(3) PbSe Nanocrystal– Polymer LBL Multilayers. Optical, Electrochemical,

Photoelectrochemical, and Photoconductive Properties.,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, n° 6, p. 2001-2009, 2010.

- [14] Dos Santos, V., de Jesus, C. G., Dos Santos, M., Canestraro, C. D., Zucolotto, V., Fujiwara, S. T., & Wohnrath, K. “Platinum nanoparticles incorporated in silsesquioxane for use in LbL films for the simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid.,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, n° 9, p. 1081, 2012.
- [15] Lin, J. H., & Hou, S. S. “Effects of Organic Salts on Polymer–Surfactant Interactions: Roles of Bu₄NBr and Pr₄NBr in PVP–SDS Complexation.,” *Macromolecules*, vol. 47, n° 18, pp. 6418-6429, 2014.
- [16] Johnston, A. P., Read, E. S., & Caruso, F. “DNA multilayer films on planar and colloidal supports: sequential assembly of like-charged polyelectrolytes.,” *DNA multilayer films on planar and colloidal supports: sequential assembly of like-charged polyelectrolytes.*, vol. 5, n° 5, pp. 953-956., 2005.
- [17] Zucolotto, V., Ferreira, M., Cordeiro, M. R., Constantino, C. J., Moreira, W. C., & Oliveira, O. N. “Nanoscale Processing of Polyaniline and Phthalocyanines for Sensing Applications.,” *Sensors and Actuators B*, vol. 113, p. 809, 2006.
- [18] Delcea, M., Möhwald, H., & Skirtach, A. G. “Stimuli-responsive LbL capsules and nanoshells for drug delivery.,” *Advanced drug delivery reviews*, vol. 63, n° 9, pp. 730-747, 2011.
- [19] Crespilho, F. N., Zucolotto, V., Oliveira Jr, O. N., & Nart, F. C. “electrochemistry of layer-by-layer films: a review,” *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 1, n° 5, pp. 194-214., 2006.
- [20] Hammond, P. T. “Form and function in multilayer assembly: new applications at the nanoscale.,” *Advanced Materials*, vol. 16, n° 15, pp. 1271-1293., 2004.
- [21] SCHELENOFF, J. B. “Multilayer assemblies of redox polyelectrolytes,” *Langmuir*, vol. 13, p. 1552, 1997..
- [22] Decher, G., & Schlenoff, J. B. *Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials.*, Germany: John Wiley & Sons., 2012.
- [23] de Jesus, C. G., dos Santos, V., Canestraro, C. D., Zucolotto, V., Fujiwara, S. T., Gushikem, Y., & Pessoa, C. A. “Silsesquioxane as a new building block material for modified electrodes fabrication and application as neurotransmitters sensors. Journal of Nanoscience and Nanotechnology,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 11, n° 4, pp. 3499-3508, 2011.
- [24] De Jesus, C. G., Sampaio Forte, C. M., Wohnrath, K., Andrade Pessôa, C., de Sá Soares, J. E., Fujiwara, S. T., & Nunes Correia, A. “Electroanalytical performance of (SiPy+Cl⁻/CuTsPc)₅ LbL film for detecting promethazine hydrochloride.,” *Electroanalysis*, vol. 23, pp. 1814-1820, 2011.

- [25] Muxel, A. A., Jesús, D. A. D., Alfaya, R. V., & Alfaya, A. A. "Silsesquioxane 3-n-propylpyridinium Chloride: a New Polymer for the Potentiometric Analysis of Cr(VI) in Electroplating and Leather Industry Wastes.," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 18, pp. 572-576, 2007.
- [26] Zucolotto, V., Ferreira, M., Cordeiro, M. R., Constantino, C. J., Balogh, D. T., Zanatta, A. R., & Oliveira, O. N., "Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(allylamine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films.," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, p. 3733, 2003.
- [27] Arguello, J., Magosso, H. A., Landers, R., & Gushikem, Y. "Electrocatalytic Applications of a Sol-gel derived cobalt phthalocyanine-dispersed carbon ceramic electrode.," *J. of Electroan. Chem.*, vol. 617, pp. 45-52, 2008.
- [28] Fujiwara, S. T., Pessoa, C. A., & Gushikem, Y. "Copper(II) tetrasulphophthalocyanine entrapped in propylpyridinium silsesquioxane.," *Analytic. Letters*, vol. 35, pp. 1117-1134, 2002.
- [29] A. M. S. Lucho, F. L. Pissetti e Y. Gushikem, "Al₂O₃-coated 3-N-propylpyridinium chloride silsesquioxane polymer film: preparation and electrochemical property study of adsorbed cobalt tetrasulphophthalocyanine.," *J. of Colloid and Interf. Sci.*, vol. 275, pp. 251-256, 2004.
- [30] J. Arguello, H. A. Magosso, R. R. Ramos, T. C. Canevari, R. Landers, V. L. Pimentel e Y. Gushikem, "Structural and electrochemical characterization of a cobalt phthalocyanine bulk-modified SiO₂/SnO₂ carbon ceramic electrode.," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 1948-1953, 2009.
- [31] de Jesus, C. G., Lima, D., dos Santos, V., Wohnrath, K., & Pessoa, C. A. "Glucose biosensor based on the highly efficient immobilization of glucose oxidase on layer-by-layer films of silsesquioxane polyelectrolyte," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 186, pp. 44-51, 2013.
- [32] Santos, C. S., Ferreira, R. T., Calixto, C. M. F., Rufino, J. L., Garcia, J. R., Fujiwara, S. T., Pessoa, C. A., "The influence of organization of LbL films containing a silsesquioxane polymer on the electrochemical response of dopamine.," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 44, n° 9, pp. 1047-1058., 2014.
- [33] Estevam, R. B., Ferreira, R. T., Bischof, A. H., dos Santos, F. S., Santos, C. S., Fujiwara, S. T., Pessoa, C. A. "Preparation and characterization of LbL films based on graphene oxide nanoparticles interacting with 3-n-propylpyridinium silsesquioxane chloride.," *Surface and Coatings Technology*, vol. 275, pp. 2-8, 2015.
- [34] Herlinger, E., Jameson, R. F., & Linert, W. "Spontaneous autoxidation of dopamine," *J. Chem. Societ.*, vol. 2, n° 2, pp. 259-263, 1995.
- [35] Alpat, S., Alpat, S. K., & Telefoncu, A. "A sensitive determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using a nafion-coated clinoptilolite-modified carbon

paste electrode,” *Analitycal e bioanalytical chemistry*, vol. 383, n° 4, pp. 695-700, 2005.

- [36] Decher, G., & Hong, J. D. “buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: iii. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces.,” *Thin Solid Films*, vol. 210, p. 831, 1983.
- [37] Zhang, J. Y., Zhang, L. P., Tang, J. A., & Jiang, L., "Interactions between poly (acrylamide) and surfactants of different headgroup charge., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 88, no. 1, pp. 33-39, 1994.
- [38] Nagaraja, P., Vasantha, R. A., & Sunitha, K. R. "A new sensitive and selective spectrophotometric method for the determination of catechol derivatives and its pharmaceutical preparations.," *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, vol. 25, no. 3, pp. 417-424, 2001.
- [39] Abelev, B. I., Aggarwal, M. M., Ahammed, Z., Anderson, B. D., Arkhipkin, D., Averichev, G. S., & Baudot, J., "Systematic measurements of identified particle spectra in pp, d+ Au, and Au+ Au collisions at the STAR detector.," *Physical Review C*, vol. 79, no. 3, p. 34909, 2009.
- [40] Junior, L. R., Fernandes, J. C. B., de Oliveira Neto, G., & Kubota, L. T., "Development of a new FIA-potentiometric sensor for dopamine based on EVA-copper (II) ions," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 481, no. 1, pp. 34-41, 2000.

Capítulo II

1. Introdução

1.1 Interação polieletrólito-surfactante

Polímeros e surfactantes, associam-se para formar complexos termodinamicamente estáveis, com propriedades físico-químicas diferentes daquelas observadas em soluções micelares. Por exemplo, A adição de um polieletrólito a uma solução de surfactante promove a diminuição da concentração micelar crítica quando comparada com o valor para o surfactante puro e por outro lado, polímeros insolúveis quando combinados com surfactantes podem ser utilizados em meio aquoso. Assim sendo o grande interesse no estudo da interação entre os polieletrólitos e surfactantes se dá devido à sua relevância comercial, incluindo desde a produção de papel, produtos de maquiagem, preparações de detergentes, membranas de separação purificação da água, indústria farmacêutica até a indústria alimentar. [1]

Diferentes estruturas de complexos formados por polieletrólitos com surfactantes podem ser relatadas. As estruturas dos complexos dependem dos diferentes tipos de interações que o polieletrólito e o surfactante. A associação entre os surfactantes ionogênicos e polieletrólitos de carga opostas é explicada pela ação de forças eletrostáticas e hidrofóbicas. As moléculas dos surfactantes opostamente carregados e polieletrólitos são ligadas devido às interações eletrostáticas. Devido às interações entre polímeros e surfactantes, as estruturas híbridas formadas possuem propriedades diferentes das encontradas nos respectivos materiais puros. Os surfactantes iônicos formam complexos com polieletrólitos carregados de forma oposta já em soluções extremamente diluídas. Em conjunto com o polieletrólito, o surfactante é agregado nas chamadas micelas induzidas por poliíons, nas quais o poliíon adicionado tem o efeito de ligar conjuntamente os agregados surfactantes carregados de forma oposta [2].

A medida que a concentração do surfactante em solução aquosa é aumentada, várias propriedades físicas da solução mudam. A formação de uma micela assistida por um polímero no interior da fase aquosa é conhecida como concentração de agregação crítica, cac. Em soluções contendo poliíons e um surfactante de carga oposta, a cac acontece em uma concentração menor de surfactante do que a concentração micelar crítica - cmc, na qual a formação de micelas ocorre em soluções puras de surfactantes. A

formação de micelas assistidas por polímeros ocorre, em partes, por uma reação de troca de íons, dos segmentos do políon empregado e do surfactante. Estas interações podem ser fracas (entre surfactantes não iônicos e políons) ou fortes (entre surfactantes de carga oposta e polieletrólitos). Surfactantes não iônicos também interagem com polímeros principalmente através de uma combinação de forças íon-dipolo, eletrostáticas e hidrofóbicas [3].

Deo et al. [2] investigaram a interação entre o polieletrólito hidrofóbico aniônico, o ácido maleico polioctil vinil éter (PMAOVE), e o surfactante não iônico penta etileno glicol mono-n-dodecil éter ($C_{12}EO_5$) em solução aquosa. Medidas de tensão superficial foram realizadas para estudar a formação das micelas de $C_{12}EO_5$, na presença e na ausência do políon. A Figura 10 ilustra medidas de tensão superficial realizada com auxílio da técnica placa de Wilhelmy.

Um experimento apenas com surfactante foi realizado. Ao amentar a concentração de surfactante a tensão linear começa a diminuir até alcançar o ponto onde as moléculas de ($C_{12}EO_5$) começam a formar micelas, assim como o encontrado na literatura a cmc encontrada no experimento para o surfactante ($C_{12}EO_5$) também foi de 0,06 mM. A adição do polímero induz a uma redução da tensão superficial, mesmo em concentrações baixas de surfactante, pois o polímero aumenta a adsorção do surfactante na interface água-ar, onde a complexação polímero-surfactante acontece. Tal complexação interfacial minimiza as interações repulsivas entre os grupos carregados ou polares dos surfactantes na superfície. Ainda deste gráfico pode ser notado que um mínimo na tensão superficial é atingido a uma concentração de 0,075 mM de $C_{12}EO_5$, representando o começo da formação de micelas assistidas pelo polímero (cac). O aumento da tensão superficial além deste ponto indica a redução da concentração de surfactante na superfície do líquido causada pela formação de agregados estáveis, no *bulk* da solução, entre surfactante e polímero. Finalmente, quando a concentração do surfactante aumenta, o excesso prefere ficar na forma de monômero na interface água-ar, até que a concentração de surfactante seja grande o suficiente para que a formação de micelas, sem o auxílio dos polímeros, comece a acontecer (cmc).

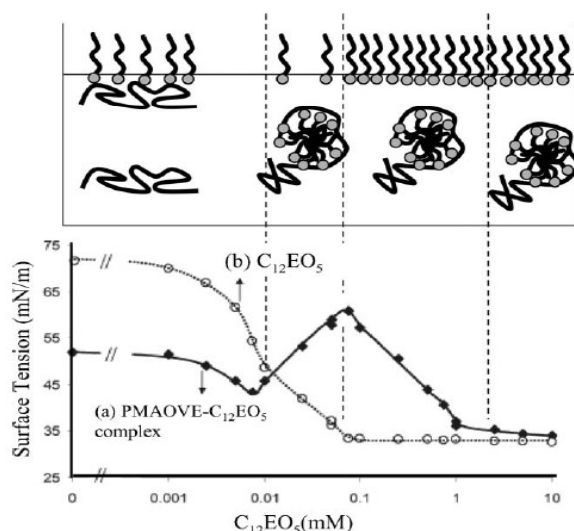


Figura 10: (a) Complexação polímero-surfactante entre penta etileno glicol mono-n-dodecil éter e (C₁₂EO₅) e o ácido maleico polioctil vinil éter (PMAOVE); (b) Tensões superficiais das soluções aquosas do surfactante na presença e ausência de um polímero. [2]

Zhang et al. [4] estudaram a interação entre o surfactante brometo de dodeciltrimetilamônio (C₁₂TAB) e o polieletrólito ácido poliacrílico (PAA) em interfaces água-ar por medidas de tensão superficial. Foi demonstrado que em pH 4,2 e 9,2 a adição de PAA em uma solução aquosa do surfactante resulta na redução da tensão superficial em concentrações baixas de C₁₂TAB, o que condiz com a adsorção polímero-surfactante na interface. Em pH 4,2, uma monocamada mista de polímero e surfactante se forma na interface água-ar (~20Å de espessura). Em pH alto os resultados de tensão superficial indicam que em baixas concentrações de surfactante a adsorção é dominada por interações hidrofóbicas, porém em concentrações altas do mesmo, essa interação passa a ser dominada por interações eletrostáticas.

Assim sendo, o estudo preliminar do comportamento da tensão superficial na presença apenas do surfactante a ser estudado (SDS e Triton X), e dos surfactantes na presença do polímero SiPy, é importante. Esse experimento fornecerá informações como cac, cmc, concentração média em que a interação entre surfactante-polieletrólito ocorre.

1.2 Filmes LbL de polieletrólitos contendo surfactantes

O aumento na disponibilidade de polieletrólitos e biopolímeros sintéticos solúveis em água é devido ao foco de muitos estudos sobre a complexação de polímero-surfactante em interfaces aquosas [1, 5-13]. A técnica de automontagem Layer-by-Layer (LbL) também pode ser usada para incorporar moléculas anfífilicas em arquiteturas em

multicamadas contendo polieletrólitos [5-7, 14-17]. Sistemas LbL têm promovido um conhecimento fundamental na interação polieletrólito-surfactante [2, 18], como também tem produzido materiais funcionais aplicados em superfícies devido às suas propriedades óticas [3, 19] e eletrônicas [19]. A associação entre polieletrólitos e surfactantes pode ser controlada eletrostaticamente ou entropicamente, com contribuição de interações hidrofóbicas, ou seja, a cadeia carbônica do surfactante fica presa dentro da solução aquosa polar, neste caso a formação de uma interação pode acontecer devido ao aumento de entropia gerado [20, 21, 22]. Surfactantes modificados podem ser rápida e convenientemente integrados em estruturas de multicamadas contendo polieletrólitos para gerar material com aplicações funcionais. A compreensão do mecanismo da complexação entre polieletrólitos e surfactantes em filmes LbL pode nos levar a uma otimização dos processos de adsorção utilizados [4]

A estrutura interna de filmes LbL contendo surfactantes e polieletrólitos é uma importante característica que governa a adsorção destes filmes. Em particular, as características do surfactante e o grau de associação entre surfactante e polieletrólito determinam fatores como espessura do filme e densidade de empacotamento. A ligação entre surfactantes e polieletrólitos acontece de forma cooperativa em alguns sistemas, mas determinar a presença de micelas nestes sistemas é no mínimo desafiador.

Dedinaite et al. [7] estudaram as interações entre a superfície de mica em solução aquosa contendo uma mistura do polieletrólito catiônico cloreto de poli-2-propioniloxietil trimetilamônio, PCMA, e o surfactante iônico dodecil sulfato de sódio, SDS. Neste estudo a concentração do polieletrólito foi mantida em 20 ppm e variou-se a concentração de surfactante na solução, de modo a obter 0,001 a 10 vezes a concentração micelar crítica do surfactante. A composição dos agregados formados foi obtida por medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e de turbidez. Deste estudo foi constatado que em concentrações baixas de SDS ($<0,04$ vezes a cmc), os agregados formados eram carregados positivamente, e em concentrações mais altas de SDS, os agregados apresentaram uma rede de cargas negativas. Entretanto, os agregados adsorvem rapidamente sobre a superfície de mica independente de sua carga. Porém, a espessura da camada diminuiu com o tempo indicando que esta mudança conformacional é acompanhada da expulsão do surfactante das camadas adsorvidas. Camadas adsorvidas espessas foram formadas quando a concentração do surfactante era de 0,02 a 0,1 vezes a cmc. A Figura 11 ilustra medidas de turbidez de soluções de SDS e misturas de PCMA-SDS. Em concentrações baixas de surfactante, um pequeno aumento na turbidez é

observado, mostrando que alguma associação entre SDS e PCMA já acontece nestas condições. Em misturas onde a concentração de SDS estava pouco acima de 0,01xcmc, um aumento rápido da turbidez é observado, mostrando que uma quantidade suficiente de SDS se ligou ao PCMA para a formação de complexos. Essa agregação acontece devido ao balanceamento das cargas e aumento da hidrofobicidade do complexo formado.

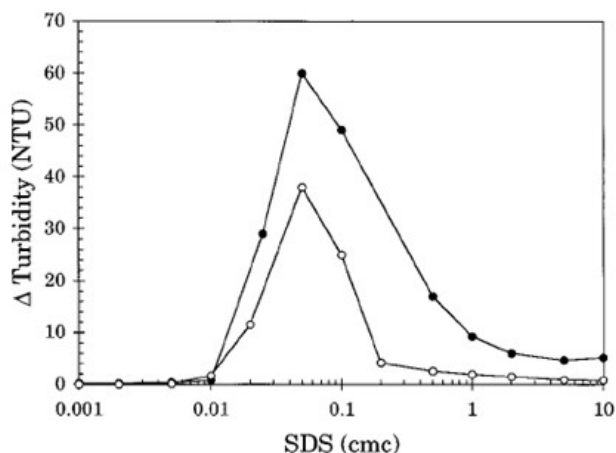


Figura 11: Diferença de turbidez (unidades nefelométricas de turbidez), entre soluções contendo 20 ppm PCMA e quantidades diferentes de SDS (a concentração de SDS é expressa como um múltiplo da cmc do SDS em solução aquosa, $3,8 \cdot 10^{-8} \text{M}$). [7]

Ainda desta Figura é observado que o máximo de turbidez é atingido próximo a 0,04 vezes a cmc. Após este ponto, o tamanho dos agregados diminui e observa-se novamente uma diminuição da turbidez. Após a deposição sobre mica, medidas de XPS foram realizadas para determinar a composição da camada adsorvida, conforme foi evidenciado um sinal de nitrogênio e ausência de enxofre em concentrações baixas, até 0,01 vezes a cmc do SDS. Isso indica que o polieletrólito se adsorveu a superfície de mica, mas sem a incorporação do SDS na camada. Em concentrações intermediárias de SDS (de 0,01 a 0,1 vezes a cmc) maiores quantidades de enxofre e nitrogênio foram encontradas. Portanto, é evidente que agregados contendo ambos, polieletrólito e surfactante adsorvem na superfície. Em concentrações altas de surfactante, acima de 0,4 vezes a cmc, a concentração de nitrogênio na superfície diminuiu. Este fenômeno leva a uma distribuição desigual de material sobre a superfície, quando comparado ao processo de adsorção de um surfactante sobre um polieletrólito já adsorvido a uma superfície.

Desta forma, entender a interação que acontece entre polieletrólitos e surfactantes em diferentes concentrações se faz importante pois, diferentes concentrações de surfactante na solução afetaram diretamente tamanho e até a formação de agregados com polieletrólitos [2].

Xiaokong et al. [5] incorporaram moléculas orgânicas não carregadas de pireno em filmes finos com o auxílio de surfactante. Inicialmente o pireno foi incorporado em micelas de brometo de cetiltrimetilamônio e estabilizado com poli-acrilato de sódio (PAA) e depois transferiu este complexo formado carregado negativamente alternando-o com o surfactante catiônico cloreto de poli dialildimetilamônio (PDDA) via técnica LbL. Pelas técnicas de microbalança de cristal de quartzo e microscopia de força atômica foi evidenciado um crescimento exponencial das multicamadas comprovando a importância do papel do surfactante para a transferência de compostos orgânicos não carregados.

Sergeeva et al. [22] estudaram as propriedades da cinética da superfície de camadas formadas pela técnica LbL com o polieletrólito catiônico cloreto de poli (dialildimetilamônio) e o surfactante aniônico SDS. O tempo de formação e o potencial eletrocinético das camadas da superfície foram praticamente independentes do procedimento desta formação. Constataram que as camadas formadas a partir dos complexos possuem uma estrutura mais densa (menos deformável) em relação às camadas sem surfactante, pois durante a adsorção do complexo, uma parte das moléculas do surfactante permanecem na forma de micelas internas, que são mais fracamente ligadas às moléculas de polieletrólitos do que as moléculas individuais adsorvidas na camada do filme LbL.

A interação entre o dodecilsulfato de sódio e uma camada molecular do fosfolípido 1,2-dioleoil-sn-glicero-3-fosfocolina (DOPC) foi investigada experimentalmente em monocamadas de Langmuir por Nakata et al. [1] para compreender o efeito de mistura do SDS em biomembranas sintéticas. Foi preparada uma emulsão de água em óleo (W/O) formados pela dispersão do DOPC em óleo mineral e os resultados obtidos por medidas de ângulo de contato das gotas formadas pela isoterma de pressão de superfície por área da molécula (π -A) da monocamada de DOPC sugerem que a camada molecular deste fosfolípido não só é desestabilizada com a adição de SDS como também é estabilizada em torno de 2 mM SDS. Esta estabilização é explicada pela interação hidrofílica e hidrofóbica entre estas duas moléculas.

Como relatado neste texto sais inorgânicos e orgânicos são propositalmente utilizados em conjunto com misturas de polímero/surfactante [23, 24]. A presença de sais diminui mais ainda a cac. Isto ocorre devido à agregação preferencial das moléculas de surfactantes como resultado da diminuição das repulsões eletrostáticas repulsivas entre os grupos polares do surfactante (cabeça) pelos cátions em excesso do sal adicionado [25].

Observou-se um aumento do ponto de turvação induzido por sal (CP) de poli(vinil pirrolidona) (PVP) em altas concentrações de SDS. Moulik et al. [26] sugeriram que a agregação de SDS na cadeia de PVP é um processo de desidratação, no qual o número de moléculas de água nos locais de ligação da cadeia de polímero é consideravelmente menor do que o da cadeia de polímero livre. Além disso, as moléculas de surfactante adjacentes no complexo PVP-SDS são atraídas pelo efeito de filtragem resultante de íons salinos. A estrutura do complexo polímero-surfactante torna-se assim mais compacta e mais insolúvel em água, provocando a ocorrência de separação de fases a uma temperatura mais baixa.

1.3 Filmes LbL de ftalocianinas metaladas

Metaloftalocianinas (MPc) têm sido utilizadas em diversas áreas de pesquisa devido as suas propriedades semicondutoras, alta estabilidade térmica e química, atividade do par redox bem definida e intensa coloração. A atividade do par redox permite o uso das metaloftalocianinas em aplicações tecnológicas tais como sensores [27, 28] e memórias ópticas [29].

Ftalocianinas confinadas a superfície de eletrodos são catalisadores ativos para uma grande variedade de reações eletroquímicas. As ftalocianinas são capazes de sofrer um processo redox rápido, com mínima energia de reorganização e podem atuar como mediadores de processos de transferência eletrônica para uma grande variedade de moléculas [30]. O pioneiro no estudo da atividade catalíticas das ftalocianinas foi Jasinski [31], o qual ao pesquisar sobre catalisadores de metais não nobres para o cátodo de oxigênio em células combustíveis mostrou que metaloftalocianina de cobalto era ativa para redução de O_2 . Isso desencadeou inúmeros estudos sobre ftalocianinas no desenvolvimento destes dispositivos, onde a ftalocianina substituiria a platina como catalisador do processo redox de O_2 . Recentemente, a possibilidade do uso de ftalocianinas em células combustível foi demonstrada [30].

As ftalocianinas contêm quatro unidades isoindol, sendo que os dois átomos de hidrogênio no centro da molécula podem ser substituídos por quase setenta elementos da tabela periódica, formando compostos conhecidos por metaloftalocianinas ou ftalocianinas metálicas. De um a dezesseis átomos de hidrogênio periférico dos quatro anéis benzênicos da molécula de ftalocianina têm sido substituídos por átomos halogênicos, grupos orgânicos e inorgânicos, formando as ftalocianinas substituídas [11].

A representação estrutural de uma ftalocianina de base livre (A), metalada (B) e substituída (C) é mostrada na Figura 12.

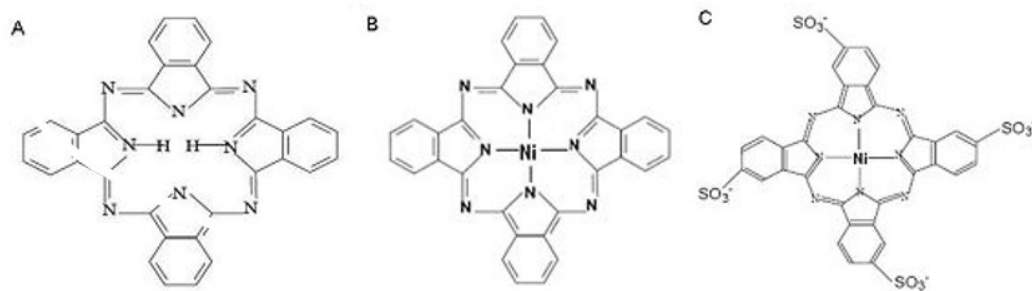


Figura 12: Representação estrutural de uma (A) ftalocianina, (B) ftalocianina com um íon metálico central e (C) uma ftalocianina tetra substituída por íons SO_3^- .

Ftalocianinas constituem uma variedade interessante de catalisadores, pois apresentam inúmeras vantagens sobre os metais nobres, não apenas pelo baixo custo, mas também por fornecerem modelos muito interessantes para 33 estudos teóricos e experimentais, uma vez que a sua ação catalítica pode ser descrita em termos de parâmetros definidos como estrutura química e propriedades físicas e químicas. Seus centros reativos são claramente identificados e sua reatividade pode ser modulada mudando-se a natureza do metal central ou modificando a estrutura do ligante macrocíclico [30]. A fabricação de filmes finos de compostos de coordenação tem sido amplamente estudada nos últimos anos devido às propriedades particulares contida nos filmes multiestruturados formados. Existem inúmeras vantagens na manipulação destas moléculas no estado sólido permitindo que parâmetros como espessura e arquitetura sejam controlados e otimizados para aplicações específicas [28]. Estes filmes geralmente são construídos através das técnicas Langmuir-Blodgett. Porém, recentemente a técnica Layer-by-Layer tem sido empregada na fabricação de filmes contendo metalofthalocianinas, através da interação de forças eletrostáticas [27, 28, 29]. Tais filmes têm sido vastamente aplicados na modificação de superfícies eletródicas para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Um esquema do processo catalítico promovido com ftalocianinas imobilizadas na superfície de um eletrodo está ilustrado na Figura 13:

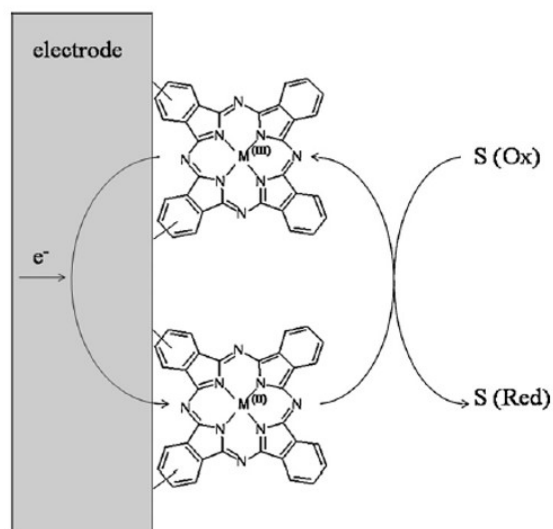


Figura 13: Esquema do processo catalítico promovido com eletrodos baseados em ftalocianinas [3].

