

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

ROLF DE CAMPOS INTEMA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS
CONTENDO POLIELETRÓLITOS INORGÂNICOS E GOMA NATURAL DO
CAJUEIRO.**

PONTA GROSSA

2011

ROLF DE CAMPOS INTEMA

Preparação e caracterização de filmes automontados contendo polieletrólitos inorgânicos e goma natural do cajueiro.

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada como requisito à obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientador(a): Profa Dra Christiana A. Pessoa

Co-orientador(a): Profa Dra Karen Wohnrath

PONTA GROSSA

2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

I61p Intema, Rolf de Campos
Preparação e caracterização de filmes automontados contendo polieletrólitos inorgânicos e goma natural do cajueiro / Rolf de Campos Intema. Ponta Grossa, 2011.
128f.
Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa .
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Christiana A. Pessoa
Co- orientadora : Prof^a. Dr^a. Karen Wohnrath

1. Ftalocianina tetrasulfonada de níquel 2. Filmes Layer-by-layer.
3.Eletrodos quimicamente modificados. 4. Sensores. 5. Goma do cajueiro. I. Pessoa, Christiana A. II. Wohnrath, Karen. III.T.

CDD: 660.299

TERMO DE APROVAÇÃO

ROLF DE CAMPOS INTEMA

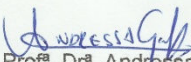
**"PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
AUTOMONTADOS CONTENDO POLIELETRÓLITOS
INORGÂNICOS E GOMA NATURAL DO CAJUEIRO."**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientadora:


Prof^a. Dr^a. Christiana Andrade Pessoa
UEPG/PR


Prof^a. Dr^a. Carla Eiras
UFPI/PI


Prof^a. Dr^a. Andressa Galli
PNPD/CAPES/UEPG/PR

Ponta Grossa, 04 de março de 2011.

DEDICATÓRIA

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”.

“Albert Einstein”

A minha querida Mãe Ivone.

AGRADECIMENTOS

Às pessoas que são importantes e contribuíram para realização deste trabalho, quero expressar meus agradecimentos

- Primeiramente agradeço a Deus por todas as oportunidades que surgiram em minha vida;
- A Prof. Dra. Christana A. Pessoa pela orientação e ensinamentos durante a realização do Mestrado.
- A Prof. Dr. Karen Wohnrath pela co-orientação e pela contribuição com seus conhecimentos e sugestões
- Ao Prof. Dr. Jarem R. Garcia pela amizade por me auxiliar no laboratório e pela paciência.
- A minha mãe Ivone e irmã Jose pela compreensão apoio e incentivo na realização deste trabalho, especialmente a minha mãe por acreditar em mim, sempre me dando força.
- A minha namorada Valkiria de Oliveira pela paciência e incentivo que me ajudaram muito e foram indispensáveis durante todo o Mestrado.
- Ao Prof. Dr Sérgio Toshio Fujiwara (DQ-UNICENTRO), pelo fornecimento do polímero SiPy^+Cl^- .
- A Prof. Dr. Carla Eiras (DQ-UFPI), pelo fornecimento da Goma do Cajueiro e sugestões.
- Ao Vagner dos Santos e a Cris Zuconelli pela amizade e apoio, troca de conhecimentos durante o Mestrado.

Sumário

<i>DEDICATÓRIA</i>	4
AGRADECIMENTOS.....	4
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS.....	13
LISTA DE EQUAÇÕES.....	15
1.1 APRESENTAÇÃO.....	18
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
1.2.1 FILMES LbL A BASE DE POLISSACARÍDEOS NATURAIS.....	23
1.2.2 FILMES LbL DE FTALOCIANINAS METALADAS	31
1.2.3 POLIELETRÓLITOS	37
1.2.4 CLORETO DE 3-N-PROPIL-1-AZONIA-4-AZABICICLO[2.2.2] OCTANO SILSESQUIOXANO (SiDb ⁺ Cl ⁻)	37
1.2.5 CLORETO DE 3-N-PROPILPIRIDÍNIO SILSESQUIOXANO (SiPy ⁺ Cl ⁻)	39
1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS	41
1.3.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	41
1.10 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	46
1.11 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	48
1.12 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	51
2. OBJETIVOS	55
3. PARTE EXPERIMENTAL	57
3.1. MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS.....	57
3.2. OBTENÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS.....	57
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS.....	60
3.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	60
3.4. CINÉTICA DE CRESCIMENTO DOS FILMES ATRAVÉS DE UV-VIS	61
3.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	61
3.6. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	61
3.7. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
4.1. CINÉTICA DE CRESCIMENTO DOS FILMES AUTOMONTADOS	62
4.2. MONITORAMENTO DO CRESCIMENTO DOS FILMES.....	65

4.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	77
4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	84
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	91
4.7 ESTUDOS DE ESTABILIDADE DOS FILMES COM SiPy^+Cl^- E SiDb^+Cl^-	102
4.9 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAR A VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DOS FILMES COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS.....	108
5. CONCLUSÕES.....	118
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	121