Zucolotto et al [28] estudaram a formação de filmes através da técnica LbL utilizando PANI alternadamente com ftalocianinas tetrassulfonadas de cobre, níquel e ferro, para aplicação como eletrodos modificados. A formação das multicamadas foi monitorada por UV-VIS através da banda em 800 nm referente à PANI. Resultados obtidos a partir da espectroscopia de infravermelho sugeriram que ocorrem interações específicas entre PANI e as ftalocianinas devido às interações entre os grupos SO_3^- das ftalocianinas substituídas e grupos NH protonados da PANI. Os filmes foram empregados na detecção de dopamina utilizando a técnica de voltametria cíclica. O eletrodo apresentou um aumento linear entre a corrente e a concentração de DA na faixa de 0,25 a 8 mmol L^{-1} . O limite de detecção obtido foi $10 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, cujo valor é praticamente igual ao limite de detecção observado para eletrodos contendo filmes LB de PANI. Na presença de AA foi observada uma separação de 250 mV entre os picos de oxidação de DA e AA.

Santos et al [32] estudaram filmes automontados de POMA e ftalocianinas tetrassulfonadas de níquel e cobre. Estes filmes mostraram atividade redox definida com pares redox em 156 e 347 mV vs ECS, característicos da POMA, o que permitiu o uso destes eletrodos para detecção de DA a concentrações abaixo de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O pH da solução eletrolítica afetou consideravelmente os processos redox para POMA/NiTsPc. O pico catódico referente ao processo redox da POMA deslocou-se de -84 mV em pH 1 e para 13 mV em pH 2, acompanhado por um grande incremento na corrente.

Esses filmes foram testados em presença de DA, observando-se a formação de um pico em 340 mV, referente à oxidação da mesma. Após este estudo, realizou-se um segundo teste utilizando o mesmo filme de poma/NiTsPc, porém agora na ausência da DA. Neste caso, foi observado que o pico de oxidação em 340 mV (referente à oxidação da DA) permaneceu no voltamograma. Tal resultado é um indicativo que a dopamina permanece adsorvida na matriz polimérica, limitando, portanto, a utilização destes filmes para a determinação deste analito. A utilização de ftalocianinas substituídas tem se difundido atualmente [30]. O uso de filmes automontados (SAM) com ftalocianinas substituídas com grupos tiol é um método conveniente na imobilização destas macromoléculas em superfícies de ouro, o que leva a filmes SAMs estáveis e reprodutíveis. Recentemente, Woojung et al [33] formaram filme LbL de ftalocianinas substituídas submergindo um substrato contendo grupos hidroxil em soluções diluídas de ftalocianinas contendo grupos silanol no seu centro de coordenação.

Dey et al [34] utilizaram um campo magnético para auxiliar na formação de filmes LbL de ftalocianinas de níquel e de cobre, juntamente com PAH. Através da orientação das moléculas de NiPc em um campo magnético conseguiu-se uma maior adsorção dos filmes no substrato sendo que ao monitorar o crescimento do filme por UV-VIS observou-se um incremento na absorbância para os filmes magneticamente orientados.

A atividade catalítica da ftalocianina, boa estabilidade, possibilidade de formar filmes finos, além da possibilidade de aplicação desta molécula na detecção de diferentes analitos foi o que motivou o uso dessa macromolécula neste trabalho.

2 Objetivos

2.1. Geral

O presente capítulo, teve como objetivo avaliar as interações entre o polímero inorgânico catiônico 3-cloreto-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy) e os surfactantes não iônico polietileno glicol p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil éter (Triton X) e o iônico dodecil sulfato de sódio para a formação de um complexo SiPy-surfactante e caracterizado por medidas de tensão superficial e viscosidade. Por meio de caracterização espectroscópica (UV-Vis, FTIR, Raman) e eletroquímica (voltametria cíclica e

espectroscopia de impedância eletroquímica) avaliar a coexistência de micelas mistas e puras presentes nos filmes.

2.2. Específicos

- Avaliar a interação entre o polímero inorgânico catiônico 3-cloreto-n-propilpiridínio silsesquioxano na presença do surfactante iônico e ziteriônico na formação de micelas.
- Realizar medidas de tensão superficial com os surfactantes Triton X e SDS na presença e ausência do polieletrólito SiPy
- Obter filmes organizados molecularmente com os surfactantes Triton X e SDS na presença e ausência do polieletrólito SiPy
- Determinar a cmc dos surfactantes Triton X e SDS na presença e ausência do polieletrólito SiPy;
- Caracterizar os filmes LbL por técnicas de caracterização espectroscópica (UV-Vis, FTIR, Raman) e eletroquímica (voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica);
- Avaliar por medidas de EIE a presença dos surfactantes empregados nas arquiteturas estudadas.
- Avaliar a resposta eletroquímica dos eletrodos obtidos frente à oxidação de dopamina.

3 Experimental

3.1 Materiais

Os surfactantes Triton X e o dodecil sulfato de sódio foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A ftalocianina tetrasulfonada de níquel foi adquirida por BDH Chemicals, Toronto. Todos reagentes têm pureza de >99% e foram usados sem purificação prévia. O polímero inorgânico SiPy foi fornecido pelo Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara e sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura [28]. O valor de 2 mg mL⁻¹ foi escolhido devido à otimização do sistema SiPy/NiTsPc realizado durante o trabalho de mestrado realizado anteriormente.

3.2 Estudo de interação entre SiPy e surfactante em subfase aquosa

3.2.1 Medidas de tensão superficial

As medidas de tensão superficial foram realizadas com os surfactantes Triton X e SDS em diferentes concentrações (4×10^{-5} , 4×10^{-4} , 4×10^{-3} , e 4×10^{-2} mol L⁻¹) na presença e ausência de 2 mg mL⁻¹ do polieletrólito SiPy. A concentração dos surfactantes variou de 0.001 a 10 vezes a cmc (cmc Triton X = 2.4×10^{-4} mol L⁻¹ e cmc SDS = 8.2×10^{-3} mol L⁻¹) [35, 36]. Os experimentos foram realizados em uma Cuba de Langmuir μ -Trough - Kibron S usando uma cela de teflon com capacidade de 10 mL.

3.2.2 Medidas de Tamanho por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Os tamanhos dos raios hidrodinâmicos das micelas formadas entre os surfactantes Triton X e SDS na presença de 2 mg mL⁻¹ polieletrólito SiPy foram determinados por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) usando o equipamento Zetasizer (Nano-ZS, Malvern, UK). Para estas medidas, foram utilizadas diferentes concentrações de SDS e Triton X, variando de 0,001 a 10 vezes a cmc para ambos. As medidas de DLS foram operadas com o comprimento de onda de 633nm a 25°C com um ângulo de detecção de 90°. Três medidas subsequentes foram determinadas para cada amostra.

3.2.3 Medidas de viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas pelo método Ostwald utilizando um viscosímetro de Ostwald, com base na viscosidade da água destilada a 298 K. As soluções foram preparadas com diferentes concentrações de Triton X e SDS, variando de 0,001 a 10xcmc. Entre cada medida o viscosímetro foi limpo com água destilada e seco com acetona.

3.2.4 Microscopia do Angulo de Brewster (BAM)

A caracterização morfológica das micelas foi realizada em uma cuba de Langmuir NIMA acima da qual foi montado um microscópio de ângulo de Brewster (BAM) modelo BAM2Plus da Nanofilm Technologies, que contém uma câmera CCD para registrar as imagens. As experiências foram realizadas com um ângulo de incidência de $53,15^\circ$ (ângulo de Brewster de água) e uma saída de laser de 50 e 100% (analisador, compensador e polarizador foram todos definidos para 0).

Os experimentos foram realizados gotejando uma certa quantidade da solução aquosa na cuba de Langmuir. A solução SiPy (2 mg mL^{-1}) foi utilizada como subfase e os surfactantes (Triton X e SDS) foram adicionados a partir de uma concentração variando de $0,001 \times \text{cmc}$ a $10 \times \text{cmc}$. Esta técnica foi utilizada para analisar a interação entre os surfactantes e SiPy, assim como avaliar se os agregados formados ou micelas estavam na interface água-ar ou na solução. Nestas condições, a concentração superficial das moléculas adsorvidas foi considerada como sendo zero. O aumento da pressão superficial foi então seguido com o tempo e simultaneamente a alteração na morfologia da superfície foi observada pelo BAM.

3.3 Obtenção de filmes LbL com o polímero SiPy

Os filmes finos estruturalmente organizados contendo o polímero inorgânico SiPy (2 mg mL^{-1}) e NiTsPc (2 mg mL^{-1}) foram obtidos pela técnica de auto-montagem LbL em substratos sólidos de ITO (óxido de estanho dopado com índio), quartzo e silício. Num procedimento típico, um substrato foi imerso alternadamente nas soluções dos polieletrólitos durante 5 min e após a deposição de cada camada, o substrato foi enxaguado com água em pH 6,0 durante 10 s para remover o excesso de moléculas não adsorvidas e após seco com ar. Este procedimento foi repetido até que o número desejado de bicamadas (n) fosse atingido, a fim de gerar os filmes $(\text{SiPy/NiTsPc})_n$.

Para a preparação de filmes onde estão presentes surfactantes Triton X ou SDS, utilizou-se o mesmo método de deposição. Neste caso, o surfactante foi adicionado à solução de SiPy antes da deposição dos filmes, gerando assim as arquiteturas $(\text{S-SiPy/NiTsPc})_n$ ou $(\text{T-SiPy/NiTsPc})_n$, respectivamente. A otimização da quantidade de surfactante adicionado foi realizada por técnica DLS, e a concentração final de surfactante foi de $1,67 \cdot 10^{-5}$ e $8,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para Triton X e SDS, respectivamente.

3.4 Obtenção de filmes *drop-coating* e *casting*

Os filmes *drop-coating* dos polieletrólitos precursores foram obtidos gotejando-se cada uma das soluções de SiPy (2 mg mL^{-1}), NiTsPc (2 mg mL^{-1}), Triton X e SDS em diversas concentrações, variando de 0,001 até 10x a cmc dos surfactantes, sobre substratos de quartzo ou de silício e após seco com ar. Os filmes *cast* dos polieletrólitos precursores foram obtidos pela imersão do substrato de silício em cada uma das soluções e após seco com ar.

3.5 Caracterização espectroscópica e morfológica dos filmes

As medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas para caracterizar e monitorar o crescimento dos filmes LbL (SiPy/NiTsPc)_n, (T-SiPy/NiTsPc)_n, e (S-SiPy/NiTsPc)_n depositados em quartzo. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Varian-Cary 50 Bio em uma faixa de 400-800 nm. O crescimento dos filmes foi monitorado pela banda Q da NiTsPc em um comprimento de onda entre 620 a 690 nm. Esse método foi selecionado devido a NiTsPc ser o único polieletrólito dentre os utilizados a apresentar uma banda com absorbância na região do UV-Vis.

As medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada Fourier (FTIR) foram realizadas com os filmes LbL (SiPy/NiTsPc)₃₀, (T-SiPy/NiTsPc)₃₀, e (S-SiPy/NiTsPc)₃₀, e filmes *drop-coating* contendo SiPy, NiTsPc, Triton X, e SDS, obtidos em substrato de silício. Os espectros de FTIR foram realizados em um espectrofotômetro Shimadzu IR-Prestige 21 em uma faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com 128 varreduras em uma resolução espectral de 4 cm^{-1} .

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrofotômetro Stray Raman Bruker Senterra com resolução de 0.5 nm, com um laser diodo com comprimento de onda de excitação em 632 nm 2 mW de potência máxima na fonte, a 20x objetiva. Os filmes LbL contendo as arquiteturas (SiPy/NiTsPc)₃₀, (T-SiPy/NiTsPc)₃₀, e (S-SiPy/NiTsPc)₃₀ e *drop-coating* do SiPy e NiTsPc sobre substrato Si foram expostas ao laser por 3s e foram feitas 10 acumulações na região de 3200 a 400 cm^{-1} com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Para investigar a morfologia dos filmes automontados, análises de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas no modo contato em filmes (SiPy/NiTsPc)_n, (T-

SiPy/NiTsPc)_n, e (S-SiPy/NiTsPc)_n contendo de 1 a 5 bicamadas depositados sobre substrato ITO. Os estudos foram conduzidos em um AFM Shimadzu 9600.

3.6 Caracterização eletroquímica dos filmes

Os voltamogramas cíclicos dos filmes (SiPy/NiTsPc)₃, (T-SiPy/NiTsPc)₃ e (S-SiPy/NiTsPc) foram analisados em um potenciostato μ -Autolab PGSTAT type III. Uma cela convencional de três eletrodos foi utilizada, contendo um eletrodo de ITO modificado com os filmes LbL como eletrodo de trabalho ($\text{Área} = 0,4 \text{ cm}^2$), eletrodo de platina como contra ($\text{Área} = 0.592 \text{ cm}^2$) e um eletrodo de referência de Ag/AgCl. Os estudos foram realizados em diferentes eletrólitos ($0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, e tampão PBS pH = 7.0) em um potencial variando de 0,0 V a 1,6 V. A velocidade de varredura foi de 50 mV.s^{-1} . A determinação de dopamina (DA) foi realizada em uma concentração variando de $9,9.10^{-6}$ até $9,09.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em potencial de circuito aberto (OCP) com amplitude de onda senoidal de 10 mV, na faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz, na presença de solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ como molécula sonda. Empregou-se o potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 100 com os softwares GPES 4.7 e FRA.

4. Resultados e Discussões

4.1 Estudo da formação de micelas para SiPy nos surfactantes Triton X e SDS

Inicialmente, as medidas de tensão superficial foram realizadas para estudar a formação de micelas de Triton X e SDS. As Figuras 14A e 14B ilustram a dependência entre a tensão superficial da solução contendo o surfactante puro e a solução com a presença de 2 mg mL^{-1} de SiPy, com a variação da concentração de Triton X e SDS, respectivamente. Pode ser observado que para as soluções contendo apenas o surfactante puro em água destilada o aumento da concentração de surfactante diminuiu a tensão superficial de 72,8 para $36,5 \text{ mN m}^{-1}$ em ambos os casos. A cmc para o surfactante Triton X ocorreu em $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, valor que é consistente com o encontrado na literatura ($2,2 \times 10^{-4}$ a $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) [37]. A cmc para o SDS é $8,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, cujo valor também está de acordo com o encontrado na literatura [38]. Em ambos os casos, a tensão

superficial para o sistema com micelas mistas com SiPy é menor do que para o surfactante puro, o que indica a formação de um complexo entre Triton X ou SDS com o SiPy. Este fato revela que na presença de surfactante há maior atração de SiPy para a superfície. Isso explica porque em ambos os casos a tensão superficial é menor nas primeiras adições de surfactante.

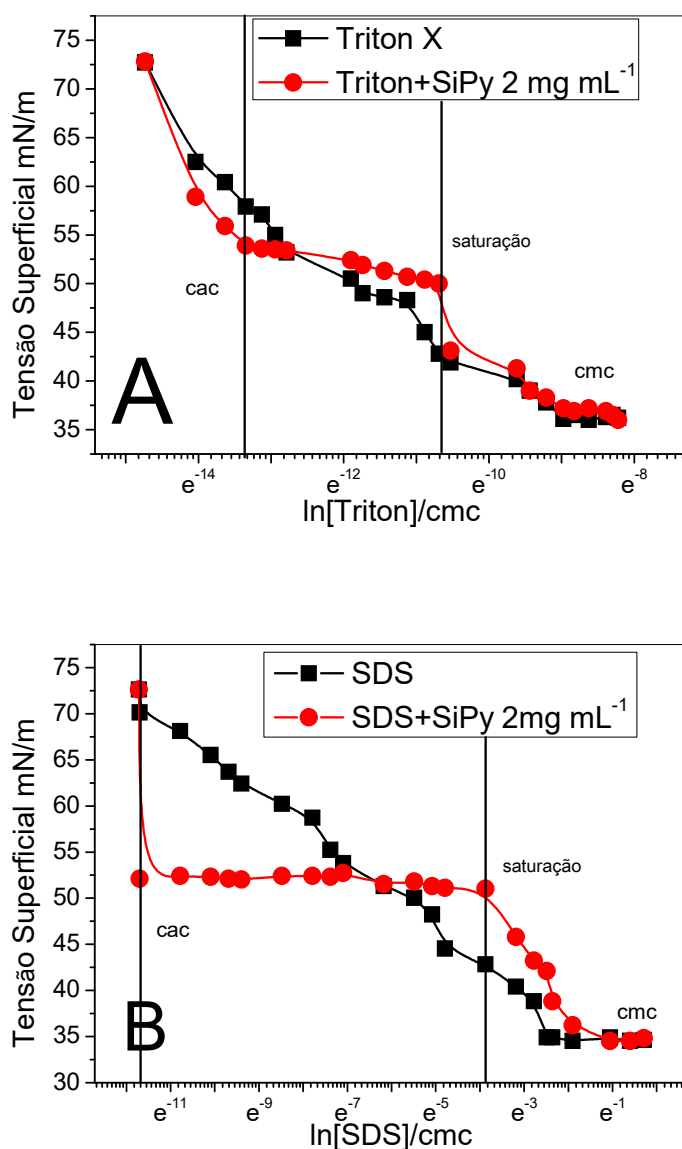


Figura 14: Gráficos de tensão superficial em função da concentração de surfactante, Triton X (A) e SDS (B) na presença e ausência de SiPy.

Ainda pode ser observado na Figura 14B que o decréscimo nos valores da tensão superficial é maior para o SDS devido à natureza aniônica do surfactante, fazendo com que a interação com o polycation SiPy seja mais forte do que a encontrada para o Triton

X. Com a adição de mais surfactante a tensão superficial interrompeu o seu decréscimo para o sistema com SDS e começou a diminuir mais lentamente para o sistema com Triton X. Nesta concentração intermediária os valores de tensão superficial para ambos os sistemas contendo micelas mistas é maior do que o observado para os sistemas com apenas surfactantes puros. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se as interações entre os surfactantes e polieletrólito que induz a um esgotamento de ambos surfactantes e polieletrólito da interface solução/ar. Adições posteriores de surfactante levam moléculas novamente para a superfície e com isso a tensão superficial volta a diminuir.

A Figura 15 ilustra as estruturas químicas de ambos os surfactantes utilizados.

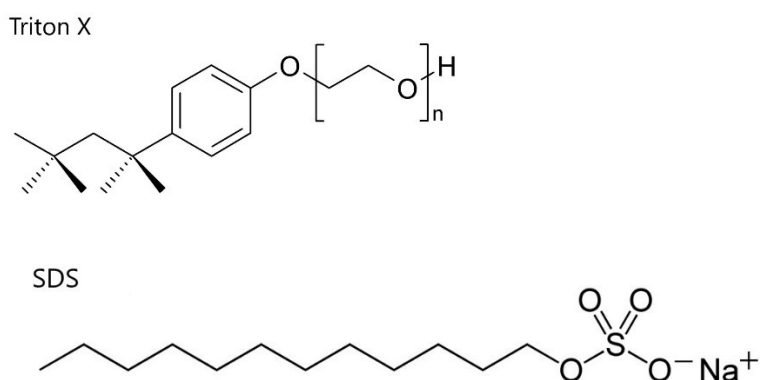


Figura 15: Estruturas químicas para os surfactantes Triton X e SDS.

A determinação do cmc foi feita considerando os seguintes aspectos: à medida que a concentração de Triton X e SDS aumenta, a tensão superficial diminui, indicando que a maior parte do surfactante adicionado permanece na superfície da solução. A diminuição da tensão ocorre em aproximadamente $36,5 \text{ mNm}^{-1}$, quase atingindo a concentração de cmc para ambos os surfactantes. A partir deste ponto, a diminuição da tensão superficial já não ocorre, mesmo após adições sucessivas de surfactante. Isto indica que nesta concentração, as micelas de surfactante começaram a formar-se dentro da solução e a concentração máxima de moléculas na superfície da solução foi atingida. Este ponto é chamado concentração micelar crítica e ocorre em diferentes concentrações para diferentes surfactantes [6, 16, 20].

A concentração onde a cac ocorre é o ponto onde a tensão superficial começa a aumentar. Neste potencial indica que o surfactante adicionado à solução está indo para o

interior da solução formando micelas mistas. Como esperado, esse valor ocorre várias ordens de magnitude abaixo da cmc para os surfactantes.

A adição de uma concentração fixa de SiPy na solução dos surfactantes causa mudanças interessantes na tensão superficial da mistura. Já nas primeiras adições de Triton X ($1,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) observa-se uma grande diminuição inicial da tensão superficial, atingindo valores menores do que os encontrados para o experimento com apenas Triton X. Entretanto, quando uma concentração maior de surfactante é adicionada pode-se observar que a tensão superficial em aproximadamente $1,67 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ do surfactante, apresenta uma interrupção na diminuição da tensão superficial mesmo quando maiores concentrações de surfactantes são adicionados. Este valor onde a tensão superficial interrompe sua diminuição é considerado o valor da cac, onde polieletrólito e surfactante formam micelas mistas. Este comportamento se mantém até aproximadamente $2,63 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de surfactante na solução. Após este ponto, a tensão superficial volta a diminuir novamente com o aumento da concentração de surfactante (Figura 13A). Adicionando o surfactante SDS (Figura 13B) à solução de SiPy pode ser observado um decréscimo imediato da tensão superficial já nas primeiras adições em um valor de $52,5 \text{ mNm}^{-1}$. Aumentando a concentração de surfactante a tensão superficial continuou no mesmo patamar até chegar a uma concentração de $1,64 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Essa interrupção na diminuição da tensão superficial observada nos experimentos na presença do polieletrólito SiPy pode ser associada à interação entre o polieletrólito e o surfactante. Neste caso, o surfactante tende a se incorporar em domínios hidrofóbicos existentes no polieletrólito, o que leva uma ausência parcial do surfactante na interface solução/ar.

Adicionando o surfactante a uma concentração acima de $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,1 \times \text{cmc}$) para o Triton X e acima de $1,64 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,1 \times \text{cmc}$) para o SDS faz com que mais surfactantes sejam adicionados à interface solução/ar, fazendo com que a tensão superficial volte a cair. Acima da cmc, na presença ou ausência do polieletrólito SiPy, o comportamento das soluções é similar, indicando que nestas concentrações, o surfactante remove completamente o polieletrólito da interface solução/ar. Neste caso, o surfactante ocupa a interface. A Tabela 2 apresenta os valores de cmc e cac para ambos os surfactantes. Os valores de cmc são semelhantes aos reportados pelos fabricantes dos produtos. Felipe et al [60] estudou perfil de tensão superficial do SDS em solução tampão 20 mM de tris/HCl, pH 9,00, na ausência e em presença de 0,09 % de PEO. O comportamento do SDS na presença do polímero PEO foi o mesmo observado para o

polieletrólito SiPy. Entretanto o ponto onde a cac se forma é diferente, aproximadamente $4,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 2: Valores de cmc e cac para os surfactantes Triton X e SDS na presença e ausência de SiPy.

	cmc (água destilada) mol L ⁻¹	cac (presença do SiPy) mol L ⁻¹
Triton X	$2,48 \times 10^{-4}$	$1,67 \times 10^{-6}$
SDS	$8,24 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-7}$

Esse efeito é diferente do reportado por Deo et al. [2], no sistema em cujo estudo a interação entre polieletrólito aniônico (PMAOVE) e o surfactante não iônico C₁₂EO₅ em solução aquosa, há um aumento na tensão superficial após atingir a concentração crítica de agregação, diferente do observado para os agregados formados por Triton X ou SDS e SiPy deste trabalho. Essa diferença pode ser explicada pelas características dos surfactantes usados. O Triton X é um surfactante não iônico, portanto, este tem apenas um dipolo permanente que faz com que a molécula se oriente em ambientes polares como a água.

Os experimentos de tensiometria forneceram informações importantes acerca da interação entre polieletrólito e surfactante como cac, cmc, faixa de concentração onde ocorre a formação de micelas mistas. Porém, para explorarmos mais a fundo este sistema uma técnica diferente se faz necessária como por exemplo o espalhamento dinâmico de luz que pode nos fornecer informações como tamanho de partícula em diferentes faixas de concentração, mostrando a influência da concentração na formação e tamanho das micelas.

Com os valores de tensão superficial em mãos podemos calcular o excesso de superfície para ambos os sistemas. O excesso de superfície é definido como a quantidade de soluto por unidade de área que está presente na superfície. O excesso de superfície nos dá a extensão da quantidade de material presente na interface ag (1) este caso a isoterma de Gibbs para surfactantes iônicos pode ser utilizada (sem considerar o contra íon) [61]:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (1)$$

Onde, γ é a tensão superficial da solução e c é a concentração do soluto no seio da solução. Desta forma calculou-se primeiramente o excesso de superfície para os

surfactantes puros, já que o comportamento destes é mais simples, utilizando o coeficiente angular da porção intermediária da curva. O valor encontrado para SDS foi de $1,4 \cdot 10^{-7}$ N/m e para o Triton X de $2,87 \cdot 10^{-2}$ N/m. A equação de Gibbs também pode ser utilizada para determinar o excesso de superfície nas soluções onde o polieletrólito SiPy está presente. Desta forma, a região intermediária após o início da cac foi escolhida. Na Tabela 2 são apresentados os valores encontrados para excesso superficial para as soluções na presença e ausência de SiPy. Neste caso os surfactantes apresentam um comportamento diferente. O excesso superficial encontrado para o surfactante Triton X na presença de SiPy, $7,26 \cdot 10^{-1}$ N/m, foi maior do que o encontrado para a solução contendo apenas Triton X $2,87 \cdot 10^{-2}$ N/m. Isto indica que apesar do polieletrólito estar na superfície ou próximo a ela nesta faixa de concentração a formação de micelas não é tão evidenciada fazendo com que o excesso superficial aumente. Este resultado corrobora com os resultados de microscopia do ângulo de Brewster (apresentados posteriormente), pois nas imagens também não consegue se observar a formação de micelas na subfase aquosa do sistema.

O surfactante SDS apresentou um resultado oposto, pois um menor valor de excesso superficial foi encontrado na solução onde o SiPy está presente. Neste caso, como polieletrólito e surfactantes apresentam cargas opostas, a formação da micela é mais evidente. Imediatamente após a adição do surfactante a solução se torna turva indicando a formação de micelas, que por sua vez difundem para o interior da solução, saindo da superfície, o que faz com que a tensão superficial não diminua e o valor de excesso superficial seja menor. Este resultado corrobora com os resultados de microscopia do ângulo de Brewster onde imagens da subfase aquosa mostram a presença de micelas na solução.

Uma vez conhecido o excesso de superfície, pode-se então calcular o valor da área ocupada por cada molécula de surfactante puro na superfície da solução (A) utilizando a equação:

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad (2)$$

Onde N_A é o número de Avogadro. Assim sendo os valores encontrados para o SDS e Triton X foram respectivamente de $2,98 \cdot 10^{-24}$ e $5,78 \cdot 10^{-27}$ m². Quando na presença do polieletrólito este valor ocupado por cada molécula na superfície da solução muda sendo respectivamente para SDS/SiPy e Triton X/SiPy $5,43 \cdot 10^{-23}$ e $2,29 \cdot 10^{-26}$ m², os valores também estão listados na Tabela 3. Na solução onde o polieletrólito está presente, valores maiores de área ocupada por molécula foram encontrados, para a mesma região

intermediária do gráfico. Este é um indício de que o polieletrólito também permanece na superfície ou próximo a ela durante a formação das micelas mistas de polieletrólito e surfactante.

Tabela 3: Valores de excesso superficial para ambas arquiteturas.

	Excesso Superficial		Área ocupada por molécula	
	Presença SiPy	Ausência SiPy	Presença SiPy	Ausência SiPy
Triton X	$7,26 \cdot 10^{-1}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$	$2,29 \cdot 10^{-26}$	$5,78 \cdot 10^{-27}$
SDS	$3,06 \cdot 10^{-2}$	$5,57 \cdot 10^{-1}$	$5,43 \cdot 10^{-23}$	$2,98 \cdot 10^{-24}$

A Figura 16 ilustra os resultados obtidos para o DLS das soluções contendo Triton X e SDS na presença de 2 mg mL^{-1} de SiPy. O valor de 2 mg mL^{-1} foi escolhido devido a otimização do sistema SiPy/NiTsPc realizado durante o trabalho de mestrado [59], uma vez que nesta concentração o sistema apresentou melhores resultados eletroquímicos e um crescimento maior a cada bicamada adsorvida. Mesmo em concentrações baixas de surfactante pode-se notar que nas soluções onde o polieletrólito SiPy está presente, grandes agregados se formam rapidamente. Para Triton X o tamanho inicial destes agregados é de aproximadamente 600 nm e para o surfactante SDS um tamanho de 1200 nm foi observado. Estes agregados em solução se formam várias ordens de concentração abaixo da cmc, se formando apenas devido à interação entre o polieletrólito e os surfactantes. Na medida em que a concentração de surfactante aumenta o tamanho dos agregados se mantém para a solução contendo Triton X e aumenta de 1200 para 1600 nm para a solução contendo SDS aproximadamente na concentração de $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para Triton X e $8,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para SDS ($0,01 \times \text{cmc}$). Após este ponto, todos os experimentos apresentaram o mesmo comportamento, quando o surfactante continua sendo adicionado, o tamanho médio das partículas tende a diminuir. A baixas concentrações de Triton X de $2,2 \times 10^{-7}$ a $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e SDS de $8,0 \times 10^{-7}$ a $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ o surfactante tende a interagir com o polieletrólito SiPy, formando agregados. Estes agregados são formados antes da cmc de ambos os surfactantes. Neste caso, o tamanho médio das partículas tende a aumentar quando mais surfactante é adicionado na solução.

Dentro desta faixa de concentração, o tamanho dos agregados se manteve estável. Quando uma quantidade maior de surfactante é alcançada, perto do valor da cmc, uma molécula de surfactante pode interagir com outra molécula de surfactante, fazendo com

que os agregados formados sejam quebrados. Quando a concentração do surfactante aumenta, micelas puras sem a presença do polieletrólito começam a se formar. Assim para ambos os surfactantes o tamanho médio dos agregados começa a diminuir à medida em que se aumenta a concentração dos surfactantes. Esse fenômeno ocorre devido à associação do polieletrólito carregado positivamente e dos surfactantes carregados negativamente, que é parcialmente forçado pelas interações eletrostáticas.

A repulsão entre os grupos da cabeça do surfactante é um fator que compensa a associação. Em altas concentrações de surfactantes, a interação diminui fazendo com que o tamanho dos agregados encontrados seja menor [7]. A Figura 16 também ilustra a presença de micelas puras dos surfactantes que apenas ocorrem em altas concentrações de surfactantes. A redução do tamanho das micelas mistas começa em concentrações entre 0,01 e 0,1xcmc, e as micelas puras apenas aparecem quando a concentração de surfactante no sistema está próxima aos valores de cmc para ambos, SDS e Triton X. Estes resultados se relacionam com a Figura 15, pois o início da formação dos agregados ocorre nas mesmas concentrações onde a tensão superficial para de diminuir no gráfico. Na faixa de concentração onde a tensão superficial não diminui para o experimento de Tensiometria, observa-se que os agregados aumentaram de tamanho, como relacionado na Figura 16, após esta faixa de concentração, a tensão superficial volta a diminuir assim como o tamanho dos agregados observados por espalhamento de luz.

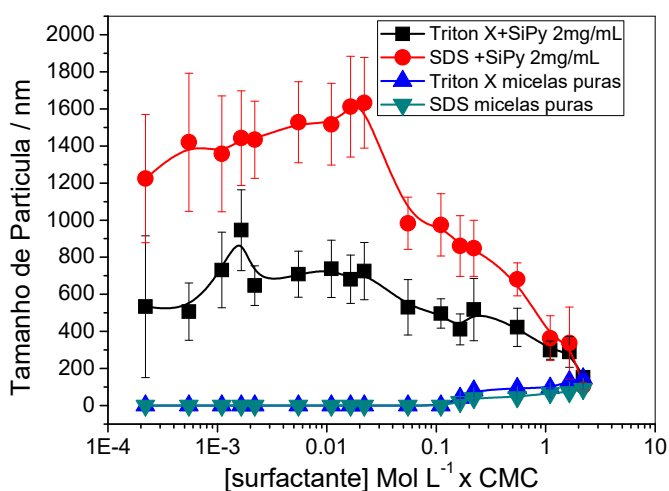


Figura 16: Mudança no tamanho das partículas em solução aquosa com SiPy em função da concentração de Triton X e SDS

A combinação destas duas técnicas nos permite observar ao mesmo tempo o que ocorre na superfície da solução e no bulk, nos auxiliando a determinar a faixa de concentração em que surfactante e polieletrólitos começam a se agregar e formar micelas

mistas, o tamanho das micelas formadas como também a melhor concentração para formar os maiores agregados possíveis, assim como confirmar que apenas o surfactante na solução nestas mesmas concentrações não apresenta micelas.

A Figura 17 representa a interação em solução entre o polieletrólito SiPy e os surfactantes em solução aquosa.

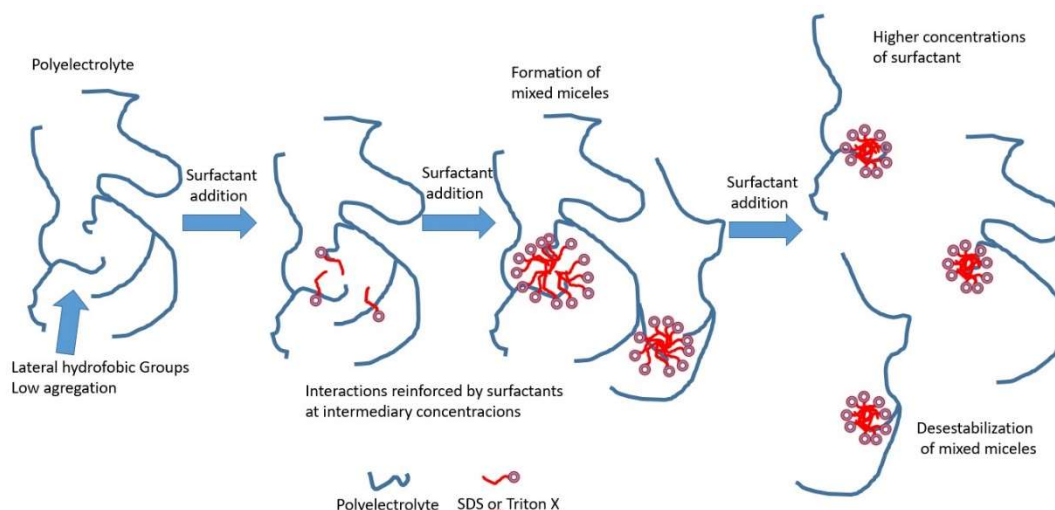


Figura 17: Representação das interações entre o polieletrólito SiPy e os surfactantes em solução aquosa [39]

Pode-se dizer que a viscosidade corresponde ao atrito interno nos fluidos devido às interações intermoleculares, sendo geralmente em função da temperatura. A viscosidade é chamada de newtoniana quando a tensão de cisalhamento, τ , ou seja, a força F por unidade de área, aplicada paralelamente à direção do fluxo, necessária para iniciar o fluxo de uma camada molecular, for proporcional ao gradiente de velocidade dv/dx entre as camadas:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad (3)$$

Onde η é o coeficiente de viscosidade. O viscosímetro de Oswald, permite uma determinação simples do coeficiente de viscosidade a partir de uma substância padrão. Neste caso as medidas de viscosidade são feitas por comparação entre o tempo na vazão do fluido de viscosidade conhecida, geralmente água, e o de um fluido de viscosidade desconhecida. Neste caso a equação usada é:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \quad (4)$$

Onde d_1 e d_2 são as densidades dos fluidos conhecido e desconhecido, respectivamente e t_1 e t_2 são os tempos correspondentes para que escoem volumes iguais dos líquidos.

A Figura 18 ilustra a dependência da viscosidade com a concentração de surfactante Triton X e SDS na presença e ausência de SiPy. Como esperado, na ausência de SiPy a viscosidade aumenta pouco apenas quando a cmc dos surfactantes é atingida. Isso acontece devido à formação de micelas dos surfactantes no seio da solução. A adição do polieletrólito faz com que a viscosidade aumente em concentrações menores próximos de $0,1 \times \text{cmc}$ dos surfactantes, indicando a incorporação dos surfactantes em domínios hidrofóbicos presentes no polímero SiPy. Adicionando mais surfactante, a viscosidade continua a aumentar, atingindo valores maiores do que os observados para as soluções onde apenas o surfactante está presente. Esse resultado demonstra que as micelas mistas têm mais agregados se formando do que comparado as micelas dos surfactantes puros.

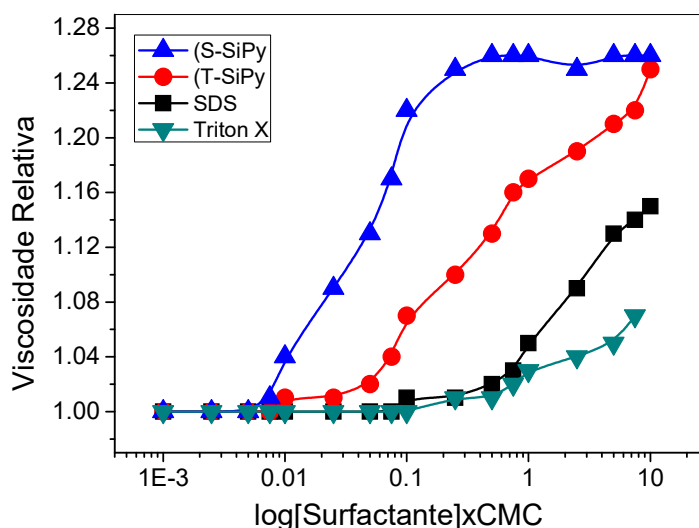


Figura 18: Viscosidade relativa em solução aquosa na presença e ausência 2 mg/mL SiPy em função da concentração de Triton X e SDS

A técnica BAM nos auxiliara a obter uma confirmação sobre este resultado obtido com a viscosidade, fornecendo imagens da subfase aquosa de ambos os materiais possibilidade a visualização da formação dos agregados de interesse nas diferentes concentrações de surfactante estudados.

Imagens da interface com auxílio da microscopia do ângulo de Brewster mostraram a influência dos surfactantes Triton X e SDS na solução de SiPy (Figura 19). As imagens de BAM do SiPy foram coletadas durante o aumento da concentração dos surfactantes. BAM é uma excelente técnica para visualização *in situ* de mudanças na morfologia da superfície sem o uso de uma sonda [40].

As imagens de BAM da SiPy na presença de SDS mostram que os agregados formados, mesmo em concentrações abaixo da cmc. Esses agregados crescem quando a concentração de SDS aumenta, em estruturas distribuídas aleatoriamente. Esse comportamento pode estar relacionado à presença de micelas na interface água/ar. Ressalta-se que o SiPy sozinho não forma agregados na interface, portanto, os agregados observados devem ser compostos de complexos de SDS/SiPy. Desde a primeira adição de SDS na solução de SiPy os agregados podem ser observados mesmo em concentrações muito abaixo da cmc. Imediatamente após a adição a solução fica turva e continua assim durante todas as outras adições. A adição de Triton X não induziu mudanças visíveis na organização da interface. Para este surfactante, pequenos agregados foram observados próximos de $0,01 \times cmc$.

Entretanto, os agregados são menores do que os observados para o SDS. Essa é uma indicação de que a presença da carga no surfactante influencia a formação das micelas mistas ou que as micelas contendo Triton X estão no interior da solução.

Destes estudos morfológicos, mostramos o papel importante do surfactante na formação de micelas ou agregados. O valor do equilíbrio hidrofílico-lipofílico do surfactante aumenta do Triton para SDS, e as interações hidrofóbicas desempenham, no entanto, um papel importante na formação dos agregados. [4]

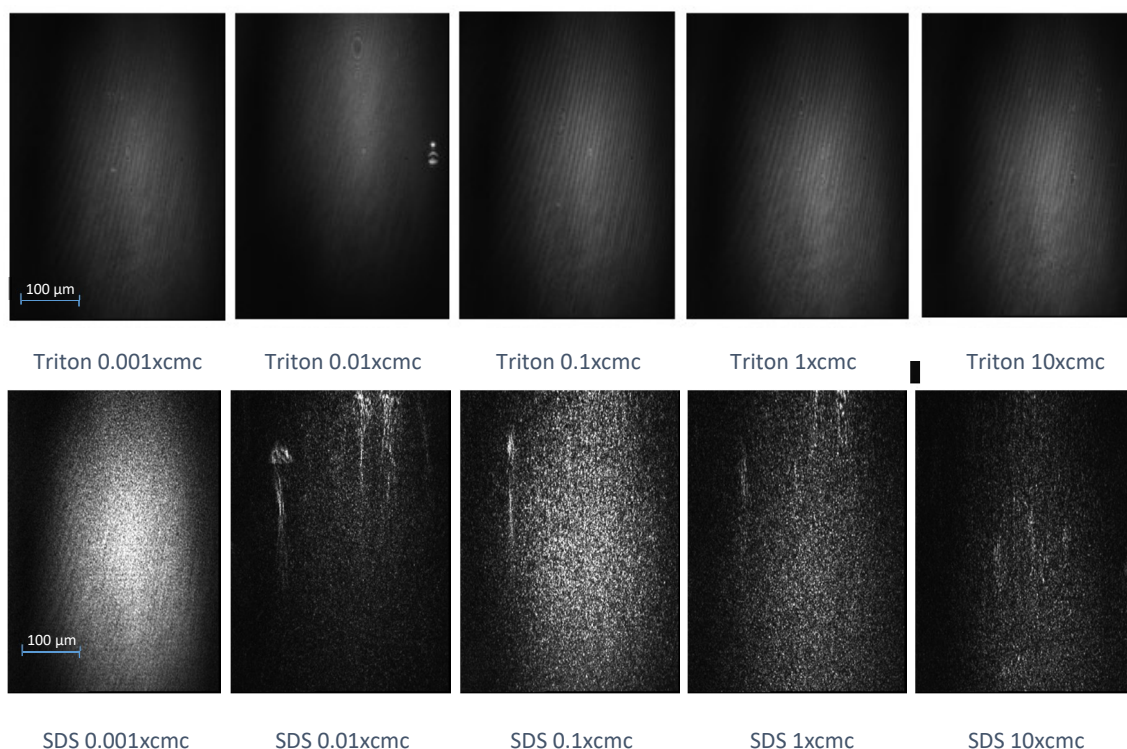


Figura 19: Imagens de BAM das soluções contendo 2 mg mL^{-1} de SiPy na presença de diferentes concentrações de surfactantes Triton X e SDS.

4.2 Monitoramento do crescimento do filme LbL contendo SiPy

A possibilidade de obter arquiteturas em multicamadas do polieletrólito SiPy foi explorada no nosso grupo de pesquisa através da técnica LbL [41, 42, 43], e foi observado que a modificação de interfaces sólido-líquido com esse polieletrólito em filmes de multicamadas proporciona um material versátil para conferir novas funcionalidades às superfícies.

A metodologia empregada para obter os filmes LbL contendo SiPy já foi usada com diferentes valores de pH para mudar a força iônica ou ionização de espécies. De Jesus, et al. [41] utilizou o $\text{pH} = 8$ para o crescimento de filmes contendo SiPy e NiTsPc para obter a arquitetura (SiPy/NiTsPc) $_n$. Esse valor de pH também foi utilizado devido aos ambos os polieletrólitos estarem na sua forma dissociada neste pH, de acordo com o autor. Neste estudo, optamos por usar o $\text{pH} = 6$ para construir os filmes neste pH todas as cargas positivas presentes nos grupos piridínio estão disponíveis para uma possível interação eletrostática.

A NiTsPc também foi utilizada em filmes com $\text{pH} = 4$, tendo como policação poliamidoamina (PAMAN) e juntamente incorporadas com nanotubos de carbono [44]. Zampa et al. [29] produziram filmes em tetracamadas de PAH/Goma/PAH/MTsPc ($M = \text{Ni}$ ou Fe) gomas Caraia ou Chichá utilizando $\text{pH} = 2,5$. Em valores abaixo de $\text{pH} = 7$, as

moléculas se encontram em alto grau de protonação maximizando a quantidade de moléculas disponíveis para interação eletrostática. Considerando que o PAH tem $pK_a = 8,5$, esse padrão de adsorção é consistente com o maior grau de protonação dos grupos NH_3^+ do PAH em pH ácido, o que facilita interações entre o substrato e NiTsPc ou FeTsPc. Kitagawa et al. [45] cresceram os mesmos filmes, PAH e NiTsPc, em pH 2,5 e constataram que os filmes obtidos apresentavam maior estabilidade e maior adsorção das bicamadas. Porém, em outro estudo, filmes similares PAH/FeTsPc utilizaram o pH= 8 na fabricação dos filmes. Com relação a maior adsorção de NiTsPc, segundo Bertoncello et al. [46] o pH não exerce influência significativa na dissociação das ftalocianinas tetrassulfonadas, pois seu pK_a é menor que 1.

Além do pH de deposição dos polieletrólitos, parâmetros chave como o tempo de adsorção dos polieletrólitos (2-5 min) e concentração das soluções de polieletrólitos ($0,01$ a 2 mg mL^{-1}), também foram otimizados para modular o crescimento dos filmes LbL para obter uma espessura distinta usando o par de polieletrólitos SiPy/NiTsPc, na presença e ausência dos surfactantes, obtendo assim as arquiteturas $(SiPy/NiTsPc)_n$, $(T-SiPy/NiTsPc)_n$ (na presença do surfactante Triton X), e $(S-SiPy/NiTsPc)_n$ (na presença do surfactante SDS), em substrato ITO.

Nos espectros de absorção na região do UV-Vis (Figura 20 A-C) para os filmes LbL obtidos nas arquiteturas $(SiPy/NiTsPc)_3$, $(T-SiPy/NiTsPc)_3$ e $(S-SiPy/NiTsPc)_3$, podemos observar que as bandas Q em 622, 626 e 624 nm, respectivamente, se deslocaram para valores maiores de comprimento de onda, se comparado com a solução de NiTsPc (621 nm). Esse deslocamento pode ser atribuído às interações eletrostáticas entre o anel piridínio da SiPy e grupo do SO_3^- presente na NiTsPc. Essa banda foi escolhida para acompanhar o crescimento dos filmes. A Figura 20 D ilustra o monitoramento do crescimento dos filmes LbL ($n= 1$ a 13 bicamadas) para as arquiteturas $(SiPy/NiTsPc)_3$, $(T-SiPy/NiTsPc)_3$, e $(S-SiPy/NiTsPc)_3$ usando o máximo de absorbância para a banda Q. Pode-se notar que para todos os filmes o crescimento ocorre de forma linear e de uma forma controlada, isto é, os filmes contendo surfactante apresentam maior linearidade, $(T-SiPy/NiTsPc)_n$ ($R = 0,9839$) e $(S-SiPy/NiTsPc)_n$ ($R= 0,9953$), em comparação com os filmes onde o surfactante não está presente, $(SiPy/NiTsPc)_n$ ($R = 0,9633$). Uma razão para este comportamento é que a presença do surfactante durante o processo de deposição dos filmes promove a deposição de mais material a cada bicamada, de modo que mais sítios positivos fiquem disponíveis para servirem de ancora para a NiTsPc, garantindo que mais material seja depositado a cada bicamada.

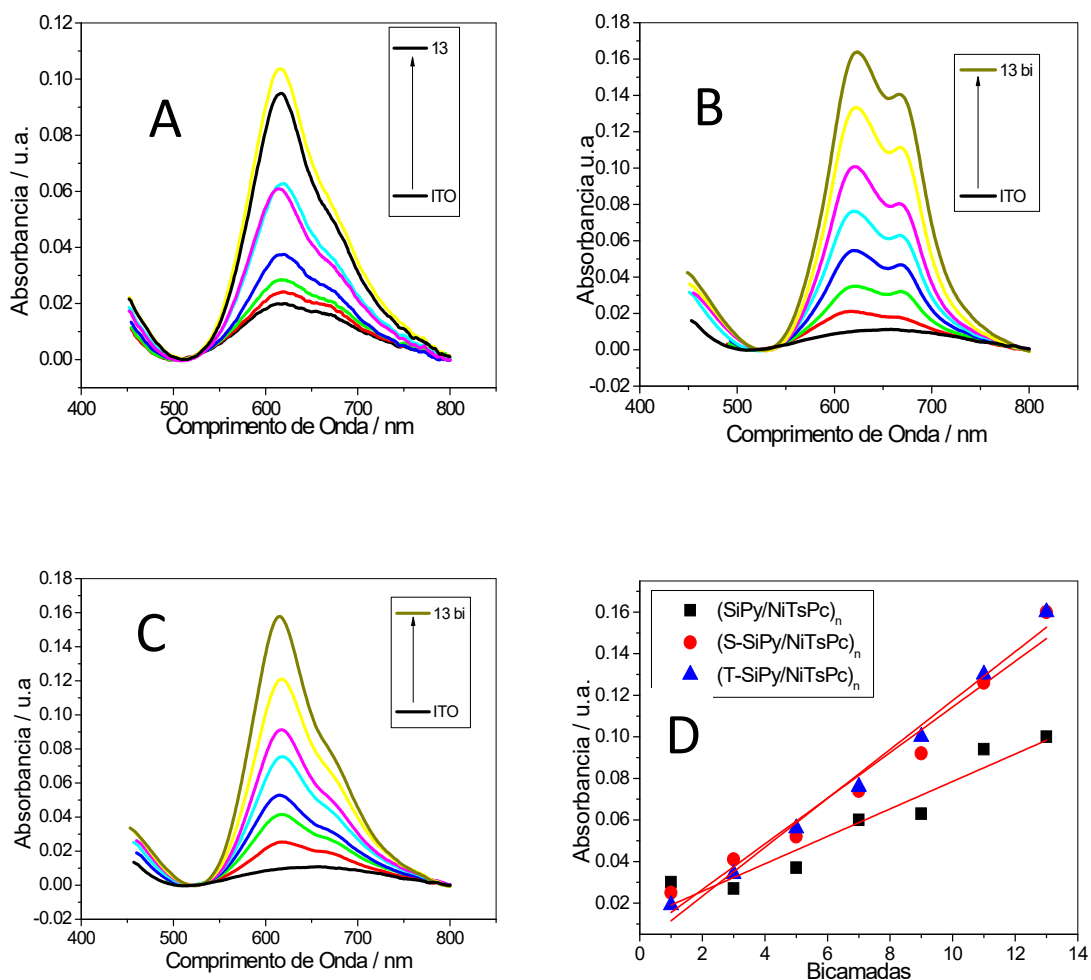


Figura 20: Espectros de absorção de UV-Vis (A) (SiPy/NiTsPc)_n, (B) (T-SiPy/NiTsPc)_n, e (C) (S-SiPy/NiTsPc)_n com diferentes bicamadas em substrato ITO (D) Relação entre a absorbância da banda em 625 nm (banda dimerica) em função do número de bicamadas para os filmes LbL (SiPy/NiTsPc) ($R = 0.9633$), (T-SiPy/NiTsPc) ($R = 0.9839$), e (S-SiPy/NiTsPc) (0.9953).

Os resultados também mostram que para as primeiras bicamadas, a banda relativa a espécie monomérica da ftalocianina é mais intensa para os filmes com arquitetura T(SiPy/NiTsPc)_n (658 nm) quando comparado aos filmes onde o surfactante está ausente.

O aumento na interação faz com que uma quantidade maior de espécies monoméricas esteja presente nos filmes automontados, e também explica o deslocamento da banda monomérica dos filmes (T-SiPy/NiTsPc)_n para maiores comprimentos de onda (620–625 nm), isso pode indicar uma maior sinergia entre T-SiPy e NiTsPc, pois os espectros de FTIR e Raman também mostram evidência disso. Esse efeito também foi reportado na literatura por outros autores [35, 39, 43, 44].

Diferente dos filmes (T-SiPy/NiTsPc)_n, os espectros dos filmes (S-SiPy/NiTsPc)_n apresentam uma banda monomérica menos intensa em relação à banda dimérica. Esse fato pode ser explicado pelas forças repulsivas das cargas negativas do SDS e da NiTsPc. Essa interação não previne o material de formar os filmes e pode explicar o motivo pelo qual a ftalocianina se mantém na forma dimérica nesta arquitetura.

Outros estudos também reportaram a influência dos surfactantes no crescimento de filmes de multicamadas. Johal et al. [21] estudou o efeito do SDS em tricamadas formadas por (PEI/SDS/PAZO)_n (PEI = polietilenoamina, PAZO = cloreto de poli[1-[4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo) benzeno sulfoamida]-1,2-etanoil) por espectroscopia de UV-Vis. Os autores observaram que o aumento da concentração de SDS nos filmes resultou em uma quantidade cada vez menor de PAZO imobilizado. A concentração mínima de PAZO imobilizada acontece próximo da concentração micelar crítica do surfactante (10^{-3} mM).

Após este ponto, o aumento da concentração de SDS resultou no aumento da espessura do filme e uma absorbância relativa alta. Por exemplo, a diferença foi observada na espessura e absorção dos filmes (PEI/SDS/PAZO)_n obtidos com uma concentração de 0,1 mM com o filme (PEI/PAZO)_n, indicando que pouco ou nenhum SDS foi adsorvido. Acima da cac, o SDS adsorvido deve formar uma camada hidrofóbica na PEI. Essa camada hidrofóbica em contato com a solução aquosa é termodinamicamente instável, desta forma, rearranjos acontecem e o filme se torna suscetível à dessorção. É provável que próximo a cmc PAZO mova o SDS para o seio da solução, então os filmes são formados com pouco ou nenhum SDS. A alta concentração de polieletrólito na presença de surfactantes pode fazer com que a cac ocorra em concentrações ainda menores, desta forma o surfactante não fica preso na forma de agregados na superfície do filme, formando estruturas sem surfactante.

4.3 Caracterização Espectroscópica dos Filmes

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos filmes LbL e dos filmes *drop-coating* dos precursores são ilustrados na Figura 21. Como pode ser notado, o polieletrólito SiPy mostrou bandas intensas na região de 1090 cm^{-1} , características do estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si [47], duas bandas vibracionais em 1487 e 1632 cm^{-1} atribuídas ao anel piridínio e as bandas 776 e 680 cm^{-1} relacionadas ao estiramento simétrico dos grupos Si [42, 47]. O espectro relacionado a NiTsPc (em KBr)

mostrou duas bandas em 1190 e 1036 cm^{-1} , característica dos grupos ácidos sulfônicos [44, 27, 48, 28, 49].

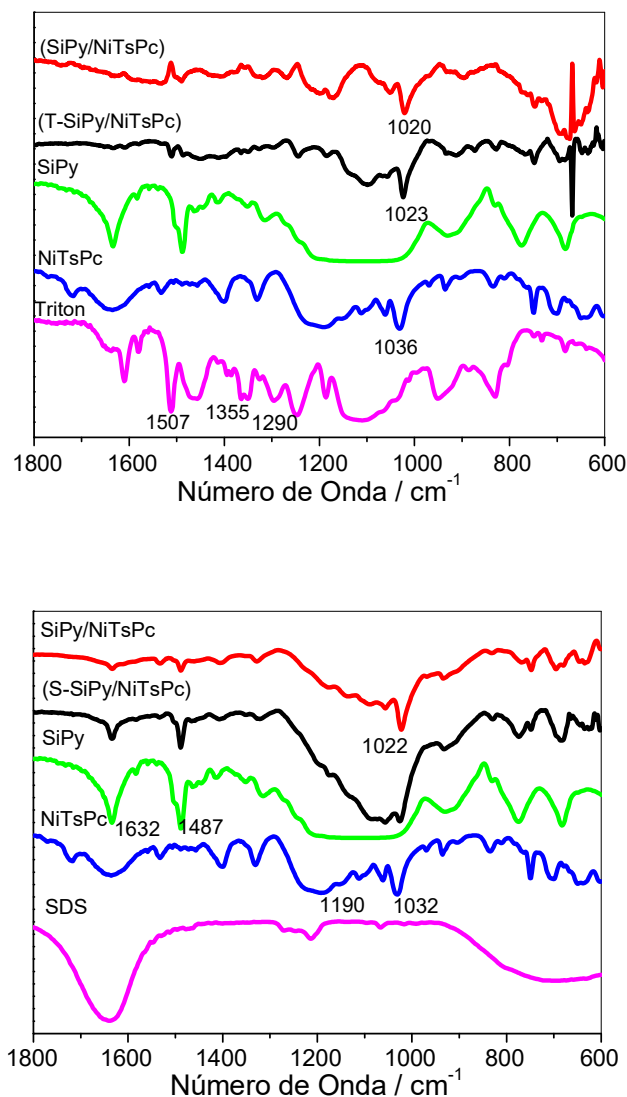


Figura 21: Espectros de FTIR dos filmes LbL em Silício contendo as arquiteturas: (A) $(\text{SiPy}/\text{NiTsPc})_{30}$, $(\text{T-SiPy}/\text{NiTsPc})_{30}$, filmes drop coating dos polieletrólitos SiPy, NiTsPc e Triton X; (B) Filmes LbL $(\text{SiPy}/\text{NiTsPc})_{30}$, $(\text{S-SiPy}/\text{NiTsPc})_3$, filmes drop coating dos polieletrólitos SiPy, NiTsPc e SDS.