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** 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 [4]. 22
- Figura 2:** Representação de um fragmento estrutural da goma do Cajueiro. R representa D - manose, L-ramnose, L-arabinose ou cadeias de arabinose com ligações 1,2 R` representa D- glicose (glu) ou ácido D-glucurônico (glu. a), e gal representa galactose. [24]..... 25
- Figura 3:** Espectros de absorção na região do UV-VIS dos filmes contendo 10 bicamadas. Figura inserida: incremento linear na absorbância em função do número de bicamadas [14]. 28
- Figura 4:** Voltamogramas cíclicos para (A) apenas ITO, ITO/(PAH/NiTsPc) 5 bicamadas, e ITO/(NiTsPc/PAH) 5 bicamadas; (B) ITO/(PAH/chichá/PAH/NiTsPc) 5 tetracamadas; e (C) ITO/(PAH/NiTsPc/PAH/chichá) 5 tetracamadas. Solução eletrolítica: 0,05 mol L⁻¹ H₂SO₄; velocidade de varredura 50 mV s⁻¹. [14] 29
- Figura 5:** Representação estrutural de uma (A) ftalocianina, (B) ftalocianina com um íon metálico central e (C) uma ftalocianina tetra substituída por íons SO₃. 32
- Figura 6:** Esquema do processo catalítico promovido com eletrodos baseados em ftalocianinas [3]. 34
- Figura 7:** (A) Voltamogramas Cíclicos para 20 bicamadas de filmes LbL de PANI/FeTsPc em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl na presença de DA em concentrações na faixa de 0.25 a 8 mmol L⁻¹. Figura 7A inserida: Dependência da corrente de pico em função da concentração de DA. (B) voltamogramas cíclicos de 20 bicamadas LbL de PANI/FeTsPc na ausência (-) e presença de DA 8 mmol L⁻¹ (---) e AA (. . .). A linha sólida mostra a resposta eletroquímica na presença de 6 mmol L⁻¹ de DA e 6,4 mmol L⁻¹ de AA na solução eletrolítica. Velocidade de varredura: 25 mV s⁻¹ [33]. 35
- Figura 8:** Representação esquemática do polieletrólito SiDb⁺Cl⁻ 37
- Figura 9:** Representação esquemática de CoTsPc adsorvida sobre Al₂O₃/SiDb⁺Cl⁻ [37]. 39
- Figura 10:** Representação idealizada mostrando os grupos de cloreto de 3-n-propilpiridínio ligados a um esqueleto de silsesquioxano. [39] Patente: BR9803053-A. 40
- Figura 11:** Espectros de absorção na região do UV-Vis das soluções utilizadas na fabricação dos filmes. Figura inserida: Absorção de um filme contendo 20 bicamadas de POMA/NiTsPc [25]. 43
- Figura 12:** Relação entre a absorbância em função do número de bicamadas para filmes LbL com POMA e PAH/NiTsPc [25]. 44
- Figura 13:** Espectros de absorção na região do UV-VIS para filmes automontados de Ch/NiTsPc em pH 4, com diferentes números de bicamadas [11]. 45

Figura 14: Espectros de absorção na região do UV-VIS da FeTsPc em solução aquosa e em filme LbL. Figura inserida: Gráfico da absorbância em 615 e 676 nm em função do número de bicamadas para um filme de PAH/FeTsPc [32]. 46

Figura 15: Espectros de FTIR para quitosana pura, pastilha de KBr de FeTsPc e de filmes automontados de QFeTsPc em pH 4 e 7 com 25 bicamadas medidos nos modos de transmissão e reflexão. [11] 48

Figura 16: Diagrama ilustrativo de um equipamento de AFM [48]. 48

Figura 17: Curva de força pela distância de separação entre a ponta de prova e a superfície. [46] 50

Figura 18: Imagens de AFM de Filmes com 5 e 10 bicamadas do filme (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)[20]. .. 50

Figura 19: sinal de excitação potencial-tempo em um experimento de voltametria cíclica [51]. 51

Figura 20: Voltamograma cíclico típico para um processo redox reversível [51]. 52

Figura 21: Voltamogramas cíclicos para (a) PAH/NiTsPc e (b) PAH/FeTsPc para diferentes números de bicamadas. Eletrólito: HCl 0,1 mol L⁻¹, velocidade de varredura 50 mV s⁻¹ [52]. 54

Figura 22: Representação esquemática do processo de construção de filmes através da técnica *Layer-by-Layer* [3]. 58

Figura 23: Representação esquemática do processo de construção de filmes com arquitetura em tetracamadas através da técnica *Layer-by-Layer*. 60

Figura 24: Variação da absorbância máxima em função do tempo de imersão do substrato na solução de NiTsPc em pH=3 (A) polycation SiDb⁺Cl⁻ (B) polycation SiPy⁺Cl⁻. 64

Figura 25: Espectro de absorção na Região do UV-Vis da solução do polieletrólito NiTsPc em H₂O Milli-Q, em uma concentração 1.10⁻⁶ mol L⁻¹. 67

Figura 26: Espectros de absorção no UV-VIS para filmes automontados de (A) (SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc), com diferentes bicamadas (B) (SiDb⁺Cl⁻/Goma/SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc), com diferentes bicamadas. Figura inserida: Relação entre a absorbância em função do número de bicamadas. 71

Figura 27: Espectros de UV-Vis para filmes automontados de arquitetura (A) (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc), e (B) (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc), com diferentes bicamadas. 72

Figura 28: Relação entre a absorbância das bandas nos espectros de UV-VIS da NiTsPc em função do número de bicamadas em (A) aproximadamente 625 nm (banda dimérica) e (B) aproximadamente 670 nm (banda monomérica) dos filmes com diferentes arquiteturas em função do número de bi/tetracamadas. 75

Figura 29: Espectro de FTIR do polycation SiPy⁺Cl⁻ em pastilha de KBr (modo transmissão) com 128 varreduras, resolução espectral de 4 cm⁻¹ em atmosfera ambiente. 78