Ao comparar os espectros de FTIR obtidos para os filmes $(\text{T-SiPy}/\text{NiTsPc})_{30}$, com NiTsPc em KBr nota-se um deslocamento nas bandas do estiramento simétrico da ligação S-O de 1036 cm^{-1} para 1022 cm^{-1} , provando a interação entre os grupos SO_3^- e os grupos do anel piridínio [47]. Estas interações iônicas são a força que mantem o polieletrólito adsorvido à superfície do filme.

O espectro de Triton X mostrou bandas em 1290 , 1355 e 1360 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico da C-O, em 1507 cm^{-1} relacionado à deformação axial das ligações aromáticas C=C, juntamente com as bandas em 1254 e 1295 cm^{-1} atribuídas à deformação

axial simétrica e assimétricas dos grupos COC [15, 36]. Tais bandas também foram encontradas no espectro de (T-SiPy/NiTsPc)₃₀, confirmando a presença do surfactante Triton X imobilizado na SiPy no substrato de silício. Também observamos um deslocamento na banda referente SO₃⁻ no espectro com arquitetura (SiPy/NiTsPc)₃₀ de 1036 a 1020 cm⁻¹. Isso pode indicar que na presença do surfactante Triton X não afeta significativamente a interação entre o polieletrólito SiPy e a NiTsPc, pois nenhum deslocamento significativo foi observado nestas bandas. Isso pode ser explicado pelo fato de que a interação entre o polieletrólito e o surfactante ocorrem através dos domínios hidrofóbicos presentes no polieletrólito e pela cauda hidrofóbica do surfactante deixando assim cargas positivas de SiPy disponíveis para interação com os grupos SO₃⁻.

No espectro do SDS é observado uma banda alargada em 1650 cm⁻¹ relacionada ao estiramento simétrico da HOH [50]; em 1213 cm⁻¹ relacionado ao estiramento assimétrico do grupo SO₃⁻ e em 1062 cm⁻¹ relacionado ao estiramento simétrico dos grupos SO₃⁻ [50].

Podemos observar algumas diferenças entre o espectro da (SiPy/NiTsPc)₃₀ e de seus precursores. A banda referente aos grupos SO₃⁻ na ftalocianina em 1034 cm⁻¹ está deslocada para 1025 cm⁻¹ no espectro do filme. Similar ao que foi visto nos outros filmes estudados, este deslocamento ocorre devido à interação entre os grupos SO₃⁻ e o anel piridínio. Entretanto no espectro (S-SiPy/NiTsPc)₃₀ a presença do surfactante no filme não pode ser observada desde que o SDS não apresenta picos característicos nos espectros dos filmes.

A caracterização por espectroscopia vibracional Raman é complementar a técnica de FTIR, ela pode ser utilizada para identificar grupos funcionais e suas ligações químicas, e para confirmar a formação de compósitos através de seus grupos funcionais, sem a interferência da banda de água.

O espectro Raman para os filmes (T-SiPy/NiTsPc)₃₀ e (S-SiPy/NiTsPc)₃₀, como também para os filmes *cast* do polieletrólito SiPy na presença do surfactante T(SiPy) e S(SiPy), e de seus precursores NiTsPc, Triton X e SDS obtidos sobre os substrato silício, são ilustrados na Figura 22(A-B).

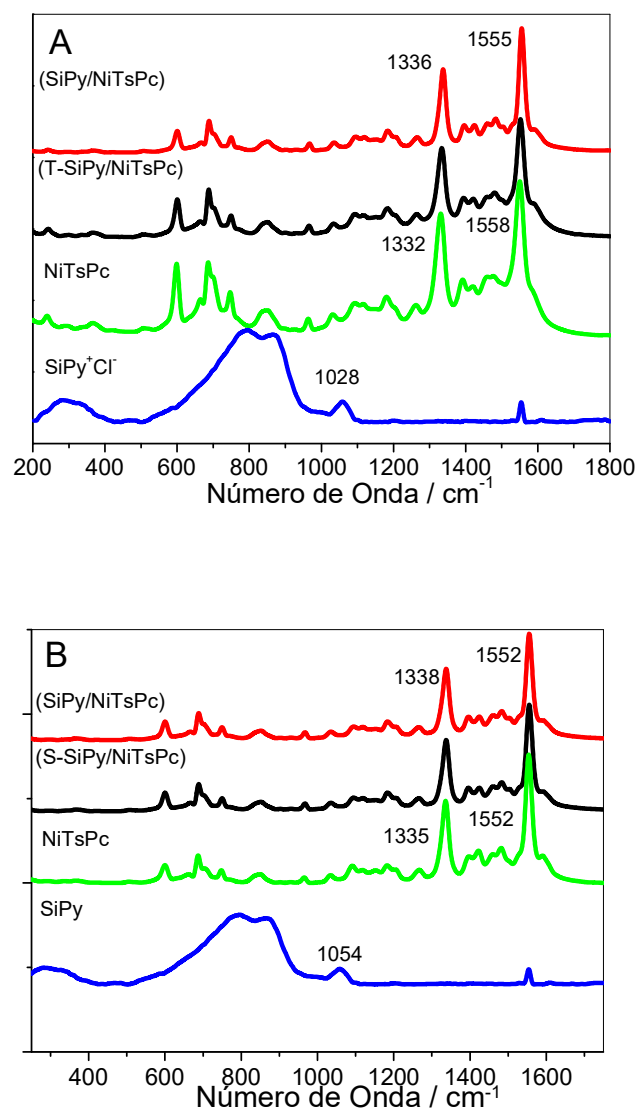


Figura 22: (A) Espectros de Raman dos filmes LbL (SiPy/NiTsPc)₃₀, (T-SiPy/NiTsPc)₆ e filmes cast dos precursores NiTsPc e SiPy obtidos em substrato silício ($\lambda = 534$ nm). (B) Espectros do Raman dos filmes LbL (SiPy/NiTsPc)₃₀, (S-SiPy/NiTsPc)₃₀ e filmes cast dos precursores NiTsPc e SiPy obtidos em substrato silício ($\lambda = 534$ nm).

O espectro da NiTsPc (Figura 20) mostra duas bandas intensas atribuídas ao estiramento pirrol em 1342 e 1558 cm^{-1} [42, 44, 51]. As mesmas bandas podem ser vistas nos espectros dos filmes, confirmando a presença da NiTsPc. Nos filmes LbL estas bandas aparecem deslocadas para comprimentos de onda menores em 1336 e 1555 cm^{-1} , respectivamente. A banda em 1187 cm^{-1} no espectro da NiTsPc também é observada nos espectros dos filmes em 1181 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas aos grupos da SO_3^- da NiTsPc e o deslocamento também é atribuído a interação com os grupos piridínio presentes no polieletrólito SiPy.

O espectro obtido para o filme *cast* da SiPy, mostrou uma banda de média intensidade em 1028 cm^{-1} atribuído à deformação do anel piridínio [52, 53, 54], entretanto, esta banda não pode ser observada no espectro dos filmes devido à predominância das bandas da NiTsPc. Por fim, o deslocamento das bandas descrito acima corrobora com a avaliação das interações, entre os componentes do filme, mostrados pela análise FTIR.

4.4 Caracterização morfológica dos filmes LbL

As imagens de AFM para as três arquiteturas estudadas $(\text{SiPy}/\text{NiTsPc})_3$, $(\text{T-SiPy}/\text{NiTsPc})_3$ e $(\text{S-SiPy}/\text{NiTsPc})_3$ são lustradas na Figura 23.

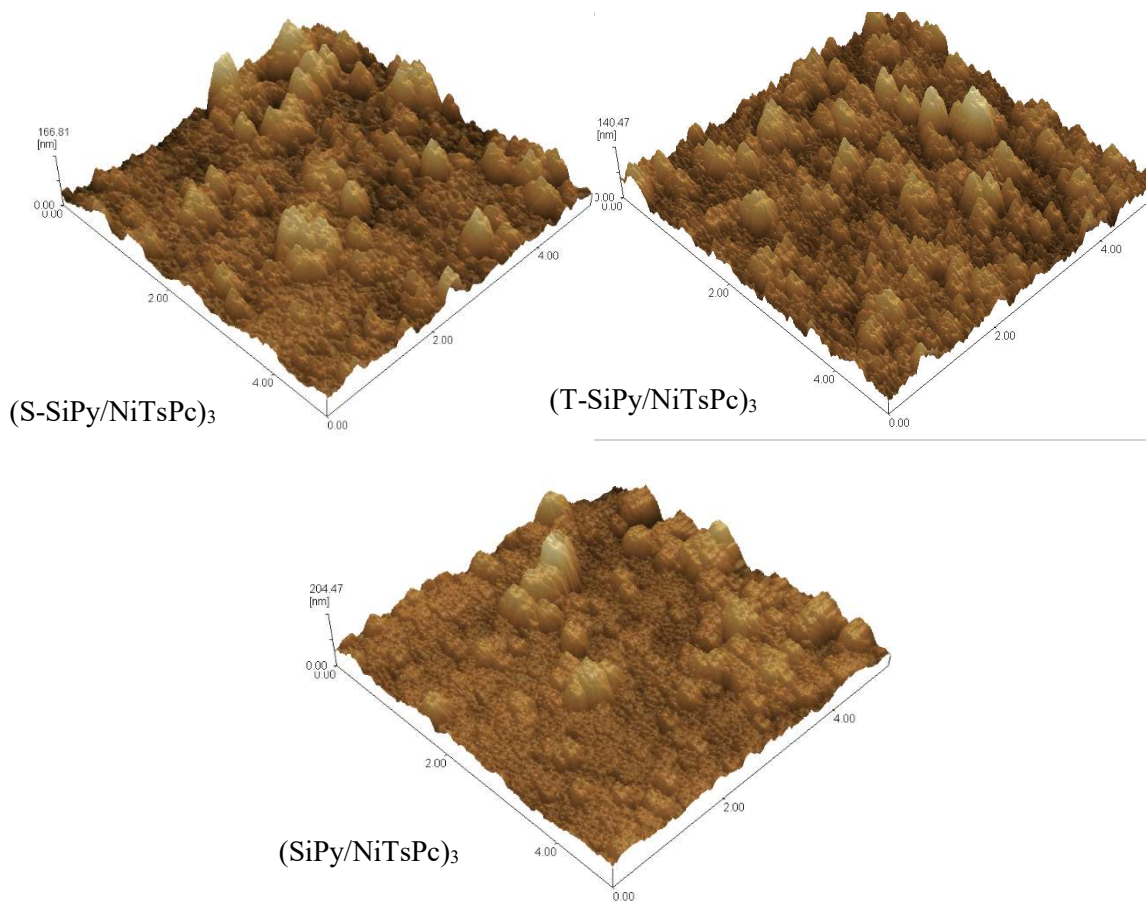


Figura 23: Imagens de AFM para para os filmes LbL $(\text{SiPy}/\text{NiTsPc})_3$, $(\text{T-SiPy}/\text{NiTsPc})_3$, e $(\text{S-SiPy}/\text{NiTsPc})_3$ em substrato ITO.

Pode ser observado nas imagens de AFM (Figura 23) que os filmes LbL contendo surfactantes $(\text{T-SiPy}/\text{NiTsPc})_3$ e $(\text{S-SiPy}/\text{NiTsPc})_3$ tem uma morfologia mais homogênea em relação ao $(\text{SiPy}/\text{NiTsPc})_3$. Esse é um indicativo de que a superfície do substrato está completamente recoberta com os modificadores quando o surfactante é transferido à

arquitetura. Esse efeito ocorre devido à redução de forças laterais de repulsão pela interação entre o surfactante e o polieletrólito, pois na ausência do surfactante a existência de forças laterais repulsivas limita a quantidade de material adsorvida a superfície dos filmes. Isso também é provado pelas medidas de UV-Vis, os resultados mostram um aumento na absorbância para as arquiteturas onde o surfactante se faz presente, fato ligado a maior quantidade de material depositado a cada bicamada formada.

Outra evidência para estas observações é relacionada à altura do filme. Para os filmes com a arquitetura (S-SiPy/NiTsPc)₃, a altura do filme chega a 140 nm, muito maior do que os valores observados para a arquitetura (SiPy/NiTsPc)₃, onde o valor chega apenas a 40,7 nm. A Figura 24 ilustra uma relação dos valores de rugosidade com o número de bicamadas para todas as arquiteturas estudadas. Pode ser observado que a rugosidade para os filmes com arquitetura (S-SiPy/NiTsPc)_n, é muito maior que o observado para as outras arquiteturas estudadas.

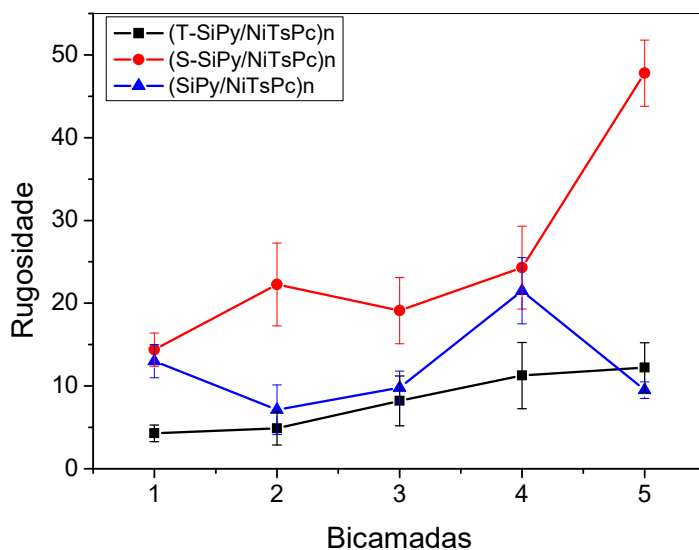


Figura 24: Comparação da rugosidade dos filmes (S-SiPy/NiTsPc)_n, (SiPy/NiTsPc)_n, e (T-SiPy/NiTsPc)_n em substrato ITO.

Esse comportamento pode ser explicado considerando que quando um surfactante iônico como o SDS é adicionado a soluções de SiPy, este é incorporado em nano domínios hidrofóbicos existentes no polieletrólito. Isso causa uma redução mais intensa na repulsão lateral presente no anel piridínio quando comparado com o mesmo fenômeno observado na presença do surfactante Triton X, fazendo com que maior quantidade de material seja adsorvido à cada camada.

A Figura 25 ilustra uma representação do processo de formação das micelas mistas e sua deposição no substrato ITO pela técnica de deposição alternada LbL.

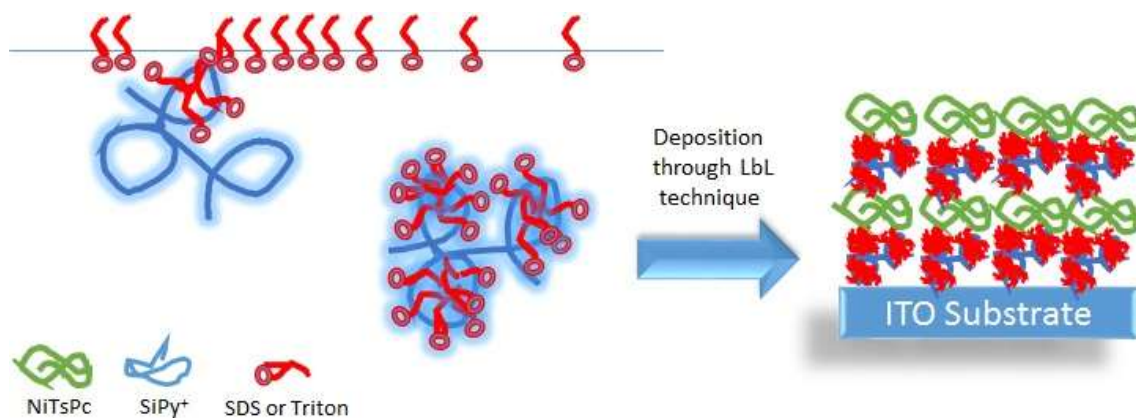


Figura 25: Representação da formação das micelas mistas e deposição alternada sobre substrato ITO. [39]

4.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Com a intenção de melhor elucidar os processos Faradaicos nos eletrodos modificados, realizou-se medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Figura 26). Para o eletrodo modificado sem a presença de surfactantes (SiPy), observa-se apenas um semicírculo que está relacionado a processos Faradaicos (processo de transferência de carga na interface eletrodo/solução e a formação da dupla-camada elétrica) [55, 56].

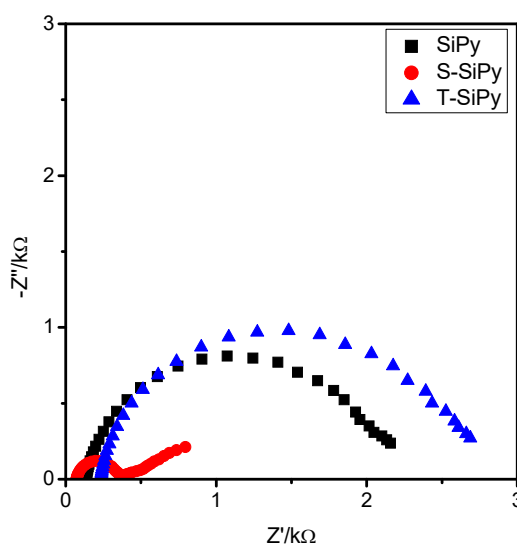


Figura 26: Diagramas de Nyquist dos eletrodos modificados com 3 bicamadas. Medida realizada em potencial de circuito aberto em uma solução de 0,1M H₂SO₄ na presença de 5mM K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆].

Quando Triton X é adicionado ao eletrodo modificado (T-SiPy), observam-se duas mudanças, um aumento na resistência em série (extrapolação com o eixo x em altas frequências) e um aumento no diâmetro do semicírculo, ou seja, um aumento na resistência de transferência de carga. O aumento na resistência em série indica que o filme ficou menos condutor com a presença do Triton X e o aumento na resistência de transferência de carga indica que o processo de transferência de carga entre o eletrodo e o filme ficou mais dificultado com relação ao eletrodo sem surfactante, que pode ser interpretado por uma diminuição no número de sítios ativos ou pela modificação dos mesmos. Já com a adição de SDS (S-SiPy), um efeito contrário ao observado para a adição de Triton X foi observada, ou seja, uma diminuição da resistência em série, indicando que o filme se tornou mais condutor, e uma diminuição da resistência de transferência de carga, indicando que o processo de transferência de carga entre o eletrodo e a solução foi facilitado. Um processo difusional também foi observado, isso porque, como o processo de transferência de carga na interface eletrodo/solução é mais rápido para este eletrodo, esse processo acaba sendo limitado pela chegada de novas espécies eletroativas na superfície do eletrodo, por isso a limitação difusional, o que não ocorre para os outros eletrodos devido à alta resistência de transferência de carga, sendo este processo então o próprio limitante.

Esses resultados estão de acordo com os dados de espectroscopia de absorção de UV-Vis, onde uma menor relação entre as formas monomérica e dimérica foi encontrada para a amostra S-SiPy e uma maior relação foi encontrada para a amostra T-SiPy. Provavelmente, a forma dimérica da ftalocianina seja mais condutora, o que resultou no menor valor de resistência em série apresentado para o eletrodo S-SiPy.

A presença de surfactante no eletrodo modificado também influenciou no processo de transferência de carga entre o eletrodo e a solução, como já mencionado acima. Levando-se em consideração os dados de espectroscopia de FTIR e Raman, onde não foi observado uma alteração estrutural significativa da ftalocianina, pode-se considerar que a estrutura dos sítios ativos dos eletrodos modificados continuam o mesmo com a presença de surfactantes, nesse sentido, a alteração no processo de transferência de carga deve-se, possivelmente, ao número de sítios ativos disponíveis, sendo este maior para o eletrodo S-SiPy.

Com a finalidade de obter mais informações dos diagramas de Nyquist, um ajuste dos dados seguindo a metodologia dos circuitos equivalentes foi realizada. O circuito equivalente utilizado está mostrado na Figura 277 [55]. O circuito consiste em uma

resistência (R_s), representando a resistência em série (resistências da solução, filme, cabos, conectores e etc.), um elemento de fase constante (Q_{dl}), representando a capacitância de dupla-camada elétrica, e a resistência de transferência de carga (R_{ct}). É muito importante ressaltar que este modelo ajusta apenas o processo Faradaico (semicírculo), uma vez que é comum a todos os eletrodos modificados. O processo difusional presente no eletrodo S-SiPy não será considerado neste ajuste.

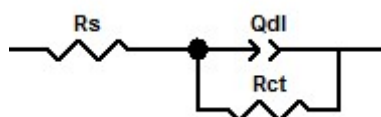


Figura 27: Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE apresentados na Figura 26.

Tabela 4: Valores de resistência em série (R_s), resistência de transferência de carga (R_{ct}) e do elemento de fase constante (Q_{dl} e n) obtidos pelo ajuste dos dados da Figura 27.

Eletrodo	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	$Q_{dl} / \mu F.s^{n-1}$	n
SiPy	133,5	1975,0	23,5	0,88
S-SiPy	73,9	268,5	13,9	0,93
T-SiPy	232,0	2310,0	19,5	0,91

A

Tabela apresenta os valores calculados através do ajuste dos dados de EIE apresentados na Figura 26 usando o modelo mostrado na Figura 27. Como já discutido anteriormente, o ajuste mostrou menores valores de resistência em série e de resistência de transferência de carga na interface eletrodo/solução para o eletrodo S-SiPy. No entanto, o ajuste também elucidou informações a respeito da dupla-camada elétrica, através dos valores de Q_{dl} e de n . Q_{dl} representa, de fato, a capacitância de dupla-camada elétrica, ou seja, quanto maior o valor de Q_{dl} , maior a capacitância de dupla-camada elétrica e uma maior área entre o eletrodo e a solução [55,56]. Com isso, espera-se que uma maior área será apresentada para o eletrodo SiPy, seguido pelo T-SiPy e, por último, pelo eletrodo S-SiPy. Já os valores de n representam a idealidade da capacitância da dupla-camada elétrica, ou seja, quanto mais próximo da unidade, mais o modelo se assemelha a um capacitor ideal. A não idealidade pode estar relacionada com a

homogeneidade morfológica do eletrodo, nesse sentido, espera-se que o eletrodo S-SiPy apresente a morfologia mais homogênea [55, 57].

4.6 Caracterização Eletroquímica por Voltametria Cíclica

Após confirmar a possibilidade de automontagem dos filmes com os polieletrólitos estudados, os filmes foram caracterizados por voltametria cíclica para verificar a aplicabilidade destes filmes em potencial sensores para a oxidação da dopamina. Primeiramente obteve-se um voltamograma do substrato ITO utilizado na preparação dos filmes (Figura 28), no intervalo de potencial de 0,0 a 1,6 V versus Ag/AgCl no eletrólito HCl 0,1 mol L⁻¹. Observa-se que o substrato não apresenta nenhum processo redox nesta faixa de potencial, portanto não pode influenciar nas medidas eletroquímicas.

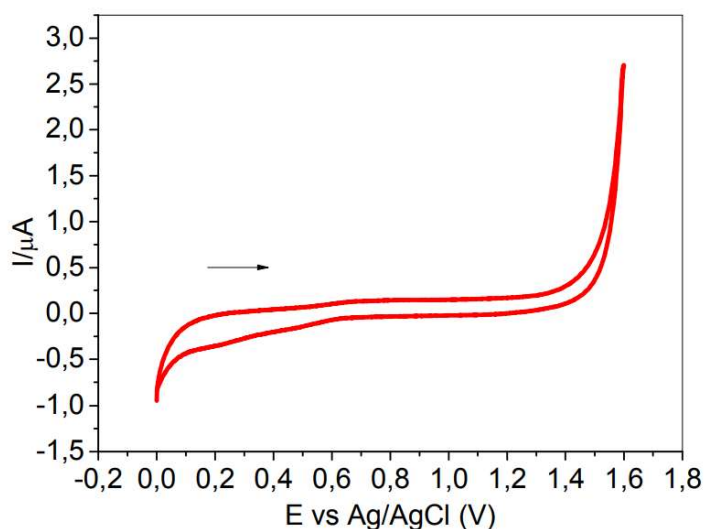


Figura 28: Voltamograma cíclico para o substrato ITO, em HCL 0,1 mol L⁻¹ em uma velocidade de varredura de 50mVs⁻¹

A Figura 29 ilustra os voltamogramas cíclicos para (T-SiPy/NiTsPc)₃ (SiPy/NiTsPc)₃ e (S-SiPy/NiTsPc)₃ na presença de diferentes concentrações de dopamina (1,0 x 10⁻⁶ a 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) na faixa de potencial entre 0,0 até 1,2 V.

Pode ser observado na Figura 29 que todos os eletrodos apresentaram um processo de oxidação e redução pouco reversível atribuído à oxidação da dopamina para dopaminaquinona [48] com valores de potencial de pico anódico (E_{pa}) e pico catódico (E_{pc}) próximos, assim como variação de potencial (ΔE_p) próximos. Os parâmetros eletroquímicos dos filmes são listados na tabela 5.

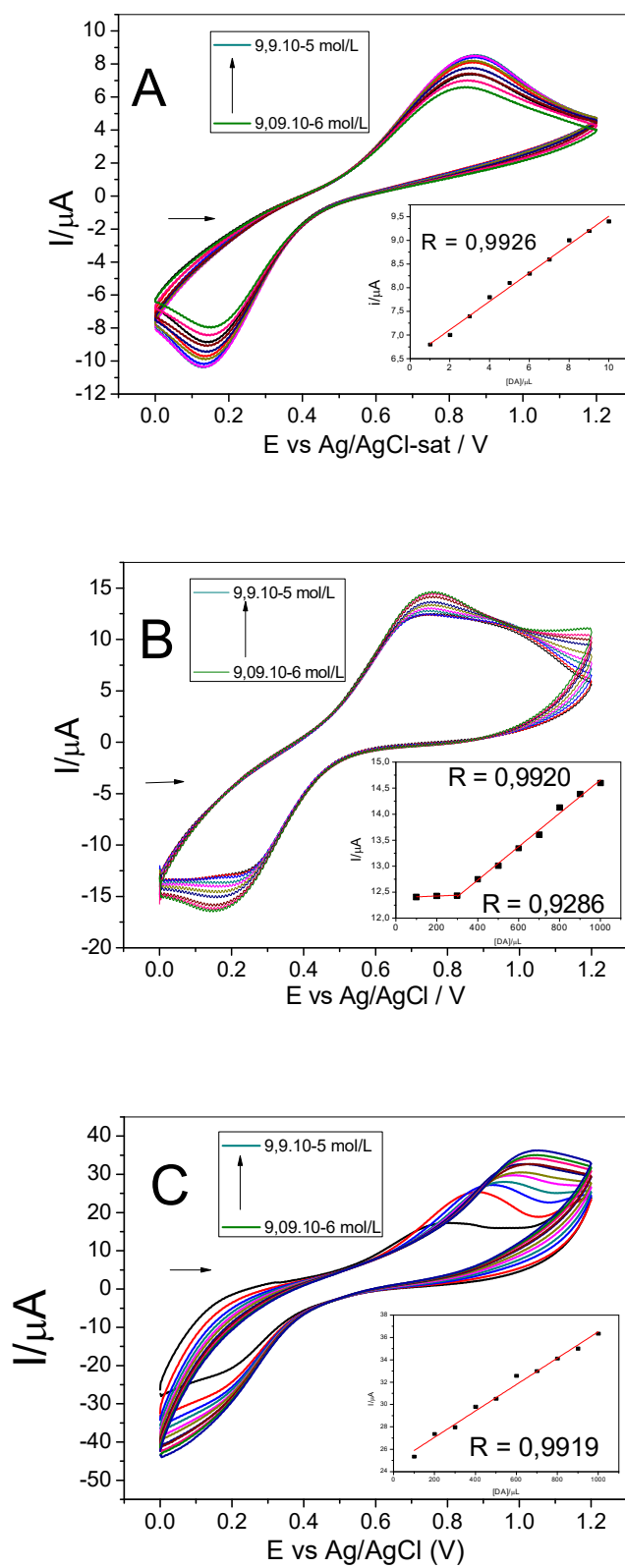


Figura 29: voltamogramas cíclicos dos filmes LbL (a) (T-SiPy/NiTsPc)₃, (b) (SiPy/NiTsPc)₃ e (c) (S-SiPy/NiTsPc)_m na presença de diferentes concentrações de DA, H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ (pH = 2) como eletrólito suporte, velocidade de

varredura 50 mV/s. Insert: Relação entre a corrente de pico anódico vs. Adições de DA ($9,90 \cdot 10^{-6}$ mol/L to $9,09 \cdot 10^{-5}$ mol/L).

Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos dos filmes (SiPy/NiTsPc)₃, (S-SiPy/NiTsPc)₃ e (T-SiPy/NiTsPc)₃ na determinação de DA.

Eletrodo	Epa (V)	Epc (V)	ΔE_p	Ipa (μA)	Ipc (μA)	ΔI_p
(SiPy/NiTsPc) ₃	0,74	0,15	0,58	10,52	14,32	25,02
(S-SiPy/NiTsPc) ₃	1	0,02	0,98	25,32	30,02	55,04
(T-SiPy/NiTsPc) ₃	0,86	0,13	0,73	6,52	8,45	14,97

A resposta voltamétrica obtida com os filmes contendo surfactantes, filme (T-SiPy/NiTsPc)₃ e (S-SiPy/NiTsPc)₃, apresentaram apenas uma região linear na concentração de DA estudada ($9,9 \times 10^{-6}$ e $9,09 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) com coeficiente de correlação linear R, de 0,9926 e 0,9919, respectivamente. Enquanto que o filme com arquitetura (SiPy/NiTsPc)₃ apresentou duas regiões lineares (R = 0.9920 e R = 0.9286). Os filmes contendo os surfactantes apresentaram uma corrente de pico anódico e catódico menor para a mesma concentração de dopamina. Entretanto, é observado que para a arquitetura (T-SiPy/NiTsPc)₃ uma relação linear mais favorável entre a corrente e a concentração de dopamina. Isso indica a alta estabilidade deste eletrodo resultando em medidas mais precisas de DA. Desta forma, podem ser usados para determinações qualitativas e quantitativas. A Tabela 6 apresenta os diferentes parâmetros analíticos obtidos em diferentes sistemas LbL estudados.

Tabela 6: Parâmetros analíticos para determinação de DA para os filmes (SiPy/NiTsPc)₃, (S-SiPy/NiTsPc)₃ e (T-SiPy/NiTsPc)₃

Eletrodo	R	Sensibilidade (A/ $\mu mol L^{-1}$)	LOD* ($\mu mol L^{-1}$)	LOQ# ($\mu mol L^{-1}$)
(SiPy/NiTsPc) ₃	0,9920	0,0321	9,672	29,71
(S-SiPy/NiTsPc) ₃	0,9919	0,0156	8,845	29,01
(T-SiPy/NiTsPc) ₃	0,9926	0,0136	8,486	28,28

*DL = limite de detecção $3\sigma/b$; #QL = limite de quantificação $10\sigma/b$ ⁶

Comparando estes valores, pode ser observado que os eletrodos modificados (T-SiPy/NiTsPc)₃ e (S-SiPy/NiTsPc)₃ apresentaram uma sensibilidade similar na concentração estudada, 0,0136 A/ $\mu mol L^{-1}$ e 0,0156 A/ $\mu mol L^{-1}$, além disto, também apresentam menores limites de detecção e quantificação indicando que os surfactantes

contribuem para a estabilidade dos filmes. Podemos então comparar os valores dos parâmetros analíticos das arquiteturas estudadas com alguns sistemas similares encontrados na literatura. A tabela 7 mostra esta comparação.

Tabela 7: Comparação entre eletrodos modificados contendo ftalocianinas e seus respectivos valores de LOD; faixa de concentração e técnica utilizada.

Arquitetura do Eletrodo	Faixa de Concentração (mol L ⁻¹)	LOD (mol L ⁻¹)	Referência
(SiDb/NiTsPc)	9,9.10 ⁻⁶ a 9,09.10 ⁻⁵	7,5.10 ⁻⁶	59
(SiPy/NiTsPc)	9,9.10 ⁻⁶ a 9,09.10 ⁻⁵	7,72.10 ⁻⁶	59
(SiPy/Goma/SiPy /NiTsPc)	9,9.10 ⁻⁶ a 9,09.10 ⁻⁵ .	8,23.10 ⁻⁶	59
(Ch/NiTsPc)	4,97.10 ⁻⁶ a 1,5.10 ⁻⁴	4,88.10 ⁻⁵	25
(SiPy/CuTsPc)	5.10 ⁻⁵ a 1.10 ⁻³	5,93.10 ⁻⁵	30
(PAH/NiTsPc)	2,5.10 ⁻⁴ a 3,0.10 ⁻⁴	8,9.10 ⁻⁷	25
PVS/HIB*	5,2.10 ⁻⁵ a 2,17.10 ⁻³	4,01.10 ⁻⁶	22

Pode-se observar que os filmes obtidos apresentam limite de detecção comparáveis aos encontrados na literatura. Os filmes com arquitetura Ch/NiTsPc, Ch/FeTsPC e Ch/CuTsPc foram estudados em uma faixa de concentração semelhante, (9,9.10⁻⁶ a 9,09.10⁻⁵ mol L⁻¹) e apresentaram limite de detecção comparável aos encontrados para os eletrodos estudados neste trabalho, Isso indica que o eletrodo obtido, através da técnica LbL é conveniente para uma metodologia analítica simplificada, rápida e de baixo custo, sendo que o limite de detecção encontrado é suficiente para detectar DA em produtos farmacêuticos

5. Conclusão

A interação dos surfactantes Triton X e SDS e do polieletrólito catiônico, SiPy, foi avaliada em solução e imobilizada em filmes finos. Verificou-se que a presença do surfactante induz uma maior quantidade de material a ser depositado em cada bicamada formada para obter filmes LbL devido à incorporação dos surfactantes em domínios nano hidrofóbicos presentes no esqueleto de silsesquioxano da SiPy. Fornece locais positivos disponíveis para ancorar a NiTsPc, garantindo um crescimento mais linear e uniforme

dos filmes. Este comportamento proporcionou uma melhoria significativa no crescimento do filme com arquitetura contendo surfactantes, $(S-SiPy/NiTsPc)_n$ e $(T-SiPy/NiTsPc)_n$ em relação à arquitetura $(SiPy/NiTsPc)$. Além disso, tipo de surfactante influencia a organização no filme, como observado pela maior intensidade da banda monomérica em relação à dimérica no filme $(T-SiPy/NiTsPc)_n$. Em contraste, o filme $(S-SiPy/NiTsPc)_n$ apresenta uma banda monomérica menor que é explicada pela repulsão entre as cargas negativas do surfactante SDS $NiTsPc$. A presença de surfactante no eletrodo modificado também influenciou no processo de transferência de carga entre o eletrodo e a solução, pode-se considerar que a estrutura dos sítios ativos dos eletrodos modificados continuam o mesmo com a presença de surfactantes, nesse sentido, a alteração no processo de transferência de carga deve-se, possivelmente, ao número de sítios ativos disponíveis, sendo este maior para o eletrodo $S-SiPy$.

6. Referências

- [1] Nakata, S., Deguchi, A., Seki, Y., Fukuhara, K., Goto, M., & Denda, M. “Ability of sodium dodecyl sulfate to transiently stabilize a phospholipid molecular layer.,” *Thin Solid Films*, vol. 615, pp. 215-220, 2016.
- [2] Deo, P., Jockusch, S., Ottaviani, M. F., Moscatelli, A., Turro, N. J., & Somasundaran, P. “Interactions of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes with Nonionic Surfactants.,” *Langmuir*, vol. 21, nº 9, pp. 3950-3956, 2005.
- [3] P. YAN, C. JHIN e C. WANG, “Effect of surfactant head group size on polyelectrolyte–surfactant interactions: steady-state and time-resolved fluorescence study.,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 282, p. 188–192, 2005.
- [4] Yan, P., Jin, C., Wang, C., Ye, J., & Xiao, J. X. “ Interactions between poly (acrylamide) and surfactants of different headgroup charge.,” ZHANG, J. Y. *et al. Interactions between poly (acrylamide) and surfactants of different headgroup charge. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 88, nº 1, pp. 33-39, 1994.
- [5] Liu, X., Zhou, L., Geng, W., & Sun, J. “Layer-by-layer-assembled multilayer films of polyelectrolyte-stabilized surfactant micelles for the incorporation of noncharged organic dyes.,” *Langmuir*, vol. 24, nº 22, pp. 12986-12989, 2008.
- [6] Sergeeva, I. P., Sobolev, V. D., Dibrov, G. A., & Churaev, N. V. “Layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte and surfactant and adsorption of their complexes on solid surface,” *Colloid Journal*, vol. 73, nº 3, pp. 378-383, 2011.
- [7] Dedinaite, A., & Claesson, P. M. “Interfacial properties of aggregates formed by cationic polyelectrolyte and anionic surfactant.,” *Langmuir*, vol. 16, nº 4, pp. 1951-1959, 2000.
- [8] Macdonald, P. M., “² H NMR and polyelectrolyte–surfactant interactions: from micelles to monolayers to membranes.,” *Colloids and Surfaces - A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 147, p. 115–131, 1999.
- [9] Lee, L. T. “Polymer-surfactant interactions: neutron scattering and reflectivity.,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 4, pp. 205-213, 1999.
- [10] Abraham, T., & Giasson, S. “Interactions of partially screened polyelectrolyte layers with oppositely charged surfactant in confined environment.,” *Colloids and Surfaces - A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 180, p. 103–110, 2001.
- [11] Goddard, E. D. “Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial Aspects.,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 258, p. 228–235, 2002.

- [12] Yan, P., & Xiao, J. X. "Polymer–surfactant interaction: differences between alkyl sulfate and alkyl sulfonate.," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 244, p. 39–44, 2004.
- [13] Wang, H., Wang, Y., Yan, H., Zhang, J., & Thomas, R. K "Binding of Sodium Dodecyl Sulfate with Linear and Branched Polyethyleneimines in Aqueous Solution at Different pH Values.," *Langmuir*, pp. 1526-1533, 2006.
- [14] Trindade, M. A. G., Bilibio, U., & Zanoni, M. V. B., "Enhancement of voltammetric determination of quinizarine based on the adsorption at surfactant-adsorbed-layer in disposable electrodes.," *Fuel*, vol. 136, pp. 201-207, 2014.
- [15] Fernandez-Velasco, D. A., Rodríguez, R., Vargas, S., de Gómez-Puyou, M. T., & Gomez-Puyou, A. "Reverse Micelle Systems Composed of Water, Triton X-100, and Phospholipids in Organic Solvents.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 197, p. 21–28, 1998.
- [16] Okuzaki, H., & Osada, Y., "Role and Effect of Cross-Linkage on the Polyelectrolyte-Surfactant Interactions.," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 4554-4557, 1995.
- [17] D'Arrigo, J. S., "Biological surfactants stabilizing natural microbubbles in aqueous media.," *Advances in colloid and interface science*, vol. 19, n° 4, pp. 253-307, 1983.
- [18] Paria, S., & Khilar, K. C. "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface.," *Advances in colloid and interface science*, vol. 110, pp. 75-95, 2004.
- [19] De, S., Girigoswami, A., & Das, S "Fluorescence probing of albumin–surfactant interaction.," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 285, p. 562–573, 2005.
- [20] La Mesa, C "Polymer–surfactant and protein–surfactant interactions.," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 286, p. 148–157, 2005.
- [21] Johal, M. S., & Chiarelli, P. A. "Polymer–surfactant complexation in polyelectrolyte multilayer assemblies.," *Soft Matter*, p. 34–46, 2007.
- [22] Li, Y., Zhou, J., Zhang, K., & Sun, C., "Gold nanoparticle multilayer films based on surfactant films as a template: Preparation, characterization, and application.," *The Journal of Chemical Physics*, p. 127, 2007.
- [23] Astruc, D., Lu, F., & Aranzaes, J. R., "Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis.," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, n° 48, pp. 7852-7872, 2005.
- [24] Piculell, L., Egermayer, M., & Sjöström, J., "Rheology of mixed solutions of an associating polymer with a surfactant. Why are different surfactants different?," *Langmuir*, vol. 19, n° 9, pp. 3643-3649, 2003.

- [25] Lin, J. H., & Hou, S. S., “ Effects of Organic Salts on Polymer–Surfactant Interactions: Roles of Bu₄NBr and Pr₄NBr in PVP–SDS Complexation.,” *Macromolecules*, vol. 47, n° 18, pp. 6418-6429, 2014.
- [26] Griffiths, P. C., Hirst, N., Paul, A., King, S. M., Heenan, R. K., & Farley, R. Effect of ethanol on the interaction between poly (vinylpyrrolidone) and sodium dodecyl sulfate.,” *Langmuir*, vol. 20, n° 16, pp. 6904-6913, 2004.
- [27] Zucolotto, V., Ferreira, M., Cordeiro, M. R., Constantino, C. J., Balogh, D. T., Zanatta, A. R., Oliveira, O. N. “Unusual Interactions Binding Iron TetrasulfonatedPhthalocyanine and Poly(allylimine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films.,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, p. 3733, 2003.
- [28] Zucolotto, V., Ferreira, M., Cordeiro, M. R., Constantino, C. J., Moreira, W. C., & Oliveira, O. N “Nanoscale Processing of Polyaniline and Phthalocyanines for Sensing Applications.,” *Sensors and Actuators B*, vol. 113, p. 809, 2006.
- [29] Zampa, M. F., de Brito, A. C. F., Kitagawa, I. L., Constantino, C. J., Oliveira, O. N., da Cunha, H. N., & Eiras, C. “Natural Gum assisted Phthalocyanine Immobilization in ElectroactiveNanocomposites Physicochemical Characterization and Sensing applications.,” *Biomacromolecules*, vol. 8, pp. 3408-3413, 2008.
- [30] Zagal, J. H., Griveau, S., Silva, J. F., Nyokong, T., & Bedioui, F. “Metallophthalocyaninebased molecular materials as catalysts for electrochemical reactions.,” *Coord. Chem. Reviews*, vol. 254, pp. 2755-2791, 2010.
- [31] JASINSKI, R. “A new fuel cell cathode catalyst,” *nature*, vol. 201, p. 1212-1213, 1964.
- [32] Santos, A. C., Zucolotto, V., Constantino, C. J., Cunha, H. N., dos Santos, J. R., & Eiras, C. “Electroactive LbL Films of Metallic Phthalocyanines and Poly(o-methoxyaniline) for Sensing,” *2007*, vol. 11, pp. 1505-1510.
- [33] Zhang, X., Chen, H., & Zhang, H. “ Preparation of phthlocyanine thin film via layer-by-layer assembly.,” *Thin Solid Films*, pp. 625-628, 2009.
- [34] Dey, S., & Pal, A. J., “Layer-by-Layer electrostatic-assembly: magneticfield assisted ordering of organic molecules,” *Langmuir*, vol. 26, pp. 17139-17142, 2010.
- [35] Wang, H., Wang, Y., Yan, H., Zhang, J., & Thomas, R. K “Binding of Sodium Dodecyl Sulfate with Linear and Branched Polyethyleneimines in Aqueous Solution at Different pH Values.,” *Langmuir*, pp. 1526-1533, 2006.
- [36] Ashani, Y., & Catravas, G. N., “Highly Reactive Impurities in Triton X-100-100 and Brij 35: Partial Characterization and Removal.,” *Analytical Biochemistry*, vol. 109, pp. 55-62, 1980.

- [37] Sigma Aldrich, "Triton™ X-100," Sigma Aldrich, [Online]. Available: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/x100?lang=pt®ion=BR&gclid=Cj0KEQjw2ua8BRDeusOk15qth4QBEiQA8BpQcOwI7459zYepc84mjHW14TlSbqe56VJVByM9D43vQjcaAv6_8P8HAQ. [Acesso em 03 02 2012].
- [38] Sigma Aldrich, "Sodium Dodecyl Sulfate," Sigma Aldrich, [Online]. Available: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/SIAL/436143?lang=pt®ion=BR&gclid=Cj0KEQjw2ua8BRDeusOk15qth4QBEiQA8BpQcIPCf0LP-S6smIWhiOU4PZoQk_FasGtA4VGiaLBZ4b8aAuep8P8HAQ. [Acesso em 02 03 2013].
- [39] de Campos Intema, R., Wrobel, E. C., Fujiwara, S. T., Garcia, J. R., Pessoa, C. A., & Wohnrath, K. "The effect of surfactants in the silsesquioxane solution for LbL films assembly," *Journal of Materials Science*, vol. 52, nº 13, pp. 7647-7663., 2017.
- [40] Islam, M. N., & Kato, T., "Effect of temperature on the surface phase behavior and micelle formation," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 282, p. 142–148, 2005.
- [41] de Jesus, C. G., dos Santos, V., Canestraro, C. D., Zucolotto, V., Fujiwara, S. T., Gushikem, Y., & Pessoa, C. A "Silsesquioxane as a new building block material for modified electrodes fabrication and application as neurotransmitters sensors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 11, nº 4, pp. 3499-3508, 2011.
- [42] de Jesus, C. G., Lima, D., dos Santos, V., Wohnrath, K., & Pessoa, C. A "Glucose biosensor based on the highly efficient immobilization of glucose oxidase on layer-by-layer films of silsesquioxane polyelectrolyte," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 186, pp. 44-51, 2013.
- [43] Erdmann, C. A., Inaba, J., Viana, A. G., Pessoa, C. A., Wohnrath, K., & Garcia, J. R. "Electrochemical Immunosensor for Diagnostic of Parasitical Human Diseases.," *ECS Transactions*, vol. 50, nº 12, pp. 393-399, 2013.
- [44] Siqueira, J. R., Gasparotto, L. H., Crespilho, F. N., Carvalho, A. J., Zucolotto, V., & Oliveira, O. N. "Physicochemical Properties and Sensing Ability of Mettalphthalocyanines/Chitosan Nanocomposites.," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 22690-22694, 2006.
- [45] Kitagawa, I. L., Caracterização por espectroscopia vibracional de filmes "Layer-by-Layer" contendo ftalocianina, polímeros condutores e gomas naturais., São Paulo: Dissertação de mestrado, UNESP, 2009., 2009.
- [46] Bertonecello, P., & Peruffo, M. "An Investigation of the Self-Aggregation Properties of SulfonatedCopper(II) Phthalocyanine Thin Films," *Colloids And Surfac.* , vol. 321, pp. 106-112, 2008.

- [47] Arenas, L. T., Langaro, A., Gushikem, Y., Moro, C. C., Benvenutti, E. V., & Costa, T. M. "3-n-Propyl-1-azonia-4-azabicyclo [2.2. 2] octanechloride silsesquioxane: a new water soluble polymer.," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 28, nº 1, pp. 51-56, 2003.
- [48] Santos, A. C., Zucolotto, V., Constantino, C. J., Cunha, H. N., dos Santos, J. R., & Eiras, C., "Electroactive LbL Films of Metallic Phthalocyanines and Poly(o-methoxyaniline) for Sensing.," *Journal of Solid State Eletrochemistry*, vol. 11, pp. 1505-1510, 2007.
- [49] Woojung, C., Naito, M., Fujii, R., Morisue, M., & Fujiki, M. "Preparation of phthlocyanine thin film via layer-by-layer assembly.," *Thin Solid Films*, pp. 625-628, 2009.
- [50] Johal, M. S., Ozer, B. H., Casson, J. L., St. John, A., Robinson, J. M., & Wang, H. L., "Coadsorption of sodium dodecyl sulfate and a polyanion onto poly(ethylenimine) in multilayered thin films," *Langmuir*, vol. 20, pp. 2792-6, 2004.
- [51] Zagal, J. H., Griveau, S., Silva, J. F., Nyokong, T., & Bedioui, F., "Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions.," *Coord.Chem. Reviews*, vol. 254, pp. 2755-2791, 2010.
- [52] Spadavecchia, J., Ciccarella, G., Stomeo, T., Rella, R., Capone, S., & Siciliano, P., "Variation in the Optical Sensing Responses Toward Vapors of Porphirin/Phthalocyanine Hybrid Thin Films.," *Chemycal Materials*, vol. 16, p. 2083, 2004.
- [53] Aroca, R., & Thedchanamoorthy, A. "Vibrational Studies of Molecular Organization of Evaporated Phthalocyanines Thin Solid Films .," *Chemistry of Materials*, vol. 7, p. 69, 1995.
- [54] Kumaran, N., Veneman, P. A., Minch, B. A., Mudalige, A., Pemberton, J. E., O'Brien, D. F., & Armstrong, N. R "Self organized thin films of H-bonded phthalocyanines: characterization of estructure and electrical properties on nanometer leghtescales.," *Chem. Mater.*, vol. 22, p. 2491–2501, 2010.
- [55] Wolfart, F., Hryniewicz, B. M., Góes, M. S., Corrêa, C. M., Torresi, R., Minadeo, M. A., & Vidotti, M. "Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition.," *Journal of Solid State Electrochemistry*, pp. 1-27, 2017.
- [56] Marchesi, L. F., & Pereira, E. C. "The influence of the drying process on electrochemical properties of P3HT/PCBM (1.00/0.25 wt%) electrodes.," *Synthetic Metals*, vol. 194, pp. 82-87, 2014.

- [57] Soares, A. L., Marchesi, L. F., & Vidotti, M “Interfacial characterization and electrocatalytic response of sonoelectrodeposited NiCo (OH) 2 nanocomposites.,” *Electrochimica Acta*, vol. 196, pp. 670-679, 2016.
- [58] Gaffo, L., Constantino, C. J. L., Moreira, W. C., Aroca, R. F., & Oliveira, O. N, “Atomic Force Microscopy and Micro Raman Imaging of Mixed Lagmuir–Blodgett Films of Ytterbium biphtalocinine and stearic Acid.,” *Langmuir*, vol. 18, p. 3561, 2002.
- [59] Intema, R. de C. preparação e caracterização de filmes automontados contendo polieletrólitos inorgânicos e goma natural do cajueiro. Dissertação de mestrado, UEPG, 2011
- [60] Felipe, A. C. Complexos supramoleculares formados por associação do biossurfactante colato de sódio e do surfactante dodecil sulfato de sódio com o polímero neutro poli(óxido de etileno) e o polieletrólito poli(etilenoimina). Tese de Doutorado, UFSC, 2011.

Capítulo III

1. Introdução

1.1 O emprego de compostos de níquel em eletrodos modificados

Hidróxido de níquel foi objeto de vários estudos devido a suas aplicações em baterias secundárias [1]. Em aparelhos portáteis comerciais, a bateria mais utilizada é a de níquel metal-hidreto, onde o hidróxido de níquel é utilizado como o material ativo no eletrodo positivo. Apesar de certas vantagens como uma longa vida de ciclagem, o eletrodo de hidróxido de níquel apresenta certos inconvenientes, em particular, um processo de carga limitado. Efetivamente, os potenciais das reações $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e OH/O_2 estão muito próximos, afetando desta forma, seu desempenho em aplicações comerciais. Esse material também apresenta propriedades eletrocromáticas mudando de coloração para marrom escuro quando oxidado [1].

O hidróxido de níquel apresenta dois polimorfos denominados α e β , e sua diferença estrutural é o empacotamento ordenado ao longo do eixo cristalográfico c para a estrutura β e desordenado para α . Normalmente o material utilizado em baterias comerciais é a fase $\beta(\text{II}) / \beta(\text{III})$. O $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ conhecidamente possui melhores propriedades eletroquímicas se comparada à fase β . O esquema da Figura 30 proposto por Bode et. al [2], mostra que a fase alfa pode envelhecer e formar a fase beta, esse envelhecimento é causado pelos ciclos de carga e descarga. A fase β também é convertida na fase γ durante o processo de sobrecarga, entretanto, devido a diferença da distância interlamelar, este processo é irreversível.

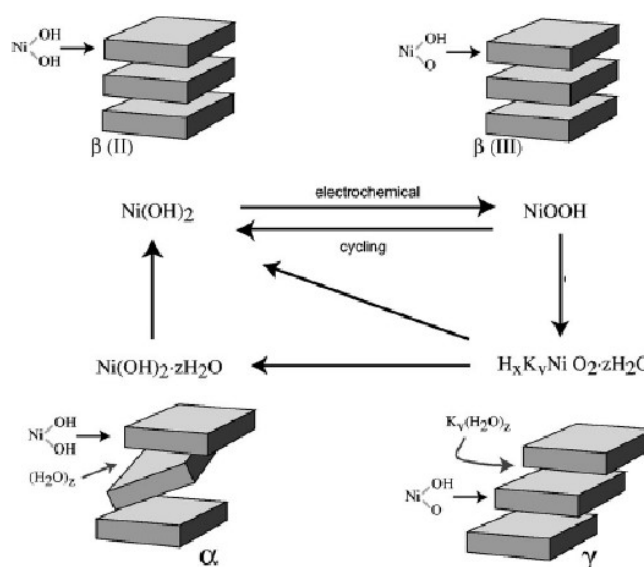


Figura 30: Diagrama de Bode mostrando as diferentes formas estruturais do Ni(OH)_2 .

A fase $\beta(\text{II}) / \beta(\text{III})$ é utilizada na indústria de baterias comerciais de Ni-MH por ter certas vantagens, como estabilidade maior que a fase $\alpha\text{-NiII(OH)}_2/\gamma\text{-NiIII(OOH)}$, também maior vida de ciclagens, porém apresenta alguns problemas como sobrecarga na fase $\beta\text{-Ni(OOH)}$ gerando a fase $\gamma\text{-Ni(OOH)}$, efeito irreversível chamado efeito gama (γ), apresenta capacidade de carga específica teórica de $\beta(\text{II}) / \beta(\text{III})$ de 291 mAh.g^{-1} , capacidade menor que a fase alfa, outro problema são os potenciais redox das reações [$\beta\text{-Ni(OH)}_2/\beta\text{-NiOOH}$] muito próximos da formação de oxigênio (OH^-/O_2), com isso o material eletroativo perde parte de sua carga no processo de eletro-oxidação da hidroxila (OH^-) formando o gás O_2 [3, 4, 5, 6].

Já o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, por ter espaço maior entre as lamelas e desordem em sua estrutura, possui melhores propriedades eletroquímicas e mecânicas em relação a fase β Ni, isso se deve ao fato da estrutura $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ apresentar uma maior exposição dos sítios ativos do hidróxido, proporcionando, além da facilidade da difusão iônica, aumento na condutividade no meio, isso melhora o processo de intercalação/desintercalação que ocorre no processo redox, conduzindo a uma capacidade de carga específica teórica do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\gamma\text{-NiOOH}$ (433 mAh g^{-1}), ser em torno de 67 % superior que a fase β , essa diferença segundo Corrigan et. al. [5], é a quantidade de elétrons envolvido no processo redox, na fase β ser menor que na fase alfa.