Figura 30: Espectro de FTIR do poliânion NiTsPc em pastilha de KBr (modo transmissão) com 128 varreduras, resolução espectral de 4 cm^{-1} em atmosfera ambiente.	78
Figura 31: Espectro de FTIR da goma do cajueiro em pastilha de KBr 128 varreduras, resolução espectral de 4 cm^{-1} em atmosfera ambiente.	80
Figura 32: Espectros de FTIR dos filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{20}$ (A), $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{30}$ (B) e NiTsPc em pastilha de KBr (C).	80
Figura 33: Espectros de FTIR do polieletrólito SiDb^+Cl^- em pastilha de KBr (modo transmissão) com 128 varreduras, resolução espectral de 4 cm^{-1} em atmosfera ambiente.	82
Figura 34: Espectros de FTIR dos filmes com arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{20}$ (A), $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{30}$ (B) e NiTsPc em pastilha de KBr.	83
Figura 35: Imagens de AFM para o substrato FTO em uma área de $25\text{ }\mu\text{m}$	84
Figura 36: Imagens de AFM para os filmes com arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, em uma área de $25\text{ }\mu\text{m}$	85
Figura 37: Imagens de AFM para os filmes com arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, em uma área de $25\text{ }\mu\text{m}$	86
Figura 38: Imagens de AFM para os filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, em uma área de $25\text{ }\mu\text{m}$, com diferentes bicamadas.	87
Figura 39: Imagens de AFM para os filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, em uma área de $25\text{ }\mu\text{m}$	88
Figura 40: (A) Variação da rugosidade dos filmes $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ (-▲-) e $\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ (-●-) com diferentes números de camadas. (B) Variação da rugosidade dos filmes $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ (-▲-) e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ (-●-) com diferentes números de camadas.	90
Figura 41: Voltamograma cíclico para o substrato FTO, em $\text{HCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ em uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	92
Figura 42: Voltamograma cíclico para um filme com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, em eletrólito $\text{HCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=2$), com velocidade de varredura de $0,5\text{ mV/s}$	93
Figura 43: Representação da interação idealizada do processo de troca de íons cloreto entre políons utilizados [39].	94
Figura 44: Voltamogramas cíclicos dos filmes $\text{SiPyCl}/\text{NiTsPc}$ com diferentes números de bicamadas em $\text{HCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=2$).	95
Figura 45: Voltamogramas cíclicos dos filmes $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ ($n= 3, 5, 7, 9$ e 11) em $\text{HCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}= 2$).	96

Figura 46: Comparação entre os voltamogramas cíclicos dos filmes **(A)** $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e **(B)** $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$, em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura 50 mV/s 97

Figura 47: Voltamogramas cíclicos do filmes com arquitetura **(A)** $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ ($n= 1, 3, 5, 7$ e 9) **(B)** $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ ($n= 1, 3, 5, 7$ e 9) em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}= 2$), velocidade de varredura 50 mV/s 99

Figura 48: Comparação entre os voltamogramas cíclicos dos filmes $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e os filmes $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}= 2$), velocidade de varredura 50 mV/s 101

Figura 49: Comparação entre os voltamogramas cíclicos dos filmes $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e os filmes $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}= 2$), velocidade de varredura 50 mV/s 101

Figura 50: Voltamogramas cíclicos do filme $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ até 50 ciclos de varredura, em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}= 2$), velocidade de varredura 50 mV/s 102

Figura 51: Voltamogramas cíclicos do filme $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ até 50 ciclos de varredura em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}= 2$), velocidade de varredura 50 mV/s 103

Figura 52: Relação entre a corrente em função do número de ciclos para filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ 104

Figura 53. Voltamogramas cíclicos dos filmes **(A)** $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ **(B)** $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ até 50 ciclos de varredura em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}= 2$), velocidade de varredura 50 mV/s 105

Figura 54: Gráficos de corrente em função do número de ciclos para filmes com arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ 106

Figura 55: Gráficos de corrente em função do número de ciclos para filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ 107

Figura 56: Reação da oxidação da dopamina para dopaminaquinona [45] 109

Figura 57: Voltamogramas cíclicos na presença de diferentes concentrações de DA utilizando-se um eletrodo modificados com as arquiteturas **(A)** $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, **(B)** $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}= 2$) como eletrólito suporte, velocidade de varredura de 50 mV/s 109

Figura 58: Relação entre a corrente em função do aumento da concentração de DA para os sistemas contendo arquitetura em tetracamadas ($\blacktriangle$) e arquitetura em bicamadas ($\bullet$). 110

Figura 59: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de **(A)** arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ **(B)** arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ na presença de DA em diferentes velocidades de varredura. Figuras inseridas: Correlação entre corrente de pico e raiz quadrada da velocidade de varredura. 112

Figura 60: Voltamogramas cíclicos na presença de diferentes concentrações de DA utilizando-se um eletrodo com **(A)** arquitetura (SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc)₃, **(B)** arquitetura (SiDb⁺Cl⁻/Goma/SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc)₃, em HCl 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, velocidade de varredura de 50 mV/s.

Figura inserida: Correlação entre corrente de pico e concentração de dopamina. 114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Arquiteturas dos filmes automontados formados a partir da técnica LbL.	21
Tabela 2: Comparação da composição da goma <i>Anacardium occidentale</i> de diferentes Regiões [24].	26
Tabela 3: Potenciais de oxidação para filmes com bicamadas ou tetracamadas [14].	30
Tabela 4: Condições de preparo dos filmes contendo Cloreto de 3-n-propil-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2] octano silsesquioxano (SiDb ⁺ Cl ⁻) ou 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy ⁺ Cl ⁻) e ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc).	59
Tabela 5: Relação entre comprimento de onda e absorbância das bandas monoméricas e diméricas da ftalocianina para os filmes com arquitetura (SiDb ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc), SiDb ⁺ Cl ⁻ /Goma/SiDb ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc, (SiPy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc), (SiPy ⁺ Cl ⁻ /Goma/SiPy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) contendo diferentes números de bicamadas.	70
Tabela 6: Comprimentos ondas observados para as bandas Q (referentes às formas dimérica e monomérica) da ftalocianina em solução e na forma de filmes LbL.	73
Tabela 7: Correlação Linear da absorbância com o número de camadas para o crescimento dos filmes contendo as quatro arquiteturas estudadas	76
Tabela 8: Atribuições dos picos FTIR da NiTsPc. [20,47,57].....	79
Tabela 9: Rugosidade média (Rms) para os filmes automontados de (SiDb ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n e (SiDb ⁺ Cl ⁻ /Goma/SiDb ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n contendo diferentes números de tetra/bicamadas.	86
Tabela 10: Rugosidade média (Rms) para o filme automontado de (SiPy ⁺ Cl ⁻ /Goma/SiPy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n e (SiPy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n contendo diferentes números de tetra/bicamadas.	88
Tabela 11: Figuras representativas (equação de calibração, coeficiente de correlação (R), sensibilidade, limite de detecção e quantificação para determinação de DA.	111
Tabela 12: Figuras representativas para determinação de DA com os eletrodos (SiDb ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₃	115
Tabela 13: Comparação entre eletrodos modificados contendo ftalocianinas e seus respectivos valores de LOD; faixa de concentração e técnica utilizada.	116