Vidotti et al [7] descreveram a síntese de nanopartículas de Ni(OH)_2 pelo método sono químico, depositando em substrato ITO para formar eletrodos modificados pela técnica LbL. Partículas de aproximadamente 5 nm de diâmetro foram obtidas e

caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão. Limitando o tempo de síntese em 5 minutos conseguiu-se garantir a predominância do α -Ni(OH)₂. O nanomaterial particulado mostrou uma maior eficiência eletrocromica ($80 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$), em comparação com o material eletrodepositado. O eletrodo modificado contendo nanopartículas de Ni(OH)₂ também apresentou correntes de pico anódica e catódica maiores do que o eletrodo eletrodepositado. Isso indica que o tamanho nanométrico e o controle da estrutura do níquel são parâmetros relevantes para melhorar propriedades cromogêneas assim como características voltamétricas. [7]

Wang, et al [8] cresceram nanocristais de Ni(OH)₂ em folhas de grafeno e investigaram a possibilidade de aplicação como um pseudocapacitor eletroquímico para armazenamento de energia. Monocristais de Ni(OH)₂ diretamente crescidos nas folhas de grafeno condutoras apresentaram uma capacitância específica maior com excelentes habilidades de ciclagem.

Yan, et al [9] desenvolveram um sensor não enzimático para detecção de peróxido de hidrogênio modificando um eletrodo composto de nanofios de silício com nanopartículas de Ni(OH)₂, como par redox, com função eletrocatalítica, auxiliando na oxidação do H₂O₂. As propriedades analíticas do eletrodo foram determinadas por voltametria cíclica e amperometria. O eletrodo apresentou uma sensibilidade alta de $3,31 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ com um limite de detecção de $3,2 \text{ }\mu\text{M}$. O eletrodo também exibiu boa estabilidade, e seletividade demonstrando que pode ser utilizado na detecção de peróxido de hidrogênio.

Hutton, et al [10] demonstraram a eletrossíntese de nanopartículas de hidróxido de níquel dispersas em diamante policristalino dopado com boro (pBDD). Para esta síntese OH⁻ foi gerado eletroquimicamente na superfície do pBDD na presença de Ni²⁺ para criar condições locais próximos do eletrodo onde solução supersaturada de hidróxido de níquel se forma por curtos períodos de tempo. Isso resultou na deposição de nanopartículas de hidróxido de níquel diretamente na superfície do eletrodo, confirmadas por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). As nanopartículas de hidróxido de níquel têm tamanho homogêneo e foram distribuídas uniformemente pela superfície do substrato. Foi observado que maiores tempos de deposição e maiores correntes aumentam o tamanho das partículas, que formam agregados quando depositadas no substrato. O efeito do tamanho das nanopartículas de níquel na atividade eletrocatalítica foi investigada através da oxidação da glucose em meio alcalino. Para nanopartículas com aproximadamente 25 nm, a oxidação da glucose está perto de ser controlada por difusão.

Entretanto, para partículas menores, próximas de 12 nm, a corrente sugere limitações cinéticas. Este eletrodo apresentou uma sensibilidade de $330 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ e limite de detecção de 400 nM. As propriedades eletrocatalíticas deste eletrodo em relação a metanol e etanol também foram eficientes, mostrando uma densidade de corrente muito altas.

Shafei, A. A. et al. [11] desenvolveram um eletrodo modificado com hidróxido de níquel sobre eletrodo de carbono vítreo. Este eletrodo demonstrou resposta voltamétrica estável quando armazenado em condições secas. Na resposta eletrocatalítica na oxidação do metanol em meio alcalino, o mecanismo da oxidação do metanol muda de controlado difusionalmente em concentrações baixas de metanol para uma reação catalítica em concentrações mais altas.

Desta forma, esta tese descreverá a síntese e caracterização de nanopartículas de níquel encapsuladas no polieletrólito SiPy e no surfactante Ims3-14. Assim como sua imobilização em substrato ITO e caracterização eletroquímica.

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de nanopartículas de hidróxido de níquel, em sua fase α , estabilizadas pelo polímero cloreto de 3-n-propil-piridínio-silsesquioxano (SiPy) e pelo surfactante dipolar iônico 3-(1-alkil-3-imidazolio)propano-sulfonato (ImS3-14). O polieletrólito SiPy já foi utilizado com sucesso como limitante no crescimento de nanopartículas de platina, [12] assim como também mostrou afinidade com ftalocianinas tetrassulfonadas de níquel em filmes construídos pela técnica LbL [13]. O surfactante ImS3-14 foi escolhido por sua interação preferencial com ânions, e também já foi utilizado com sucesso na estabilização de nanopartículas metálicas [14, 15, 16].

1.2 Surfactante 3-(1-tetradecil-3-imidazolio) propanosulfato (ImS3-14)

Embora bem conhecidos, e naturalmente importante, os surfactantes zwitterionicos foram investigados menos do que outras classes de surfactantes. Suas micelas não têm carga líquida, mas ao contrário de outras micelas não iônicas, surfactantes zwitterionicos tem ânions ligantes, tornando-se modestamente aniônicos, com potenciais eletrostáticos não nulos em condições adequadas interagem com cátions [17, 18]. A Figura 31 mostra a estrutura do surfactante Ims3-14.

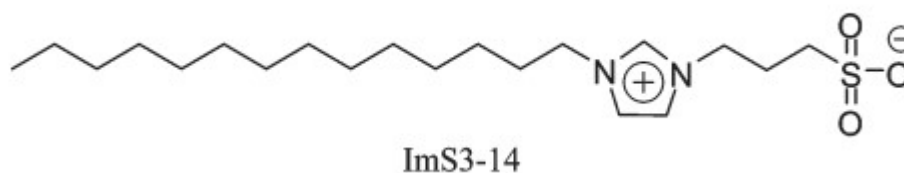


Figura 31: Estrutura idealizada do surfactante Ims3-14.

Ânions com baixas densidades de carga, como PF_6^- e ClO_4^- , se ligam muito mais fortemente com micelas de sulfobetaina do que íons fortemente hidratados como, OH^- e F^- , e embora as forças motrizes para a ligação de íons não são totalmente compreendidas quantitativamente [17, 18].

Os surfactantes iônicos dipolares ImS3-n representam uma classe versátil de compostos iônicos dipolares, que formam micelas normais e inversas. Além disso, eles são capazes de estabilizar nanopartículas na água e meios orgânicos. A solubilidade aquosa é muito baixa em temperatura ambiente mas aumenta com a adição de sais, permitindo determinação do número de agregação e cmc. Como esperado, esses parâmetros dependem do comprimento da cadeia alquil, e os valores cmc seguem a equação de Kleven. Na presença de NaClO_4 , todas as micelas ImS3-n tornam-se anionóides incorporando ClO_4^- em a interface micelar. Uma característica especial destes surfactantes é a capacidade de formar micelas reversas e solubilizar soluções salinas em clorofórmio [17, 18].

Assim sendo o surfactante Ims3-14 se torna uma ótima opção como limitante para o crescimento das nanopartículas de hidróxido de níquel. A incorporação de ânions em suas micelas, a baixa solubilidade faz com que as nanopartículas estabilizadas pelo Ims3-14 possam ser adsorvidas em filmes manométricos através da técnica LbL.

2. Objetivos

2.1. Geral

O presente capítulo, teve como objetivo sintetizar nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ utilizando como agente estabilizante o polímero inorgânico catiônico 3-cloreto-n-propilpiridínio silsesquioxano e o surfactante dipolar iônico iônico 3-(1-alkil-3-imidazolio)propano-sulfonato, e por fim, estudar as propriedades espectroscópicas,

morfológicas e eletroquímicas dos materiais híbridos obtidos na formação de filmes automontados pela Layer-by-Layer.

2.2 Específico

- Sintetizar nanopartículas de Ni(OH)_2 nas cavidades do polímero inorgânico SiPy e do surfactante ImS3-14 a fim de formar materiais híbridos nanoparticulados ($\text{nNi(OH)}_2\text{-ImS3-14}$) e ($\text{nNi(OH)}_2\text{-SiPy}$);
- Caracterizar os raios hidrodinâmicos das partículas de Ni(OH)_2 nos materiais híbridos por medidas de espalhamento dinâmico de luz;
- Obter filmes finos pela técnica LbL com os materiais híbridos alternados com o polímero inorgânico SiPy ou surfactante ImS3-14 como polycations;
- Caracterizar os filmes LbL por técnicas de caracterização espectroscópica (UV-Vis, FTIR, Raman); morfológica (AFM e MEV-FEG) e eletroquímica (voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica);
- Avaliar por medidas de EIE a presença dos surfactantes empregados nas arquiteturas estudadas.

3. Parte Experimental

3.1 Materiais

O polímero SiPy [19] e o surfactante ImS3-14 [14, 20] foram sintetizados de acordo com os procedimentos já descritos na literatura. Os demais reagentes utilizados foram obtidos comercialmente e foram utilizados sem purificação prévia.

3.2 Síntese das nanopartículas de Ni(OH)_2

Para a preparação das nanopartículas de hidróxido de níquel estabilizadas pelo polímero cloreto de 3-n-propil-piridínio-silsesquioxano, uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de níquel foi misturada à solução 2 mg mL^{-1} do polieletrólito SiPy. Em seguida, 10 mL dessa mistura foram retirados e colocados sob agitação magnética e, durante a agitação, $150 \text{ }\mu\text{L}$ de 1 mol L^{-1} hidróxido de amônio foram adicionados lentamente à

solução, formando nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ encapsuladas no polieletrólito SiPy, (designada como $\text{nNi}(\text{OH})\text{-SiPy}$). O mesmo processo se repetiu para o surfactante dipolar iônico ImS3-14, formando a arquitetura ($\text{nNi}(\text{OH})_2\text{-ImS3-14}$) [21]

3.3 Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS – e Potencial Zeta

Os tamanhos dos raios hidrodinâmicos das partículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ estabilizadas pelo surfactante ImS3-14 e pelo polieletrólito SiPy foram determinados por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) usando o equipamento Zetasizer (Nano-ZS, Malvern, UK). A concentração utilizada do polieletrólito e do surfactante foi 2 mg mL^{-1} . As medidas de DLS foram operadas com o comprimento de onda de 633 nm a 25°C com um ângulo de detecção de 90° . Três medidas subsequentes foram determinadas para cada amostra.

3.4 Difractometria de Raios X (DRX)

As análises de difratometria de raios x foram realizadas em um difratometro Rigaku última IV. A largura do passo utilizado foi de 0.5 graus, sendo a região de varredura dos polimorfos de Hidróxido de Níquel de $5\text{-}90^\circ (2\Theta)$. O detector utilizado para a realização das medidas foi o de cintilação. Comprimento de onda na borda do cromo $2.2897 \text{ \AA}$, com monocromadores de cristal de Si com cortes especiais para as faces Si (111) com pico em 16.4163 e FWHM 0.0038 graus e Si (333) com pico em 57.9353 e FWHM 0.0260 graus

3.5 Crescimento dos filmes automontados pela técnica Layer-by-Layer (LbL)

A técnica *LbL* foi utilizada para a preparação dos filmes finos em duas arquiteturas distintas. Para o filme LbL ($\text{nNi}(\text{OH})\text{-SiPy/ImS3-14}$) empregou-se o híbrido $\text{nNi}(\text{OH})\text{-SiPy}$ como policação e o surfactante ImS3-14 como poliânion. Da mesma forma, o híbrido $\text{nNi}(\text{OH})\text{-ImS3-14}$ foi utilizado como poliânion juntamente com o policação SiPy puro, formando a arquitetura denominada ($\text{nNi}(\text{OH})\text{-ImS3-14/SiPy}$). Ambas as arquiteturas foram depositadas em substrato de vidro recoberto com óxido de índio dopado com estanho (ITO), em quartzo e silício. Apesar das micelas zwitteriônicas do ImS3-14 não terem uma carga formal, a presença de ambos grupos positivamente e

negativamente carregados na mesma molécula leva a um grande momento dipolo na cabeça polar desta molécula anfifílica, fazendo com que o comportamento deste surfactante dipolar iônico (também conhecidos como zwitteriônico) se assemelhe a um surfactante iônico. [22]

Inicialmente os substratos de ITO, ou de quartzo ou de silício foram imersos em uma solução de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ (5:1:1) (v/v/v) a 70 °C. Em seguida, foram lavados com água e com álcool isopropílico a quente. Após, as deposições das multicamadas foram realizadas manualmente sobre estes substratos previamente limpos, imergindo primeiramente o substrato durante 4 minutos na solução contendo o polycation (nNi(OH)-SiPy) para a arquitetura (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) ou SiPy para a arquitetura (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy). Em seguida, mergulhou-se o substrato na solução contendo o poliânion, ImS3-14 ou (nNi(OH)-ImS3-14) respectivamente, durante 4 minutos, formando-se uma bicamada. Após a deposição de cada camada, o substrato foi lavado com água destilada por 10 s e seco com fluxo de ar. Este processo foi repetido para ambas as arquiteturas até a obtenção do número de camadas desejadas.

3.6 Caracterização dos filmes LbL

As medidas de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas para caracterizar e monitorar o crescimento dos filmes LbL depositados sobre substratos de quartzo, utilizando-se o espectrofotômetro Varian-Cary 50 Bio em uma faixa de 400-800 nm. As medidas de absorção na região do infravermelho (FTIR) e Raman foram realizadas em substrato de silício contendo as arquiteturas (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)₃₀ e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)₃₀. Os filmes *drop-coating* formado pelo gotejamento dos precursores SiPy, ImS3-14 e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ também foram analisados em substrato de silício. As medidas de FTIR foram realizadas no espectrofotômetro Shimadzu IR-Prestige 21 operando na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e 128 varreduras. As medidas de Raman foram realizadas em um modelo Bruker Senterra com resolução de 0,5 nm, utilizando-se um laser de 632 nm com potência de 2 mW e lente objetiva de 20x.

A morfologia dos filmes automontados foi investigada por espectroscopia de força atômica – AFM. Para aquisição das imagens utilizou-se um microscópio de força atômica modelo SPM 9600 da Shimadzu. As medidas foram realizadas no modo contato em filmes contendo uma bicamada das arquiteturas (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) e (nNi(OH)-ImS3-

14/SiPy). Análises complementares da morfologia das nanopartículas de $n\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram realizadas a partir de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da Tescan, versão MIRA 3-LMH utilizando 15.0 kV. As suspensões de nanopartículas foram depositadas sobre substratos ITO, secas à temperatura ambiente.

3.7 Medidas eletroquímicas

Os voltamogramas cíclicos foram coletados usando um potenciostato μ -Autolab PGSTAT type III. Uma cela convencional de três eletrodos foi utilizada, contendo como eletrodo de trabalho ITO modificado com os filmes LbL as arquiteturas ($n\text{Ni}(\text{OH})$ -SiPy/ImS3-14) e ($n\text{Ni}(\text{OH})$ -ImS3-14/SiPy) ($A = 0,4 \text{ cm}^2$), fio de platina como contra eletrodo ($A = 0,59 \text{ cm}^2$) e um eletrodo de Ag/AgCl (solução aquosa saturada de KCl) como eletrodo de referência. Os estudos foram realizados em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, em uma faixa de potencial de 0,0 V a 1,6 V e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizados na presença de solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH, aplicando uma onda com amplitude 30 mV em potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz.

4. Resultados e Discussão

4.1 Síntese e caracterização das nanopartículas de hidróxido de níquel

Na literatura podem ser encontradas diversas rotas de sínteses de nanopartículas de níquel. Vidotti, M. et al. [7] descreveram a síntese ultrassônica de nanopartículas de hidróxido de níquel, utilizando-se uma sonda de ultrassom mergulhada em uma solução de nitrato de níquel aplicando pulsos de 2 s na presença de excesso de NH_4OH , levando a formação de partículas de 5 nm de diâmetro. A utilização da radiação ultrassônica tem como principal objetivo a dispersão das partículas, impedindo que se formem centros de crescimento Chen, D. H., et al. [23] sintetizaram nanopartículas de níquel pela redução de cloreto de níquel com hidrazina em uma solução aquosa contendo o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Por difratometria de raios X determinaram que

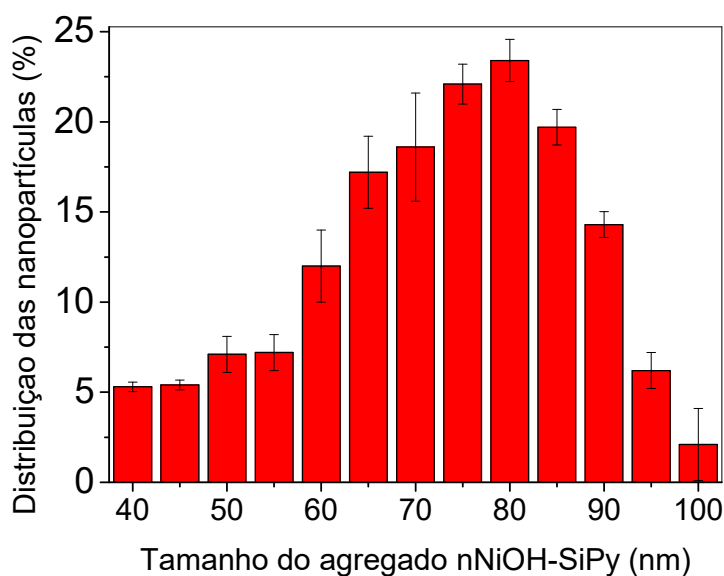
o níquel tinha uma estrutura cristalina fcc e o diâmetro médio das partículas foi de 10 a 36 nm, aumentando com a concentração de níquel. No nosso trabalho, utilizamos o surfactante dipolar iônico ImS3-14 e o polieletrólito catiônico SiPy como agentes estabilizantes em meio de excesso de NH_4OH , para conferir a estabilidade das partículas durante a síntese, assim como a estabilidade das mesmas durante a formação dos filmes LbL.

Inicialmente foram obtidas medidas de potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz para determinar a carga e o tamanho dos agregados contendo nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o surfactante ImS3-14 e o polieletrólito SiPy. A partir das análises de potencial zeta, (Tabela 6) obteve-se que os agregados das nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ contendo a arquitetura (nNi(OH)-ImS3-14) apresentaram um valor de potencial zeta negativo de -17,4 mV e os agregados (nNi(OH)-SiPy) apresentaram potencial zeta positivo (9,10 mV). Esses resultados refletem a estrutura dos polieletrólitos utilizados. Como já reportado na literatura, os agregados formados pelo surfactante dipolar iônico ImS3-14 têm potencial zeta negativo devido à incorporação de ânions na interface micelar [17]. O polieletrólito SiPy, tem carga positiva devido aos grupos piridínios protonados presentes na estrutura. Essa oposição de cargas nos agregados formados é importante para o crescimento de filmes a partir da técnica LbL.

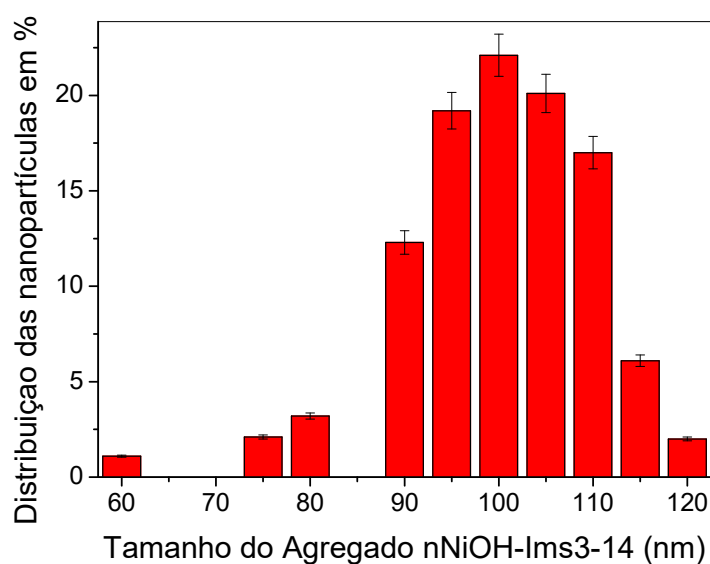
Tabela 8: Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico médio dos agregados (nNi(OH)-SiPy) e (nNi(OH)-ImS3-14).

Agregado	Potencial Zeta (mV)	Diâmetro médio (nm)
(nNi(OH)-SiPy)	9,10 mV	75 ± 10
(nNi(OH)-ImS3-14)	17,4 mV	100 ± 10

As medidas de espalhamento dinâmico de luz das sínteses obtidas foram realizadas para determinar o diâmetro hidrodinâmico médio dos agregados formados em solução (Figura 32). De acordo com a Tabela 8, observa-se que os agregados (nNi(OH)-ImS3-14) apresentaram um diâmetro hidrodinâmico médio maior que os agregados (nNi(OH)-SiPy), e apresentou uma distribuição de tamanho mais estreita, indicando que o surfactante ImS3-14 é um melhor estabilizante para este tipo de nanopartículas.



(A)



(B)

Figura 32: Distribuição do tamanho das partículas para a solução contendo (A) nNi(OH)-SiPy e (B) nNi(OH)-ImS3-14.

As soluções contendo os agregados nos dois estabilizantes, nNi(OH)-ImS3-14 e nNi(OH)-SiPy, se mantiveram estáveis, em forma coloidal, por aproximadamente 8 horas após o fim da agitação. Após este período, precipitados começaram a se formar indicando que o tamanho das partículas não se encontra mais na faixa nanométrica.

O hidróxido de níquel apresenta distintas variedades estruturais, tanto no estado reduzido como no oxidado. Basicamente, pode se apresentar sob dois polimorfos, denominados α e β , cuja diferença estrutural é o empacotamento ordenado ao longo do

eixo cristalográfico c para a estrutura β e desordenado para a estrutura α , sendo que neste último, moléculas de água e ânions ocupam os espaços entre as camadas. Usualmente, a fase β (II) / β (III) representa o material clássico na aplicação em baterias comerciais, entretanto, o α -Ni(OH)₂ conhecidamente possui melhores propriedades eletroquímicas se comparada à fase β . [7]

4.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Na Tabela 9 são apresentados os picos relativos às reflexões em 2θ com os respectivos índices de Miller (hkl), distâncias basais calculadas a partir da equação de Bragg $2d \sin\theta = n\lambda$ [29] e os parâmetros de rede calculados pelas equações abaixo:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (1)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin\theta}$$

O Ni(OH)₂ é separado por moléculas de água em seu interior unidas por ligações de hidrogênio aos grupos hidroxilas das camadas de hidróxido de níquel. Apresenta espécies aniônicas intercaladas, conduzindo a uma estrutura desordenada com espaçamento basal de 7,59 Å (SiPy) e 6,82 Å (Ims3-14). O tamanho do ânion é um dos responsáveis pela diferença interlamelar. De acordo com a literatura [30,35-38], com ânions intercalados como NO₃⁻, CO₃⁻², as distâncias interlamelares chegam a 6,86 Å.

Na Figura 33 e dados da Tabela 7, os valores são compatíveis com a literatura, e com os valores indexados nas cartas (JPCDS 14-0117). A Figura 33 mostra a baixa intensidade dos picos característicos da fase α -Ni(OH)₂, apresentando apenas um pico com maior intensidade referente a reflexão no plano (003) em $2\theta = 14,82^\circ$ e $16,82^\circ$. A fase β -Ni(OH)₂, possui características diferentes nas reflexões em 2θ , com os índices de Miller (hkl) mais estreitos e intensos, mostrando que a fase β é mais cristalina e organizada que a fase α , pelo fato de não haver intercalação excessiva de água na estrutura e nem íons intercalados, isso gera distâncias interlamelares menores, e também os parâmetros de rede a , mas principalmente o c , com valores menores [2,17,18,36,51-55].

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado pela equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (2)$$

onde D é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda do tubo de cromo (2.2897 Å), o parâmetro B é a largura a meia altura do pico da reflexão em $2\theta = 003$ em radianos, K é a constante de Scherrer normalmente igual a 0,9. Empregando-se a equação de Scherrer, o tamanho médio do cristalito na forma para Sipy ($D = 4,3$ nm) e para Ims3-14 ($D = 4,9$ nm) confirmando a formação de nanopartículas α -Ni(OH)₂ [3,15,16].

Tabela 9: Distância basal e parâmetros de rede das fases do Ni(OH)₂ por DRX.

Limitante	Reflexões 2 θ	d (Å)	hkl index	a (Å)	c/3 (Å)
Sipy	14.82	7,02	003	3,68	7,59
	44.47	2,11	006		
	60.42	1,78	101		
	70.47	1,41	110		
Ims3-14	16.86	6,82	003	3,44	6,82
	47.09	1,98	006		
	60.56	1,73	101		
	71.78	1,39	110		

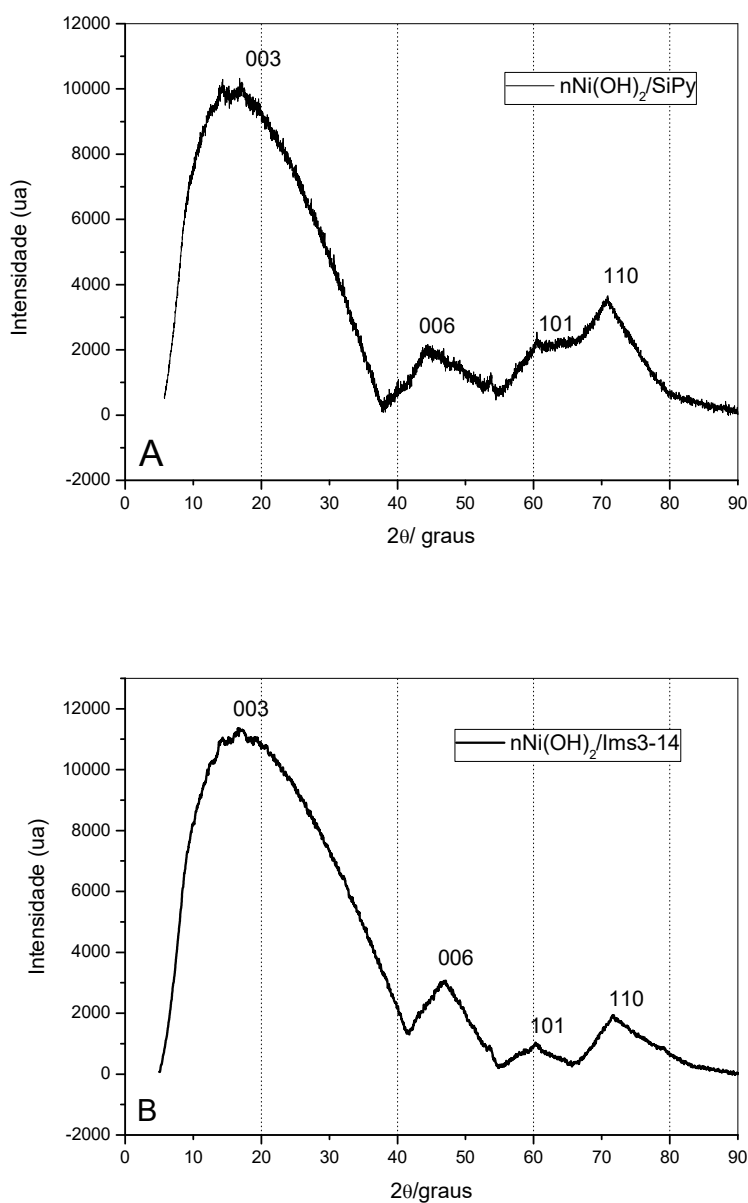


Figura 33: Difratometria de Raios X das arquiteturas (a) $n\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SiPy}$ e (b) $n\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{ImS3-14}$ depositados sobre o substrato ITO.

4.3 Preparação e caracterização espectroscópica dos filmes LbL ($n\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-SiPy/ImS3-14}$) e ($n\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-ImS3-14/SiPy}$)

O primeiro parâmetro a ser estudado foi o tempo ideal de imersão do substrato ITO nas soluções dos polieletrólitos. Para isto, vários substratos foram modificados com uma bicamada, com diferentes tempos de imersão (1 a 10 min). Como observado nos espectros UV-Vis ilustrados na Figura 34, a maior absorbância alcançada foi em 4 min de deposição, sendo este o tempo ideal de imersão para ambas arquiteturas. Este tempo

de imersão foi utilizado para a construção dos demais filmes LbL, sendo este valor semelhante ao encontrado na literatura. [7]

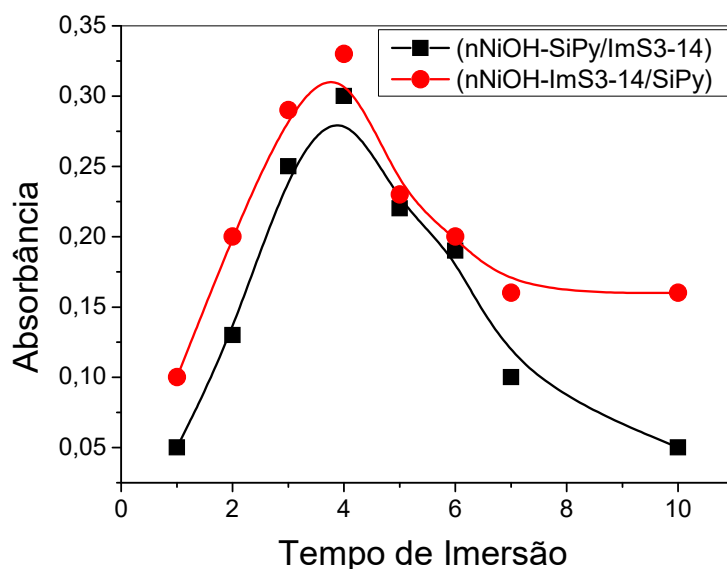


Figura 34: Valores de absorbância em 420 nm referentes aos espectros UV-Vis dos filmes LbL com a arquitetura (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) depositados sobre o substrato ITO.