LISTA DE ABREVIATURAS

LbL – *Layer-by-Layer*

LB – Langmuir-Blodgett

PAH – Cloreto de Polialilamina

PSS – Poliestireno Sulfonado

PAA – Ácido Poliacrílico

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

CuTsPc – Ftalocianina tetrasulfonada de cobre

NiTsPc – Ftalocianina tetrasulfonada de níquel

POMA – Poli (o-metoxianilina)

UV-VIS – Ultravioleta-visível

FeTsPc – Ftalocianina tetrassulfonada de ferro

Ch – Quitosana

Ep – Potencial de pico

Epa – Potencial de pico anódico

Epc – Potencial de pico catódico

ΔE_p – Variação do potencial de pico

Ipa – Corrente de pico anódica

Ipc – Corrente de pico catódica

MPc - Metaloftalocianina

CMC – Carboximetil celulose

PVS – Ácido poli-vinil-sulfônico

ITO – Óxido de estanho dopado com índio

DA – Dopamina

AA – Ácido ascórbico

xv

VPD – Deposição na fase vapor

PANI – Polianilina

SiDb+Cl⁻ – Cloreto de 3-n-propil-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2] octano
silsesquioxano

DABCO – 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano

RMN ¹³C – Ressonância magnética Nuclear de carbono 13

CoTsPc – Ftalocianina tetrasulfonada de cobalto

Al₂O₃ – Trióxido de Alumínio

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

LUMO – Orbital não-ocupado de menor energia.

SiPy⁺Cl⁻ - cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano

PAMAN - poliamidoamina

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: $A = k_1 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right] + k_2 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)^n \right] \dots\dots\dots 60$

RESUMO

Nanocompósitos na forma de filmes ultrafinos com estrutura em bicamadas e tetracamadas, utilizando o polieletrólito cloreto de 3-n-propil-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2] octano silsesquioxano (designado como SiDb^+Cl^-) ou o polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (designado como SiPy^+Cl^-) e ftalocianina tetrassulfonada de níquel (NiTsPc) juntamente com polissacarídeos naturais, foram produzidos utilizando a técnica *Layer-by-Layer* (LbL) sobre substrato de FTO (óxido de estanho dopado com flúor). A formação dos filmes foi monitorada por espectroscopia na região do UV-VIS, monitorando a banda Q da ftalocianina. Observou-se que a absorbância da banda Q em 620 nm aumentou linearmente com o número de bicamadas depositadas, para todos os filmes estudados indicando que a mesma quantidade de material é adsorvido a cada bi/tetracamada preparada. Pode ser observado que para os espectros dos filmes ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$) e ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$), já nas primeiras tetracamadas, as bandas relativas às espécies monoméricas apresentaram-se mais intensas em relação aos filmes sem goma, o que é uma indicação de que a inclusão da goma pode além de proporcionar, maior organização aos filmes, maior interação entre as espécies poliméricas. Espectros de FTIR demonstraram um deslocamento na banda referente aos grupos sulfônicos da NiTsPc , indicando que ocorre uma interação eletrostática entre a NiTsPc e os polycations estudados. Imagens de AFM evidenciaram essa interação, a qual pode ser constatada a partir da diminuição da rugosidade com o aumento do número de bicamadas. Ao comparar os filmes que contêm o polycation SiDb^+Cl^- com os filmes contendo SiPy^+Cl^- observou-se que houve uma diminuição mais acentuada da rugosidade para os filmes onde SiPy^+Cl^- estava presente. Resultados de voltametria cíclica realizados com estes filmes com arquiteturas ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)_n, ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)_n, ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)_n e ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)_n apresentaram um pico referente ao anel aromático da NiTsPc em 1,4 V. Os filmes com a goma apresentaram uma maior estabilidade em função do número de ciclos voltamétricos do que os sem a mesma. Os eletrodos modificados com os filmes foram aplicados para determinação de dopamina em uma faixa de concentração de $9,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $9,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com um limite de detecção de $7,72 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $8,34 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para arquiteturas ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)_n e ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)_n, respectivamente.

Palavras-chave: ftalocianina tetrassulfonada de níquel, filmes *Layer-by-layer*, eletrodos quimicamente modificados, sensores, goma do cajueiro.

ABSTRACT

Nanocomposites in the form of ultrathin films with bilayer and tetralayer structure using the polyelectrolyte chloride 3-n-propyl-1-azonia-4-azabicyclo [2.2.2] octane silsesquioxane (designated as SiDb⁺Cl⁻) or polyelectrolyte chloride 3-n-propylpyridinium silsesquioxane (designated as SiPy⁺Cl⁻) and tetrasulfonated nickel phthalocyanine (NiTsPc), together with a natural polysaccharide, were produced using the Layer-by-Layer (LbL) technique on a FTO substrate (tin oxide doped with fluorine). The formation of the films was monitored by UV-VIS spectroscopy, accompanying the Q band of phthalocyanine. It was observed that for all the films studied that the absorbance of the Q band at 620 nm linearly increased with the number of bilayers indicating that the same amount of material is adsorbed to each bi/tetralayers prepared. It was also observed that the spectra of the films (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc) and (SiDb⁺Cl⁻/Goma/SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc), the bands related to the monomeric species were more intense when compared to the films obtained without gum, which is an indication that the inclusion of the gum between the layers of the films can proportionate more organized films with higher interaction between the polymeric species. FTIR spectra showed a shift in the band referring to the NiTsPc sulfonic groups indicating that an electrostatic interaction occurs between NiTsPc and the polycations studied. AFM images showed up the interaction between the polycations of the film, which can be notice by the decrease on the films roughness with the increase of the number of bilayers. In this case, when comparing the SiDb⁺Cl⁻ containing films with SiPy⁺Cl⁻ ones, it was observed a more considerable decrease in the rugosity values for the SiPy⁺Cl⁻ films. Results of cyclic voltammetry carried out with these films with architectures (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc), (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc), (SiDb⁺Cl⁻/Goma/SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc) and (SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc) showed a peak related to the aromatic ring of NiTsPc at 1.4 V. The stability as a function of the number of the voltammetry cycles of the electrodes modified with SiPy⁺Cl⁻ was considerably greater than for the SiDb⁺Cl⁻ films. These films were sensitive to DA detection at different concentrations in a range of $9.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ to $9.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ with a detection limit of $7.72 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ and $8.34 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ for architectures (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc) and (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc), respectively.

Keywords: nickel tetrasulfonated phthalocyanine, Layer-by-layer films, chemically modified electrodes and sensors.

1. INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Desenvolver processos de montagem que sejam flexíveis e que possam ser aplicados a uma grande variedade de moléculas, permitindo acesso a estruturas organizadas e em nanoescala, a um custo baixo é uma necessidade na busca por novos materiais, com propriedades diferenciadas e que de alguma forma possam ser utilizados em alguma aplicação tecnológica [1-3].

Algumas características de grande importância na busca por estes materiais são suas propriedades tais como: elétrica, óptica e mecânica aliada às dimensões reduzidas. A literatura científica apresenta um crescente número de trabalhos em que propriedades ou dimensão dos produtos são medidas em escala atômica e/ou molecular [1]. Materiais nanoestruturados, em sua grande maioria são formados por partículas nanométricas, porém, também podem ser obtidos na forma de filmes ultrafinos, onde a espessura das camadas é da ordem nanométrica [4].

Neste sentido, formas alternativas de se obter estes materiais nanoestruturados, as quais devem ter características como o baixo custo e versatilidade, têm sido utilizadas na fabricação de nanocompósitos na forma de filmes finos. Dentre as técnicas de formação de filmes estão a deposição por vapor químico [1,5-6], Layer-by-Layer [1,4-5] e Langmuir-blodgett [1, 4-5] entre outras.

As técnicas de automontagem ou *Layer-by-Layer* (LbL) [4,7] e Langmuir-Blodgett (LB) [8,9] são as alternativas que mais se destacam na síntese de filmes ultrafinos pois permitem o controle da arquitetura do filme como:

espessura e ordenamento, já que os filmes são construídos camada por camada. Entretanto, a técnica LB em relação à LbL apresenta um custo mais elevado além de necessitar de um ambiente controlado e equipamentos mais sofisticados para a sua realização. Por estes motivos a técnica LbL vem se destacando como uma técnica viável a formação de filmes finos orgânicos e inorgânicos, devido a sua simplicidade experimental e baixo custo. Vários são os materiais que podem ser utilizados para a fabricação de filmes LbL, tais como os polímeros, azopolímeros, polissacarídeos, compostos de coordenação e macromoléculas, cujo interesse consiste em crescer filmes em substratos sólidos para modificar eletrodos de modo a criar sensores específicos [10-12].

Os polissacarídeos também podem ser empregados para a construção de filmes nanoestruturados utilizando a técnica LbL, tirando vantagem do caráter de poliânion apresentado por estes, grande capacidade de formação de filmes, solubilidade em água, apesar de não serem eletroativos. Têm-se exemplos de polissacarídeos que já foram utilizados na construção de filmes tais como a quitosana [12], *Sterculia urens*, (caraia), *Anadenanthera macrocarpa Bent* (angico) [13], *Sterculia striata* (chichá) [14]. Estes materiais conferem propriedades específicas aos filmes como: maior estabilidade e também um aumento na quantidade de material adsorvido por monocamada. As gomas naturais exsudadas têm a função de defesa da planta e são constituídas quimicamente por açúcares que apresentam caráter ácido quando em solução aquosa, por esse motivo podem ser usadas como polieletrólito negativo para fabricação de filmes finos automontados. No entanto, estas não apresentam atividade eletroquímica e por isso se faz necessária a presença de

moléculas eletroativas como ftalocianinas, que são mediadores de elétrons, na estrutura do filme [10-14].

Visa-se então, empregar técnicas versáteis e de baixo custo na formação de compósitos nanométricos, na forma de filmes finos utilizados na modificação de eletrodos. Estes eletrodos quimicamente modificados (EQM) têm aplicação como sensores eletroquímicos, se tornando sensíveis e seletivos a determinados analitos. Neste trabalho, a técnica LbL foi utilizada para a preparação de filmes ultrafinos em quatro sistemas nanoestruturados distintos: (i) filmes formados por bicamadas, intercalando-se entre o polycation cloreto de 3-n-propil-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2] octano silsesquioxano (SiDb^+Cl^-), e o polianion ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc) formando a seguinte arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_m$, onde m é o número de bicamadas; (ii) intercalando-se entre o polycation cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy^+Cl^-) e o polianion ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc) formando a seguinte arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$. (iii) Filmes com tetracamadas intercalando entre os três polieletrólitos distintos: o SiDb^+Cl^- , a goma do cajueiro (*Anacardium occidentale*), e a NiTsPc , formando a arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, onde n é o número de tetracamadas; (iv) e intercalando entre os polieletrólitos o SiPy^+Cl^- , a goma do cajueiro e a NiTsPc , formando a arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$. A Tabela 1 mostra um resumo de todas as arquiteturas utilizadas nos estudos.

Tabela 1: Arquiteturas dos filmes automontados formados a partir da técnica LbL.