As Figuras 35.A e 35.B apresentam os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível obtidos para os filmes LbL (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) n e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) n depositados sobre ITO em diferentes números de bicamadas (n). Analisando-se a Figura 32, observa-se que o crescimento dos filmes ocorreu linearmente até a quinta bicamada e, a partir desta, houve diminuição na absorção do filme, indicando que os materiais não estão mais adsorvendo sobre a superfície do substrato após esta bicamada. O aumento do número de bicamadas refletido pelo aumento da absorbância indica que não somente a espessura do filme é controlada como também que há uma conexão entre as nanopartículas [7]. Isto pode ser explicado pela natureza macromolecular dos filmes, já que estes envolvem agregados no limite da faixa nanométrica. Por esse motivo, medidas posteriores foram realizadas com filmes contendo $n = 1, 3$ e 5 bicamadas.

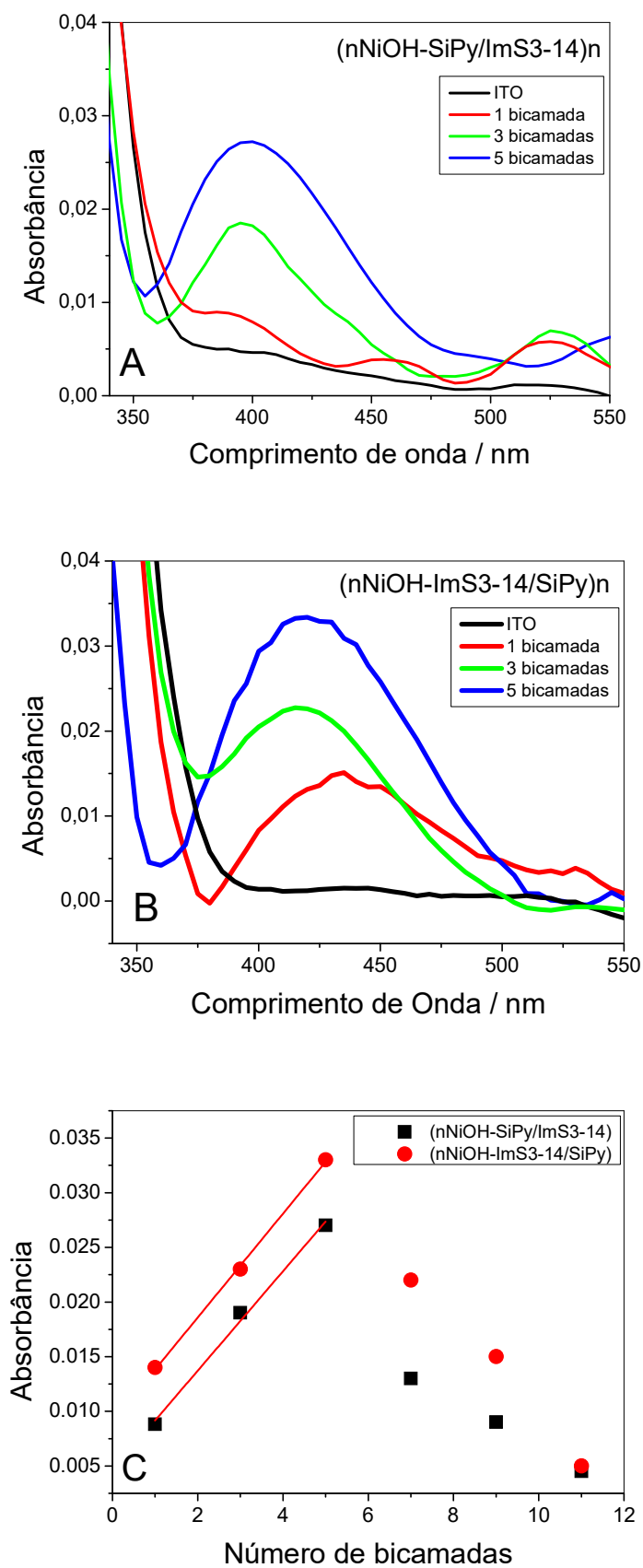


Figura 35: Espectros dos substratos de ITOs modificados com os filmes LbL na arquitetura (A) (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)n e (B) (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)n onde n = 1 a 5 bicamadas; (C) relação entre o número de bicamadas (1 a 11) e absorvância para as arquiteturas (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)n e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)n.

As Figuras 36.A e 36.B ilustram os espectros na região do infravermelho para ambas as arquiteturas estudadas e de seus respectivos precursores depositados pela técnica LbL e *drop-coating*, respectivamente sobre substratos de Si. Um parâmetro importante a ser avaliado na síntese por agitação, é a geração de um sistema desfavorável à transformação da fase α -Ni(OH)₂ para a β -Ni(OH)₂. A principal diferença estrutural entre essas fases é a ordenação das lamelas do hidróxido, que por sua vez leva a uma orientação preferencial das hidroxilas, sendo seu sinal vibracional mais intenso na fase β -Ni(OH)₂. Tempos de síntese muito longos provocam o aparecimento e o aumento da intensidade da banda em 3651 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento da hidroxila no retículo do hidróxido de níquel, tipicamente encontrado na fase β -Ni(OH)₂. [7] Dessa forma como não é interessante a formação da fase beta, o tempo de síntese deve ser limitado a cinco minutos para garantir somente a presença da fase alfa. [7] Nos espectros mostrados na Figura 36A e B essa banda não se faz presente indicando que o Ni(OH)₂ está predominantemente na fase alfa.

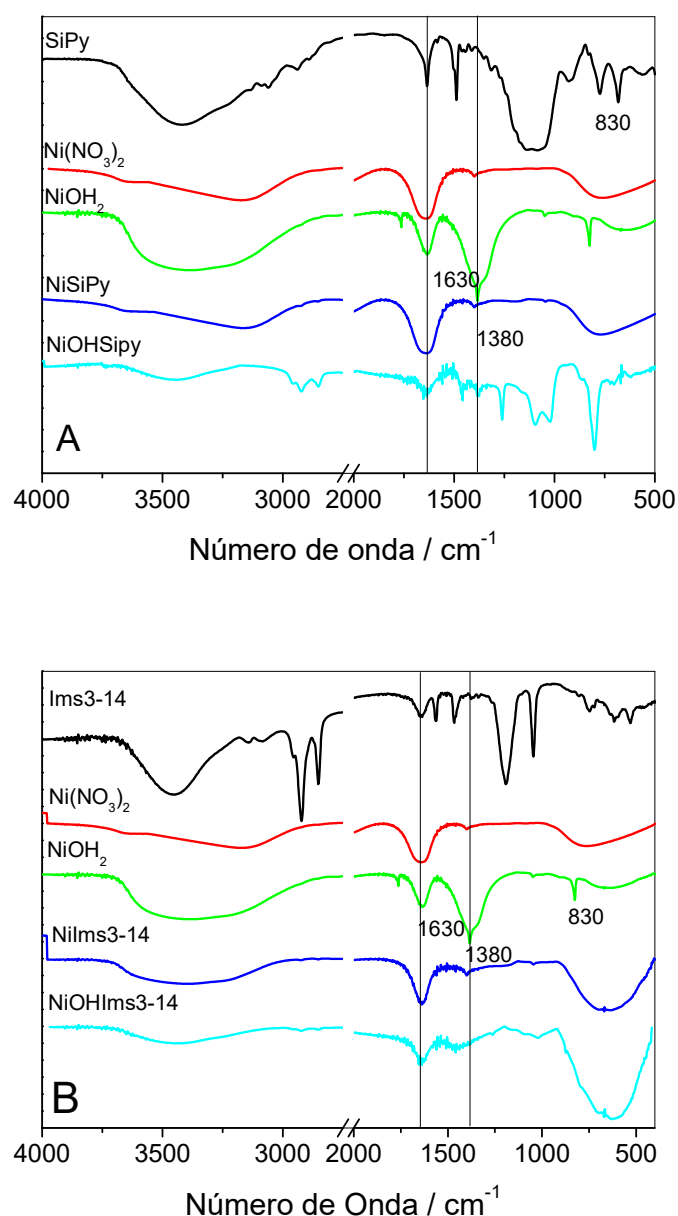


Figura 36: Espectros de FTIR em substrato Si para os filmes drop coating dos precursores e para os filmes LbL nas arquiteturas (A) (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)₃₀ e (B) (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)₃₀.

Como ilustrado no espectro da Figura 36 A, o polieletrólito SiPy apresenta uma banda intensa na região de 1090 cm⁻¹, característica do estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si, duas bandas vibracionais em 1487 e 1632 cm⁻¹ atribuído ao anel piridínio e as bandas em 776 e 680 cm⁻¹ relacionadas ao estiramento simétrico dos grupos Si-O- Si [19, 24].

De modo geral são observadas nos espectros das Figuras A e B contendo níquel bandas alargadas em alta frequência (3580–3400 cm⁻¹) as quais indicam a presença de

grupos hidroxilas e moléculas de água. O alargamento destas bandas é devido ao resultado da sobreposição das duas bandas [25]. A banda em menor frequência, em torno de 3400 cm^{-1} corresponde à água interlamelar e a banda em alta frequência (cerca de 3550 cm^{-1}) é atribuída ao grupo hidroxila [26]. O pico em torno de $1600\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ corresponde à vibração $\delta\text{H}_2\text{O}$ da molécula da água. Em regiões de baixa frequência uma banda entre $630\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ se refere à vibração δOH , cuja banda é similar para compostos lamelares de níquel [26].

No espectro FTIR do precursor $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Figura 36A-B) é constatada uma banda aguda ao redor de 830 cm^{-1} referente ao modo de combinação da rede do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [23]; um pico em 1630 cm^{-1} é atribuído ao estiramento O-H da H_2O livre, e o pico ao redor de 1380 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação O-H do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. [19, 24]. Ainda deste conjunto de espectros nota-se que se apenas o sal de Ni^{2+} é colocado nas cavidades do SiPy o espectro resultante (NiSiPy) apresenta um perfil semelhante ao espectro do sal precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, este fato demonstra que o produto formado difere do híbrido $n\text{Ni}(\text{OH})\text{-SiPy}$.

Os espectros dos filmes que contém o surfactante ImS3-14 (Figura 36B) exibem um pico agudo em 1047 cm^{-1} e um pico alargado em 1170 cm^{-1} os quais são indicativos de grupos SO_3^- e correspondem aos modos vibracionais deste ânion respectivamente. Os picos de absorção em 1060 , 1320 , 1429 , 2858 e 2920 cm^{-1} são atribuídos às vibrações do CH_2 e CH_3 .

Seria esperado nos espectros a banda em torno de $460\text{--}490\text{ cm}^{-1}$ correspondente à vibração do estiramento $\nu(\text{Ni-O})$ [27], porém este não foi observado devido à limitação do equipamento nesta região, portanto, complementarmente às análises por FTIR, investigou-se as interações moleculares entre o $n\text{Ni}(\text{OH})\text{-SiPy}$ e $n\text{Ni}(\text{OH})\text{-ImS3-14}$ por espectroscopia Raman. Os espectros obtidos para os filmes LbL nas arquiteturas $(n\text{Ni}(\text{OH})\text{-SiPy/ImS3-14})$ e $(n\text{Ni}(\text{OH})\text{-ImS3-14/SiPy})$ são ilustrados na Figura 37.

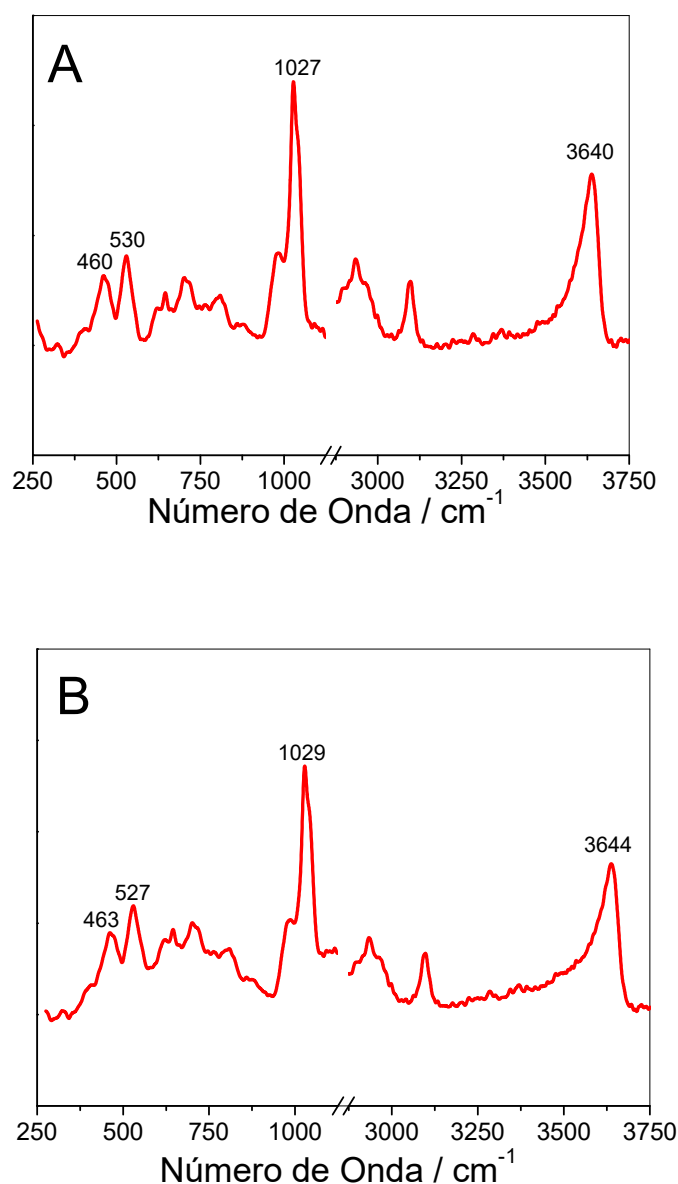


Figura 37: Espectros Raman referente aos filmes LbL (A) (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) e (B) (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) obtidos sobre substratos de silício.

Ao analisar os espectros obtidos observa-se a presença de três bandas principais: a banda ao redor de 460 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações Ni-OH [23]; em torno de 530 cm^{-1} é assinalada como sendo defeitos estruturais existentes na matriz do hidróxido [7] e a banda entre $1027\text{--}1029\text{ cm}^{-1}$ se refere à presença de nitratos, intercalados entre as camadas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. [28] A banda em torno de 3640 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico da hidroxila. [9]

4.4 Caracterização morfológica dos filmes LbL (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)

A microscopia de força atômica foi utilizada para determinar o grau de rugosidade dos filmes LbL (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)_n e (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)_n, cujas imagens estão apresentadas na Figura 38. Foram realizadas imagens de filmes com número de bicamadas de 1 até 5 bicamadas, pois conforme constatado por espectroscopia UV-Vis só há transferência de material até que a 5ª bicamada seja alcançada.

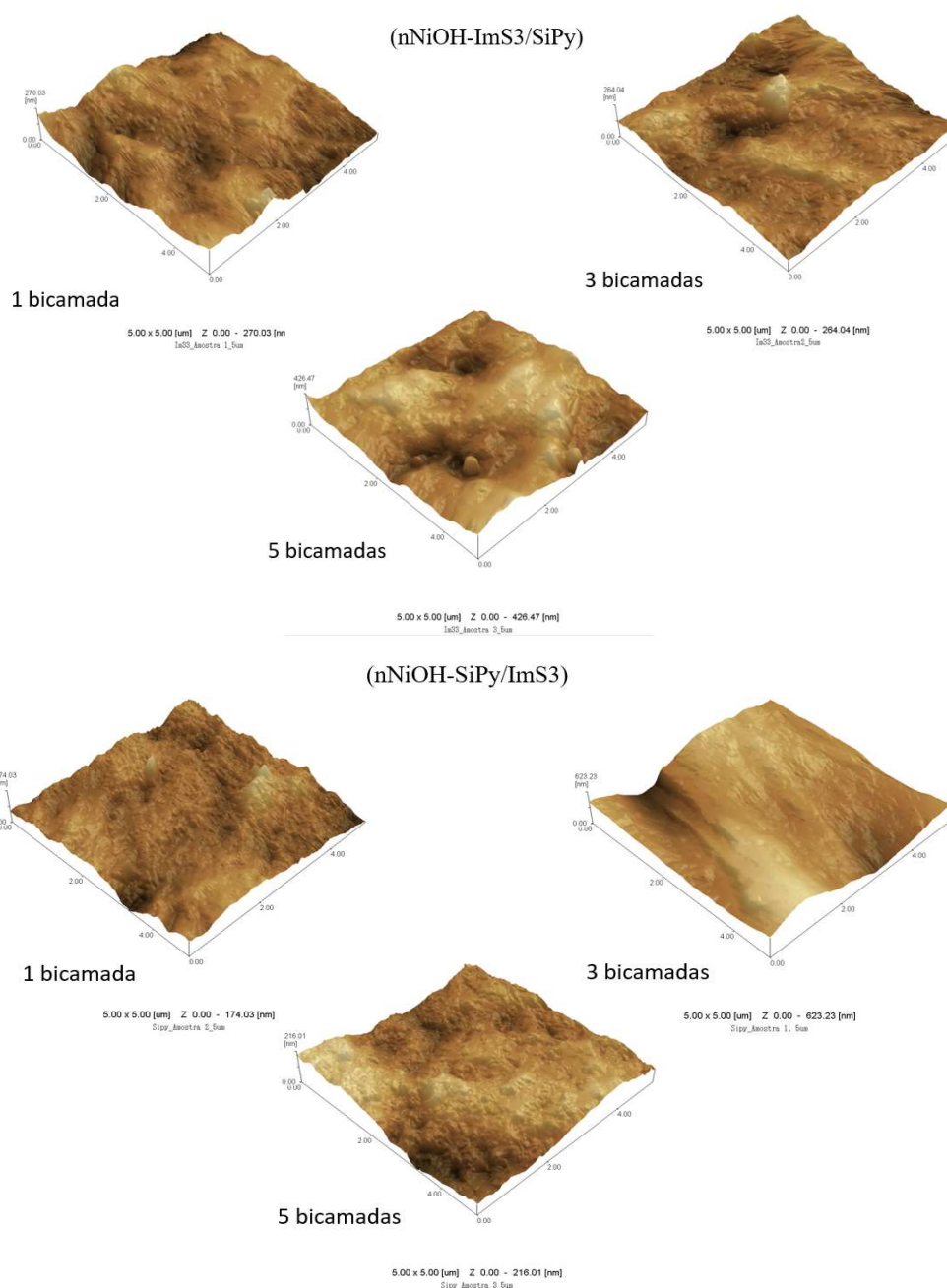


Figura 38: Imagens de AFM para as arquiteturas (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)_n e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)_n, com n = 1, 3 e 5 bicamadas depositadas sobre substrato ITO, em uma área de 25 μm.

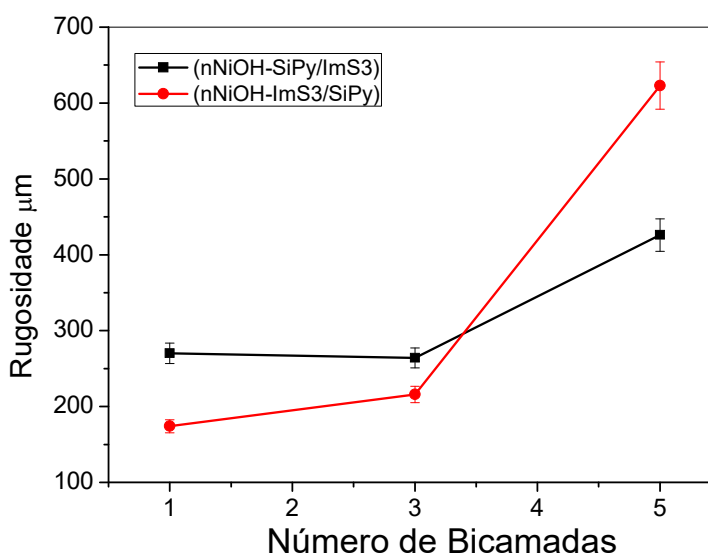


Figura 39: Relação entre a rugosidade e o número de bicamadas (1 a 5) para as arquiteturas (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)*n* e (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)*n* depositadas sobre substrato ITO.

Pode ser observado nas imagens de AFM que ambos os filmes LbL formados sobre o substrato ITO mostram maiores contornos de grãos em relação ao substrato limpo. Isso pode indicar que a superfície do substrato está toda recoberta com os modificadores. A Figura 36 compara a rugosidade média em relação ao número de bicamadas para ambas as arquiteturas. Pode-se observar que com o aumento do número de bicamadas há um aumento na rugosidade do filme, indicando uma adsorção maior de material até a quinta bicamada. Este resultado corrobora com os observados por espectroscopia UV-Vis.

A Figura 40 ilustra as imagens referentes a arquitetura (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)*n* em diferentes partes do mesmo filme (A1-6) e a Figura 41 ilustra imagens referentes a arquitetura (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)*n* em diferentes partes do mesmo filme (B1-6) obtidas por MEV-FEG. Pode-se observar que os filmes com arquitetura (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)*n* apresentam uma característica granular enquanto os filmes com a arquitetura (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)*n* apresentam escamas. É possível notar também que estes filmes apresentam um recobrimento mais completo da superfície do substrato.

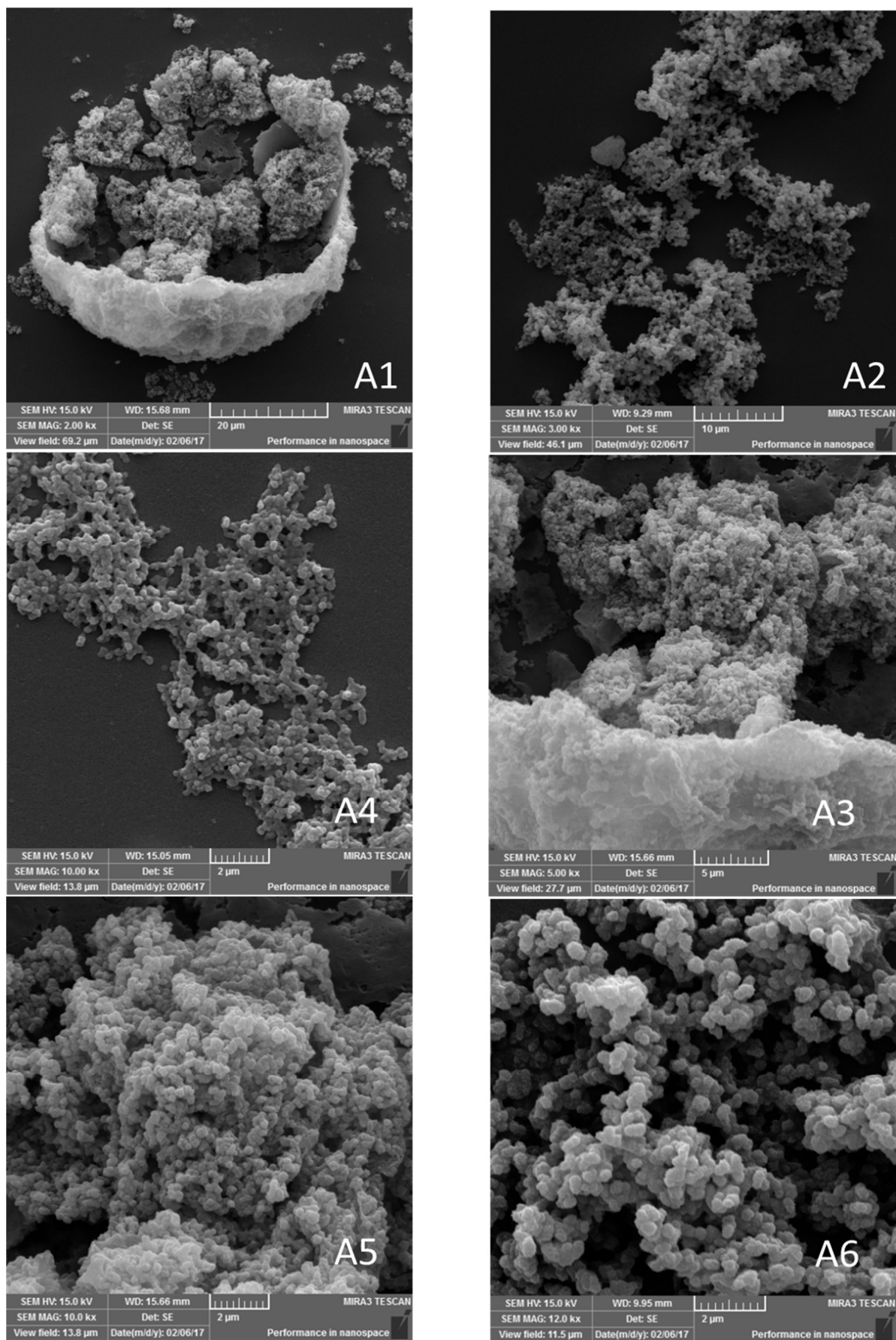


Figura 40: Micrografias MEV-FEG das arquiteturas (A1-6) $(n\text{Ni(OH)-SiPy/ImS3-14})_n$ ($n = 30$ bicamadas) em substrato ITO.

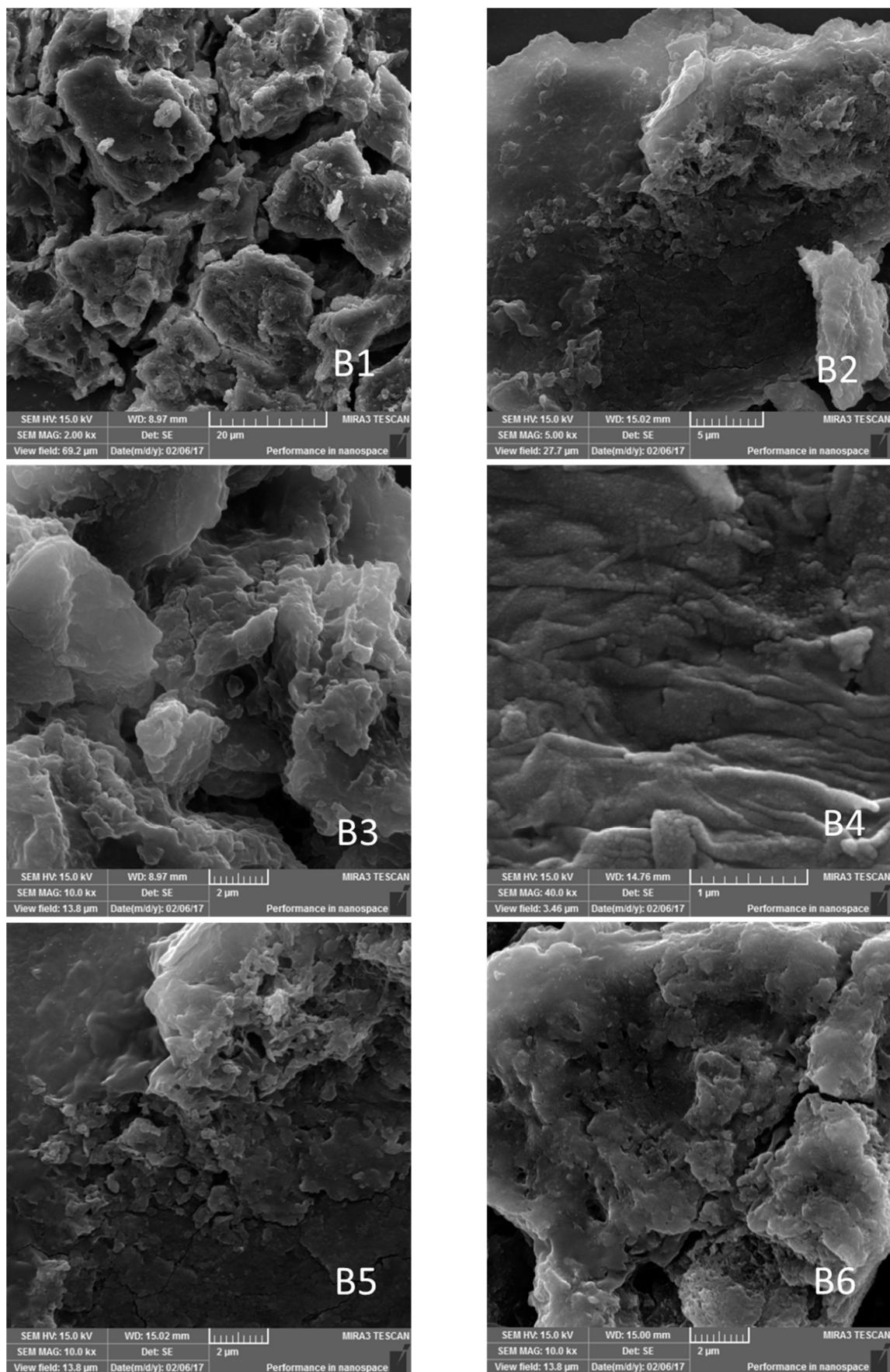


Figura 41: Micrografias MEV-FEG das arquiteturas (B1-6) $(n\text{Ni(OH)-ImS3-14/SiPy})_n$ ($n = 30$ bicamadas) em substrato ITO.