Tipo de Estrutura	Arquitetura
Bicamadas	$(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_m$
Bicamadas	$(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_m$
Tetracamadas	$(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$
Tetracamadas	$(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A técnica de automontagem *Layer-by-Layer*, é uma forma versátil e barata de se construir filmes finos alternando-se a adsorção de espécies em solução aquosa carregadas positiva e negativamente [1]. A técnica precursora a adsorção física é a automontagem por adsorção química, proposta por Sagiv et. al. [16,17] 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. Nesta época a forma de se construir estes compósitos em forma de filme era ainda a técnica Langmuir-Blodgett (LB), já utilizada a mais de 60 anos. Sagiv então tirou vantagem da possibilidade de se criar monocamadas orientadas e compactas através da adsorção de moléculas anfifílicas de uma solução em uma superfície polar que é submergida nesta solução. Porém, superfícies recobertas com monocamadas expondo partes não polares das moléculas adsorvidas, por exemplo, grupos metil, preveniram ou limitaram o crescimento de multicamadas organizadas. Observou-se então que o processo de crescimento de filmes através do mecanismo de adsorção química requeria a síntese de moléculas com funcionalidades específicas, fazendo com que partes polares fossem adicionadas as mesmas, para que desta uma nova camada

pudesse ser adicionada sobre a camada já existente, o que é considerado a etapa limitante do processo [4].

Para superar estas limitações Decher et. al [4,7] propuseram a técnica de automontagem *Layer-by-Layer* para se formar estruturas em multicamadas, baseado na adsorção alternada de materiais contendo cargas opostas ou grupos funcionais para formar filmes ultrafinos, ou seja, apenas interações físicas.

A atração eletrostática entre moléculas com cargas opostas é uma boa a construção de estruturas em multicamadas, pois apresenta uma demanda estérica menor do que as ligações químicas. O processo de construção dos filmes que é extremamente simples está representado na Figura 1, para o caso de uma adsorção poliânion-polication em um substrato com uma superfície carregada positivamente.

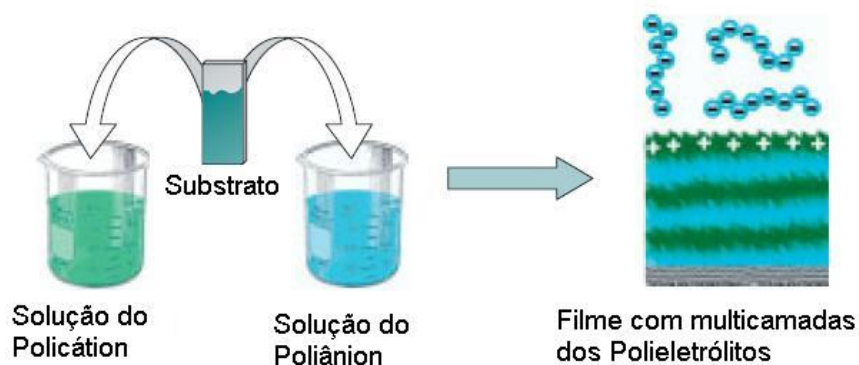


Figura 1: Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pelo processo de automontagem ou LbL. A repetição do processo permite a construção do filme contendo o número desejado de bicamadas [4].

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 conseqüências:

1. A repulsão de moléculas carregadas causa uma auto-regulação da adsorção e restrição para uma monocamada;
2. A possibilidade de se adsorver moléculas carregadas com cargas opostas, em um segundo passo, sobre a primeira monocamada.

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 [4,7].

Desde o início dos anos 1990, pesquisas têm sido feitas com moléculas contendo grupos iônicos em ambas as extremidades, polieletrólitos e outros materiais carregados através da adsorção LbL de soluções aquosas [18,19]. Na última década, houve uma explosão no número de polímeros funcionais, nanopartículas e sistemas orgânicos e inorgânicos empregados nestes filmes. De maneira geral pode-se estimar o grande potencial da técnica pela grande quantidade de materiais que podem ser empregados como: macromoléculas [20], corantes [1], polímeros, azocorantes [8] e luminescentes [8], materiais biológicos como polissacarídeos [9] e enzimas [18].

1.2.1 FILMES LbL A BASE DE POLISSACARÍDEOS NATURAIS

Polissacarídeos naturais têm sido amplamente estudados nos últimos anos devido as suas características físico-químicas e aplicações, na indústria farmacêutica e de alimentos como estabilizadores e agentes de espessamento [14,16]. Algumas de suas propriedades são: biodegradabilidade, abundância na

natureza e versatilidade de aplicações em engenharia, biotecnologia e medicina, além de serem geralmente atóxicas [21]. A formação de filmes finos de polissacarídeos pode gerar novas aplicações em sensores e biossensores. O emprego de gomas naturais na fabricação de filmes começou a se destacar devido à estabilidade que as mesmas oferecem. Como por exemplo, filmes contendo quitosana [12,22] e carboximetilcelulose [23], demonstraram uma melhora significativa na estabilidade dos filmes formados em comparação a arquiteturas onde a goma não estava presente.

As gomas naturais são polissacarídeos obtidos de exsudados do tronco de árvores, sementes, algas ou por fermentação microbológica [12-14,16]. Estes materiais podem ser hidratados em água fria ou quente formando soluções altamente viscosas ou até mesmo géis. Os exsudados são obtidos do tronco da árvore como resposta ao mecanismo de defesa da planta e pode ocorrer de forma espontânea ou exploratória, como é o caso do látex da seringueira [12-14,16].

A goma do cajueiro (*Anacardium occidentale*) é um heteropolissacarídeo ramificado largamente encontrado no Brasil. Devido à importância da cultura do cajueiro em algumas regiões brasileiras, o conhecimento das características da goma e as pesquisas realizadas sobre seu potencial biotecnológico despertam grande interesse científico. O uso das gomas naturais, provenientes dos exsudados e extratos de plantas vêm tomando impulso por suas múltiplas e lucrativas possibilidades de industrialização [19, 24]. A goma possui características semelhantes à goma arábica, podendo substituí-la como cola líquida para papel, na indústria farmacêutica em cosméticos, como aglutinante de cápsulas de comprimidos e na indústria alimentícia como estabilizante de

sucos, cervejas e sorvetes. Existem estudos sobre a goma do cajueiro de árvores provenientes da Índia, Nova Guiné e também de árvores brasileiras, destacando-se o Ceará como maior produtor do País [24]. O cajueiro produz em média 700 gramas/ano em goma. A goma do cajueiro é constituída por unidades de galactose, arabinose, glicose, ácido urônico, manose e xilose. Tem-se verificado que a porcentagem dos monossacarídeos varia com a região geográfica [24]. Um fragmento pode ser observado na Figura 2 e a Tabela 2 mostra a composição da goma *Anacardium occidentale* de diferentes regiões.

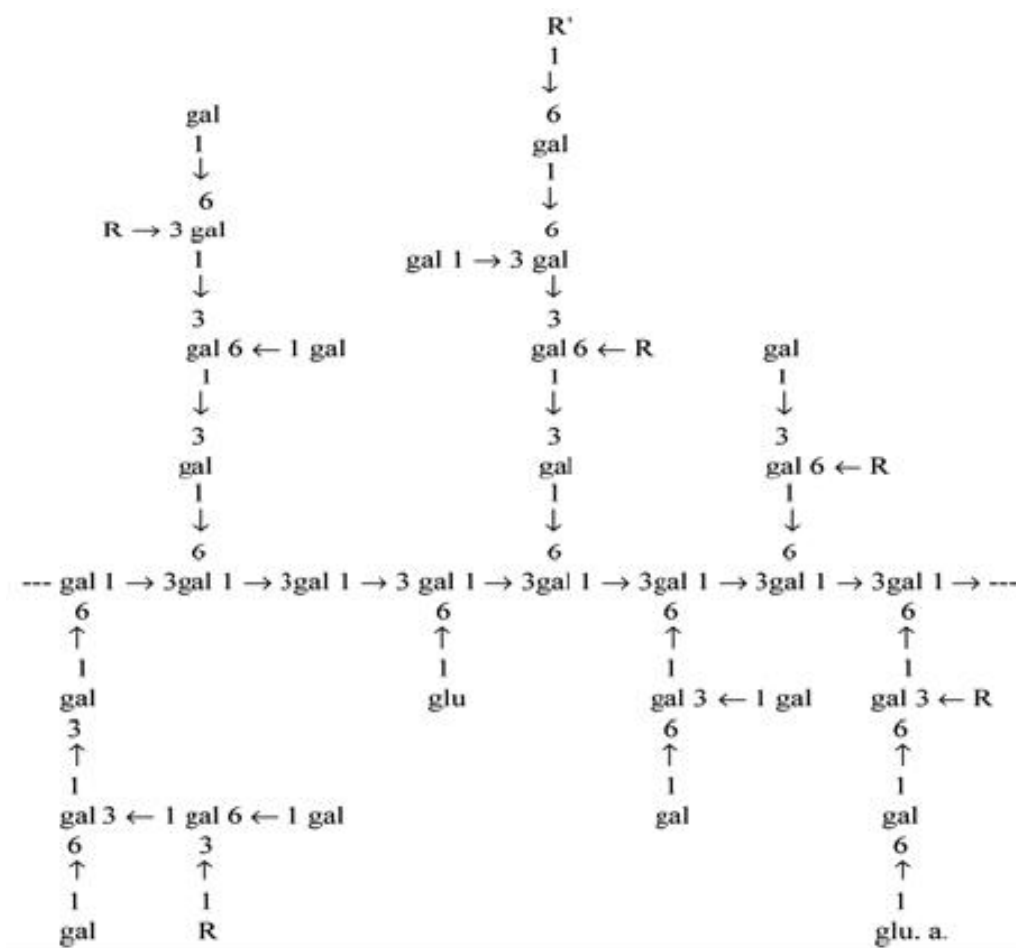


Figura 2: Representação de um fragmento estrutural da goma do Cajueiro. R representa D - manose, L-ramnose, L-arabinose ou cadeias de arabinose com ligações 1,2 R' representa D-glicose (glu) ou ácido D-glucurônico (glu. a), e gal representa galactose. [24]

Tabela 2: Comparação da composição da goma *Anacardium occidentale* de diferentes Regiões [24].

Composição (%)	Índia	Nova Guiné	Brasil
Galactose	61	63	73
Arabinose	14	15	05
Glicose	08	09	11
Ramnose	07	07	04
Manose	02	01	01
Xilose	02	-	-
Ác. Glucurônico	06	05	06

A obtenção do polissacarídeo do cajueiro é descrita por Sarubbo *et al* [24]. A goma bruta (isenta de cascas e folhas) é triturada e dissolvida em solução aquosa, é precipitada e filtrada no etanol para separar o polissacarídeo do mono e oligopolissacarídeos, que permanecem em solução. O precipitado obtido é submetido à secagem em estufa a 35 °C. Feito isso a goma devidamente purificada pode ser usada para o preparo de soluções aquosas e utilizada na manufatura de filmes finos, já que é solúvel em água [24].

Eiras *et al* [13] estudaram a possibilidade de utilização de algumas gomas brasileiras para fabricar filmes nanoestruturados eletricamente condutores. As gomas *Sterculia urens* (caraia), *Sterculia striata* (chichá) e *Anadenanthera macrocarpa benth* (angico) formaram filmes nanoestruturados em conjunto com poli-o-metoxianilina (POMA) utilizando a técnica de LbL. Os filmes apresentaram eletroatividade bem definida o que pode ser confirmado por voltametria cíclica. Em comparação com filmes contendo apenas POMA e PVS (ácido polivinilsulfônico), notou-se que a presença das gomas aumentou consideravelmente a estabilidade eletroquímica dos filmes e a quantidade de