A Tabela 10 apresenta as respectivas porcentagens dos principais elementos presentes nas amostras para ambas as arquiteturas:

Tabela 10: Percentual dos principais elementos presentes nas amostras dos filmes LbL.

Elemento	Proporção dos Elementos (%)	
	(nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)	(nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)
Carbono	24,72	23,46
Nitrogênio	18,27	15,49
Oxigênio	26,63	31,42
Níquel	18,27	11,62
Silício	5,83	4,72
Enxofre	6,28	13,29

Pode-se notar que nos dois filmes automontados o níquel se faz presente, o que confirma a adsorção dos agregados de nanopartículas $n\text{Ni}(\text{OH})_2$ em ambas matrizes estabilizantes. Estes resultados corroboram com os obtidos por espectroscopia FTIR e Raman. Nota-se também que a quantidade de formação dos agregados de $n\text{Ni}(\text{OH})_2$ com o surfactante ImS3-14 está em menor quantidade. A presença de enxofre no filme (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) está relacionada ao surfactante ImS3-14 já que este o apresenta em sua composição. Os demais elementos (C, N e Si) presentes nos filmes LbL deve à composição química do surfactante e polieletrólito.

4.5 Estudo eletroquímico dos filmes LbL (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) e (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)

O comportamento eletroquímico para avaliar os perfis voltamétricos dos filmes foram estudados por voltametria cíclica. A Figura 42 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para ambas as arquiteturas $(n\text{Ni}(\text{OH})\text{-ImS3-14/SiPy})_n$ e $(n\text{Ni}(\text{OH})\text{-SiPy/ImS3-14})_n$, contendo 1, 3 e 5 bicamadas depositadas sobre substratos ITO, utilizando-se como eletrólito suporte a solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ e em uma faixa de potencial de 0,1 a 0,6 V.

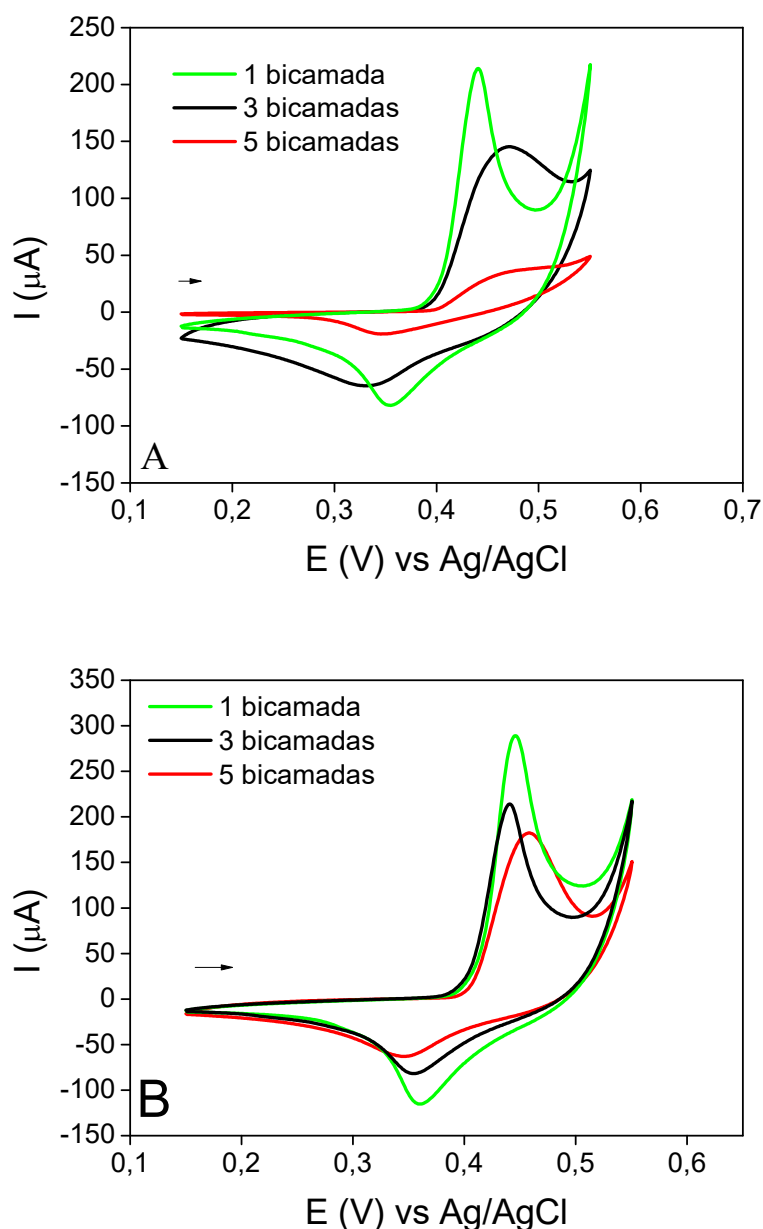
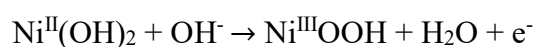


Figura 42: Voltamogramas cíclicos para as arquiteturas (A) (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14)_n e (B) (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy)_n, eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ KOH, obtidos na velocidade de varredura de 50mV/s.

Os voltamogramas de ambas as arquiteturas apresentaram um pico de oxidação em 0,45 V referente à conversão do Ni^{II} para Ni^{III} e um pico de redução em 0,35 V referente ao Ni^{III} para Ni^{II}. [23] A reação global do par redox Ni(OH)₂ / NiOOH pode ser assim descrita:



A diferença de potencial entre os picos de oxidação e redução (ΔE_p) foi de aproximadamente 0,1 V para ambos os filmes caracterizando um processo quase

reversível. Observa-se que com o aumento do número de bicamadas a corrente de pico também diminui. Isto pode ser causado por um aumento da quantidade de material depositado a cada bicamada, fazendo com que o filme se torne mais resistivo. De um modo geral, os filmes LbL contendo 1, 3 ou 5 bicamadas da arquitetura (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) possuem menores correntes de pico em relação ao (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy). Este resultado corrobora com as análises por FEG onde o percentual de Ni presente nas amostras de arquitetura (nNi(OH)-SiPy/ImS3-14) é mais elevado, tornando-o mais resistivo.

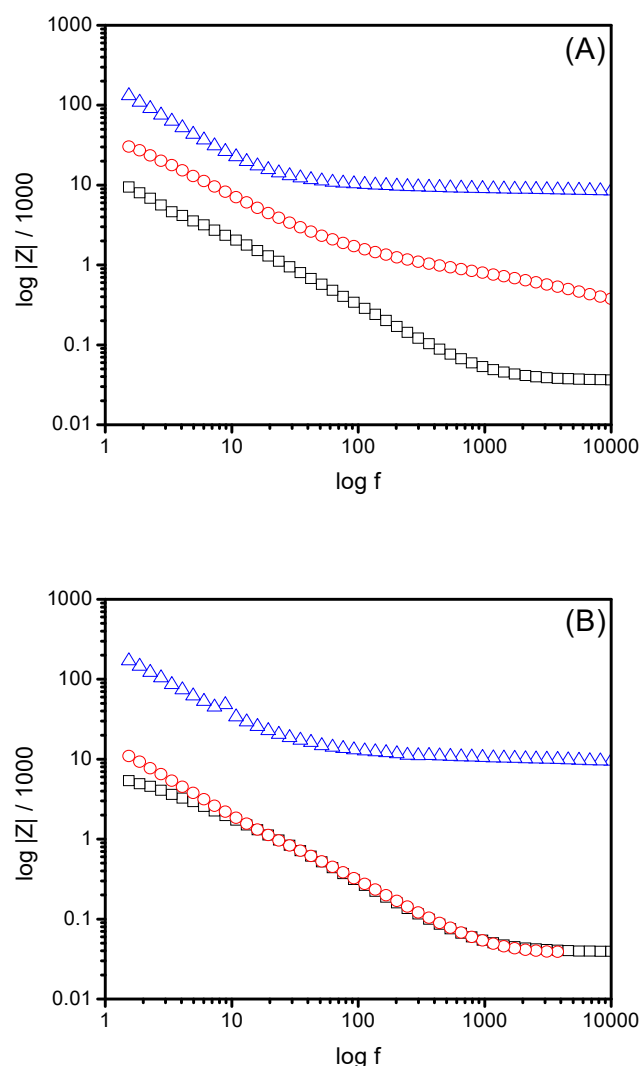


Figura 43: Logaritmo do módulo da impedância ($\log |Z|$) em função do logaritmo da frequência para os eletrodos modificados. (A) nNi(OH)-SiPy e (B) nNi(OH)-ImS3. ($\square$) 1 bicamada, ($\circ$) 3 bicamadas e (Δ) 5 bicamadas.

A Figura 43 mostra o logaritmo do módulo da impedância ($\log |Z|$) em função do logaritmo da frequência para os eletrodos modificados. Para ambos eletrodos, observa-se

um aumento na impedância com o aumento do número de bicamadas, tanto para a resistividade do filme (impedância em altas frequências), quanto para os processos faradaicos que ocorrem em médias/baixas frequências, corroborando desta maneira os dados de voltametria cíclica, onde observou-se uma diminuição da resposta eletroquímica com o aumento do número de bicamadas depositadas.

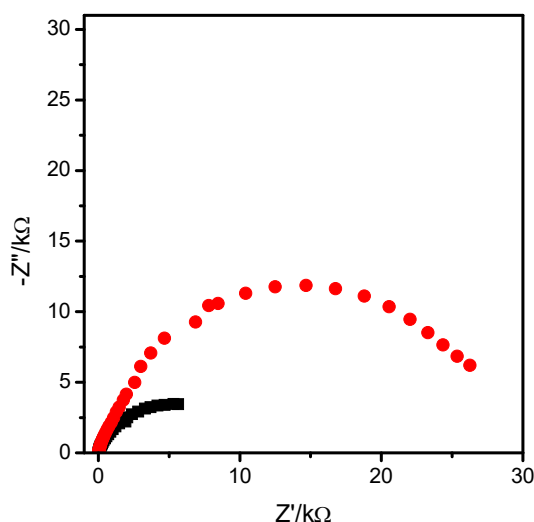


Figura 44: Diagrama de Nyquist para os eletrodos modificados com 1 bicamada. (●) nNi(OH)-SiPy e (■) nNi(OH)-ImS3.

A Figura 44 mostra o diagrama de Nyquist para os eletrodos modificados que apresentaram a melhor resposta eletroquímica, ou seja, os eletrodos modificados com uma bicamada. Observa-se dois processos para ambos eletrodos pelo aparecimento de dois semicírculos (mais evidente para o nNi(OH)-SiPy). Essa característica pode ser devido à presença de duas interfaces onde o processo de transferência de carga pode ocorrer, uma entre a matriz e a solução (interface 1), e a outra entre as nanopartículas de Ni(OH)₂ e a solução (interface 2).

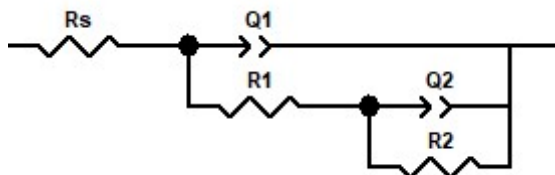


Figura 45: Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE apresentados na Figura 44.

Dessa maneira, com a intenção de melhor interpretar os dados de EIE apresentados na Figura 44, realizou-se o ajuste segundo a metodologia dos circuitos equivalentes. O circuito equivalente utilizado está mostrado na Figura 45 e consiste em uma resistência (R_s), que leva em consideração a resistência em série (resistências da solução, filme, cabos, conectores e etc.), um elemento de fase constante (Q_1) representando o processo capacitivo da interface 1, uma resistência (R_1) representando o processo de transferência de carga na interface 1, um outro elemento de fase constante (Q_2) representando o processo capacitivo da interface 2 e, por fim, uma resistência (R_2) representando o processo de transferência de carga na interface 2. O resultado do ajuste está mostrado na Tabela .

Tabela 11: Valores dos parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de EIE apresentados na Figura 444 usando o circuito equivalente mostrado na Figura 45.

Eletrodo	R_s/Ω	$R_1/k\Omega$	$Q_1/\mu F.s^{n-1}$	n_1	$R_2/k\Omega$	$Q_2/\mu F.s^{n-1}$	n_2
nNi(OH)-SiPy	35,53	4,83	7,35	0.94	22,4	7,03	0,91
nNi(OH)-ImS3	38,17	2,54	8,46	0.93	7,86	29,2	0,66

Os resultados apresentados na Tabela indicam que não há uma mudança significativa na matriz do eletrodo modificado quando as nanopartículas de $Ni(OH)_2$ são depositadas no SiPy ou no ImS3. Tal fato é mostrado por valores similares de R_s , indicando uma condutividade parecida dos filmes. Também é observado um valor ligeiramente menor de R_1 para o eletrodo nNi(OH)-ImS3 do que para o eletrodo nNi(OH)-SiPy o que sugere que o processo de transferência de carga entre a solução e a matriz (sem passar pela nanopartícula de $Ni(OH)_2$) ocorre mais facilmente para o eletrodo nNi(OH)-ImS3. Além disto, valores similares do elemento de fase constante representando a capacitância da interface entre a matriz e a solução (Q_1 e n_1), demonstra uma área interfacial semelhante para ambos eletrodos modificados. O que muda de fato na deposição das nanopartículas de $Ni(OH)_2$ sobre SiPy ou ImS3-14 é a morfologia da própria nanopartícula, como já visto nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os valores de R_2 mostram que o processo de transferência de carga entre as nanopartículas de $Ni(OH)_2$ e a solução é mais facilitado para o eletrodo nNi(OH)-ImS3 conforme os dados de voltametria cíclica, onde observou-se uma maior corrente do pico de oxidação para o eletrodo nNi(OH)-ImS3. Tal facilidade pode estar relacionada com a

maior área superficial e por consequência uma maior disponibilidade de sítios ativos disponíveis, uma vez que o eletrodo nNi(OH)-ImS3 apresentou um valor de capacitância (Q_2) muito maior que o eletrodo nNi(OH)-SiPy, corroborando dessa maneira as medidas de rugosidade. A grande diferença nos valores de n_2 pode ser traduzida em uma grande diferença na morfologia destes dois eletrodos, como também mostrado pelo MEV.

5. Conclusão

Nanopartículas de Ni(OH)₂ foram sintetizadas com sucesso dentro da matriz do esqueleto de silsesquioxano da SiPy e também com o auxílio do surfactante ImS3-14, com tamanhos na faixa de 40 a 120 nm. Os agregados nanoparticulados (nNi(OH)-ImS3) e (nNi(OH)-SiPy) foram adsorvidos sobre a superfícies do substrato ITO, para a formação de eletrodos modificados pela técnica de automontagem LbL. A característica macromolecular dos filmes permitiu um crescimento de até 5 camadas. O processo redox no eletrodo estudado por voltametria cíclica, apresentou um par redox definido para ambas as arquiteturas, sendo que o para o mesmo número de bicamadas o filme (nNi(OH)-ImS3-14/SiPy) apresenta uma menor resistência à transferência de carga, devido a menor quantidade de Ni(OH)₂ transferida para o filme. Este resultado sugere que esta plataforma pode possibilitar melhores resultados quando ambos eletrodos forem estudados na detecção de um analito. Os resultados também indicam que o Ni(OH)₂ está na forma do α -Ni(OH)₂, o que é importante para a estrutura dos filmes. Por medidas de impedância foi constatado que há uma área interfacial semelhante para ambos eletrodos modificados, e o que altera a deposição das nanopartículas de Ni(OH)₂ sobre SiPy ou ImS3 é a morfologia da própria nanopartícula, como observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

6. Referências

- [1] Kamath, P. V., Dixit, M., Indira, L., Shukla, A. K., Kumar, V. G., & Munichandraiah, N. "Stabilized α -Ni (OH) 2 as Electrode Material for Alkaline Secondary Cells.," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, nº 11, pp. 2956-2959, 1994.
- [2] Bode, H., Dehmelt, K., & Witte, J. "Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat.," *Electrochimica Acta*, vol. 8, p. 11, 1966.
- [3] Cabanas-Polo, S., Suslick, K. S., & Sanchez-Herencia, A. J. "Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni (OH) 2 powders," *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 18, nº 4, pp. 901-906, 2011.
- [4] Liu, L., Zhou, Z., & Peng, C. "Sonochemical intercalation synthesis of nano γ -nickel oxyhydroxide: Structure and electrochemical properties.," *Electrochimica Acta*, vol. 54, nº 2, pp. 434-441, 2008.
- [5] Corrigan, D. A., & Bendert, R. M. "Effect of coprecipitated metal ions on the electrochemistry of nickel hydroxide thin films: cyclic voltammetry in 1M KOH," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136, nº 3, pp. 723-728, 1989.
- [6] Barnard, R., Randell, C. F., & Tye, F. L. "Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes I. Measurement of reversible potentials," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 10, nº 1, pp. 109-125, 1980.
- [7] Vidotti, M., van Greco, C., Ponzio, E. A., & de Torresi, S. I. C "Sonochemically synthesized Ni (OH) 2 and Co (OH) 2 nanoparticles and their application in electrochromic electrodes," *Electrochemistry communications*, vol. 8, nº 4, pp. 554-560, 2006.
- [8] Yan, Q., Wang, Z., Zhang, J., Peng, H., Chen, X., Hou, H., & Liu, C. "Interface-Mediated Synthesis of Transition-Metal (Mn, Co, and Ni) Hydroxide Nanoplates.," *Crystal Growth & Design*, vol. 13, nº 5, pp. 1949-1954, 2013.
- [9] Yan, Q., Wang, Z., Zhang, J., Peng, H., Chen, X., Hou, H., & Liu, C. "Nickel hydroxide modified silicon nanowires electrode for hydrogen peroxide sensor applications," *Electrochimica Acta*, vol. 61, pp. 148-153, 2012.
- [10] Hutton, L. A., Vidotti, M., Patel, A. N., Newton, M. E., Unwin, P. R., & Macpherson, J. V. "Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis.," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, nº 5, pp. 1649-1658, 2010.
- [11] El-Shafei, A. A. "Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium.," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 471, nº 2, pp. 89-95, 1999.

- [12] Dos Santos, V., de Jesus, C. G., Dos Santos, M., Canestraro, C. D., Zucolotto, V., Fujiwara, S. T., & Wohnrath, K., "Platinum nanoparticles incorporated in silsesquioxane for use in LbL films for the simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid.," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, nº 9, p. 1081, 2012.
- [13] Santos, C. S., Ferreira, R. T., Calixto, C. M. F., Rufino, J. L., Garcia, J. R., Fujiwara, S. T., & Pessoa, C. A. "The influence of organization of LbL films containing a silsesquioxane polymer on the electrochemical response of dopamine.," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 44, nº 9, pp. 1047-1058., 2014.
- [14] Tondo, D. W., Leopoldino, E. C., Souza, B. S., Micke, G. A., Costa, A. C., Fiedler, H. D., & Nome, F. "Synthesis of a new zwitterionic surfactant containing an imidazolium ring. Evaluating the chameleon-like behavior of zwitterionic micelles.," *Langmuir*, vol. 26, nº 20, pp. 15754-15760, 2010.
- [15] Fernandes, S. C., de Souza, F. D., de Souza, B. S., Nome, F., & Vieira, I. C. "Gold nanoparticles dispersed in zwitterionic surfactant for peroxidase immobilization in biosensor construction.," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 173, pp. 483-490, 2012.
- [16] Moreira Ferreira, L., Dutra de Souza, F., Nome Aguilera, F. J., & Cruz Vieira, I. "Electrochemical sensor based on rhodium nanoparticles stabilized in zwitterionic surfactant for p-coumaric acid analysis.," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 95, nº 2, pp. 113-119, 2016.
- [17] Souza, F. D., Souza, B. S., Tondo, D. W., Leopoldino, E. C., Fiedler, H. D., & Nome, F. "Imidazolium-based zwitterionic surfactants: characterization of normal and reverse micelles and stabilization of nanoparticles.," *Langmuir*, vol. 31, nº 12, pp. 3587-3595, 2015.
- [18] Tondo, D. W., Leopoldino, E. C., Souza, B. S., Micke, G. A., Costa, A. C., Fiedler, H. D., ... & Nome, F. "Synthesis of a new zwitterionic surfactant containing an imidazolium ring. Evaluating the chameleon-like behavior of zwitterionic micelles.," *Langmuir*, vol. 26, nº 20, pp. 15754-15760, 2010.
- [19] Arenas, L. T., Langaro, A., Gushikem, Y., Moro, C. C., Benvenutti, E. V., & Costa, T. M. "3-n-Propyl-1-azonia-4-azabicyclo [2.2. 2] octanechloride silsesquioxane: a new water soluble polymer.," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 28, nº 1, pp. 51-56, 2003.
- [20] Souza, F. D., Souza, B. S., Tondo, D. W., Leopoldino, E. C., Fiedler, H. D., & Nome, F. "Imidazolium-based zwitterionic surfactants: characterization of normal and reverse micelles and stabilization of nanoparticles.," *Langmuir*, vol. 31, nº 12, pp. 3587-3595, 2015.
- [21] Martin, M. D. G. M. B., Vidotti, M., & Nunes, F. S., "Synthesis, characterization and electrocatalysis of mono-and di-nickel tetraiminodiphenolate macrocyclic complexes as active site models of [NiFe]-hydrogenases.," *international journal of hydrogen energy*, vol. 37, nº 19, pp. 14094-14102., 2012.

- [22] Drinkel, E., Souza, F. D., Fiedler, H. D., & Nome, F. "The chameleon effect in zwitterionic micelles: Binding of anions and cations and use as nanoparticle stabilizing agents.," *Current opinion in colloid & interface science*, vol. 18, nº 1, pp. 26-34, 2013.
- [23] Vidotti, M., Torresi, R., & Torresi, S. I. "Nickel hydroxide modified electrodes: a review study concerning its structural and electrochemical properties aiming the application in electrocatalysis, electrochromism and secondary batteries," *Química Nova*, vol. 33, nº 10, pp. 2176-2186, 2010.
- [24] de Jesus, C. G., Lima, D., dos Santos, V., Wohnrath, K., & Pessôa, C. A. "Glucose biosensor based on the highly efficient immobilization of glucose oxidase on layer-by-layer films of silsesquioxane polyelectrolyte," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 186, pp. 44-51, 2013.
- [25] Poul, L., Jouini, N., & Fiévet, F. Layered hydroxide metal acetates (metal= zinc, cobalt, and nickel): elaboration via hydrolysis in polyol medium and comparative study.,," *Chemistry of Materials*, vol. 12, nº 10, pp. 3123-3132, 2000.
- [26] Taibi, M., Ammar, S., Jouini, N., Fiévet, F., Molinié, P., & Drillon, M. "Layered nickel hydroxide salts: synthesis, characterization and magnetic behaviour in relation to the basal spacing," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, nº 11, pp. 3238-3244, 2002.
- [27] Faure, C., Borthomieu, Y., Delmas, C., & Fouassier, M. "Infrared characterization of turbostratic α - and well crystallized α^* -cobalt nickel hydroxides.,," *Journal of power sources*, vol. 36, nº 2, pp. 113-125, 1991.
- [28] Kostecki, R., & McLarnon, F. "Electrochemical and in situ raman spectroscopic characterization of nickel hydroxide electrodes I. pure nickel hydroxide.,," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, nº 2, pp. 485-493, 1997. [29] Danczuk, M. Polímeros de
- [29] Danczuk, M. Ni(OH)_2 e Materiais Mistos Eletroativos Baseados em Argilas Esmeclitas: Caracterização Estrutural e Comportamento Eletroquímico. Tese de doutorado, Unicentro, 2014.

Capítulo IV

1. Conclusão final e perspectivas futuras.

Neste trabalho constatamos a influência que um surfactante exerce sobre a deposição e estabilidade de filmes com o polieletrólito SiPy obtidos pela técnica LbL alternado com o polianion NiTsPc. As diferenças entre o SDS e Triton X foram evidentes, a carga do SDS faz com que as micelas mistas formadas com SiPy sejam maiores e, portanto, este polieletrólito é transferido em maior quantidade do que quando está na presença de Triton X. Isso influencia diversos aspectos dos filmes, como a deposição, onde os filmes contendo SDS e Triton X tem adsorção maior de NiTsPc a superfície do substrato ITO se comparados ao filme contendo apenas NiTsPc e SiPy. O efeito do surfactante também refletiu nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, a partir das quais constatou-se que mesmo com uma maior quantidade de material adsorvida a superfície os eletrodos contendo SDS apresentaram menor resistência à transferência de carga. Assim sendo as arquiteturas (S-SiPy/NiTsPc)_n e (T-SiPy/NiTsPc)_n foram utilizadas como sensores eletroquímicos na detecção de dopamina, atingindo limites de detecção e quantificação semelhantes aos encontrados na literatura.

Uma vez obtido com sucesso os filmes com SiPy e NiTsPc, obteve-se filmes LbL com nanopartículas de hidróxido de níquel. Medidas de Raios X confirmaram que hidróxido de níquel se apresenta na fase alfa, sendo estabilizado pelo surfactante Ims3-14 e pelo surfactante SiPy. Observou-se que apesar do sucesso em adsorver os filmes sobre o substrato ITO, foram obtidos os filmes (nNi(OH)-ImS3-14) e (nNi(OH)-SiPy) com até 5 bicamadas, provavelmente devido ao grande valor da relação massa/carga, característicos destes filmes. Medidas de FTIR também confirmaram a presença do hidróxido de níquel em sua fase alfa, devido à ausência de bandas características da fase beta. Assim como as medidas eletroquímicas realizadas que apresentaram um perfil eletroquímico na voltametria cíclica semelhante ao encontrado na literatura.

Desta forma as seguintes perspectivas futuras são relacionadas:

- Medidas de XPS para confirmar a presença de grupos funcionais dos polieletrólitos e do surfactante nos filmes.
- Determinação de AA e DA simultânea utilizando técnicas como Onda quadrada e pulso diferencial, repetir resultados obtidos com voltametria cíclica

- Estudar a interação entre um surfactante carregado negativamente e positivamente com SiPy e sua influência na construção do EQM.
- Estudar o crescimento e as propriedades físico-químicas do filmes LbL modificado ftalocianina tetrasulfonada de níquel e o polímero silsesquioxano com o surfactante catiônico brometo trimetilamonio;
- Estudar as características antimicrobianas dos filmes diferentes filmes LbL construídos em um substrato ITO.
- Aplicar os eletrodos contendo as nanopartículas de hidróxido de níquel na determinação de um analito.
- publicação do artigo relacionado a síntese das nanopartículas de níquel, deposição através da técnica LbL em substrato ITO e aplicação como sensor.