material adsorvido. Foi observado que filmes contendo POMA/Chichá e POMA/angico apresentaram um aumento na absorbância com o número de bicamadas superior ao filme de POMA/PVS, quando analisados por UV-VIS. A estabilidade dos filmes contendo POMA/Caraia foi maior se comparada ao filme de POMA/PVS. Além disso, verificou-se a influência do pH no comportamento eletroquímico dos filmes construídos, sendo observado que para pH 1,0, a 5,0 ocorreu um deslocamento significativo dos pares redox para regiões mais positivas. Siqueira Jr. *et al* [12] analisaram filmes de quitosana e ftalocianinas tetrassulfonadas de níquel (NiTsPc), ferro (FeTsPc) e cobre (CuTsPc), produzidos pela técnica LbL. A formação das multicamadas foi monitorada por espectroscopia de UV-VIS através da banda Q das ftalocianinas. A partir dos espectros de infravermelho de transmissão e reflexão pode-se verificar a presença de interações específicas entre os grupos sulfônicos das ftalocianinas e NH_3 da quitosana (Ch). Os filmes eletroativos multiestruturados montados em eletrodos de ITO foram caracterizados por voltametria cíclica. Os filmes de Ch/NiTsPc apresentaram maior estabilidade e voltamogramas bem definidos mostrando picos redox reversíveis em 0,80 e 0,75 V atribuídos a oxidação do íon metálico central Ni(II) para Ni(III). Estes filmes foram empregados na detecção de dopamina (DA) em uma faixa de concentração de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e mostraram maior atividade eletrocatalítica para oxidação de DA quando comparados com o eletrodo sem filme (ITO). Porém, apenas os eletrodos de Ch/FeTsPc e Ch/CuTsPc foram capazes de fazer distinção entre os picos de DA e Ácido Ascórbico (AA).

Zampa *et al* [14] utilizaram a goma chicha (*sterculia striata*) para produzir nanocompósitos eletroativos, fabricados na forma de filmes finos combinando

ftalocianinas tetrassulfonada de níquel e a goma chichá e PAH, em duas arquiteturas distintas: $(\text{PAH/chichá/PAH/NiTsPc})_n$ e $(\text{PAH/NiTsPc/PAH/chichá})_n$, ($n = 2, 5, 7, 10$). A presença da goma nos filmes proporcionou uma adsorção mais eficiente de ftalocianina e também um aumento na resposta eletroquímica dos mesmos. Adicionalmente, os filmes montados conseguiram detectar dopamina em uma concentração de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Para comparação filmes contendo apenas PAH/NiTsPc e NiTsPc/PAH foram construídos. A Figura 3 ilustra o monitoramento do crescimento dos filmes nas quatro seqüências citadas $(\text{PAH/chichá/PAH/NiTsPc})_n$, $(\text{PAH/NiTsPc/PAH/chichá})_n$, PAH/NiTsPc e NiTsPc/PAH e pode ser claramente observado que nos filmes onde a goma está presente a absorbância é maior, apresentando um incremento linear mais acentuado em função do número de bi/tetracamadas quando comparado às demais arquiteturas.

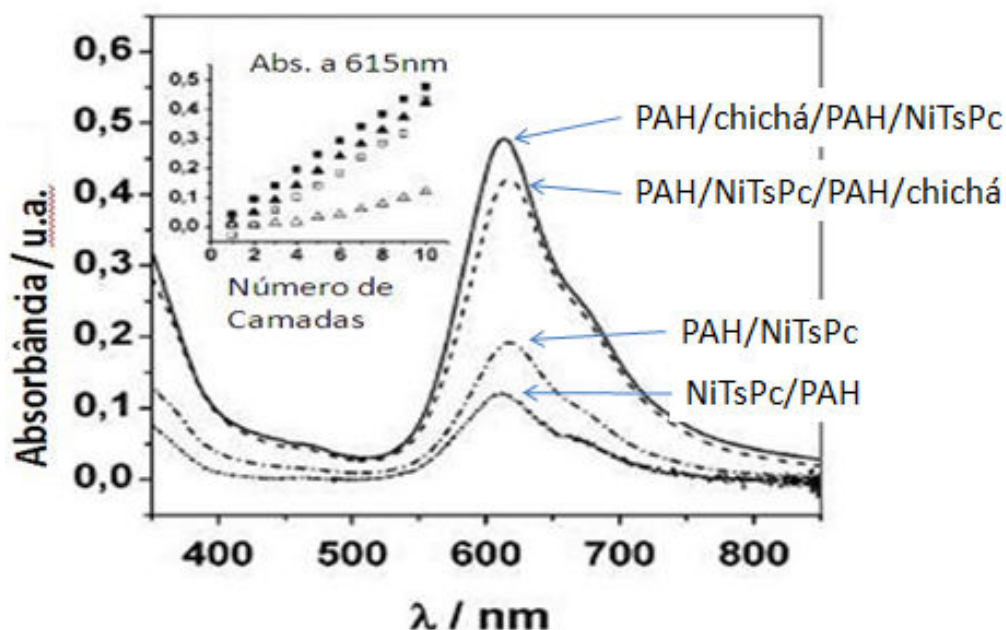


Figura 3: Espectros de absorção na região do UV-VIS dos filmes contendo 10 bicamadas. Figura inserida: incremento linear na absorbância em função do número de bicamadas [14].

A caracterização eletroquímica dos filmes está ilustrada na Figura 4. Pode ser constatado que, mesmo que a goma chichá não seja eletroativa, a presença dela nos filmes fez com que a resposta eletroquímica dos mesmos fosse cerca de três vezes maior em comparação aos filmes de PAH/NiTSPc, provavelmente devido a maior quantidade de NiTSPc imobilizada nos filmes. Tetracamadas montadas na seqüência (PAH/chichá/PAH/NiTSPc)_n exibiram dois processos redox: o primeiro em 0,61 V proveniente do íon metálico central ([Ni(II)/Ni(III) + e-]) e o segundo em 0,8 V devido a oxidação do anel da ftalocianina com a correspondente redução em 0,75 V. O processo proveniente do íon metálico central ($E_{pa}=0,61$ V), não pode ser observado na seqüência (PAH/NiTSPc/PAH/Chicha)_n provavelmente devido à presença da goma na parte mais externa do filme, que pode dificultar a passagem de elétrons (Figura 4C). O processo redox que ocorre em potencial 0,8 V é melhor definido nos filmes contendo a seqüência (PAH/Chicha/PAH/NiTSPc)_n, que contém moléculas de NiTSPc na parte mais externa da tetracamada (Figura 4B).

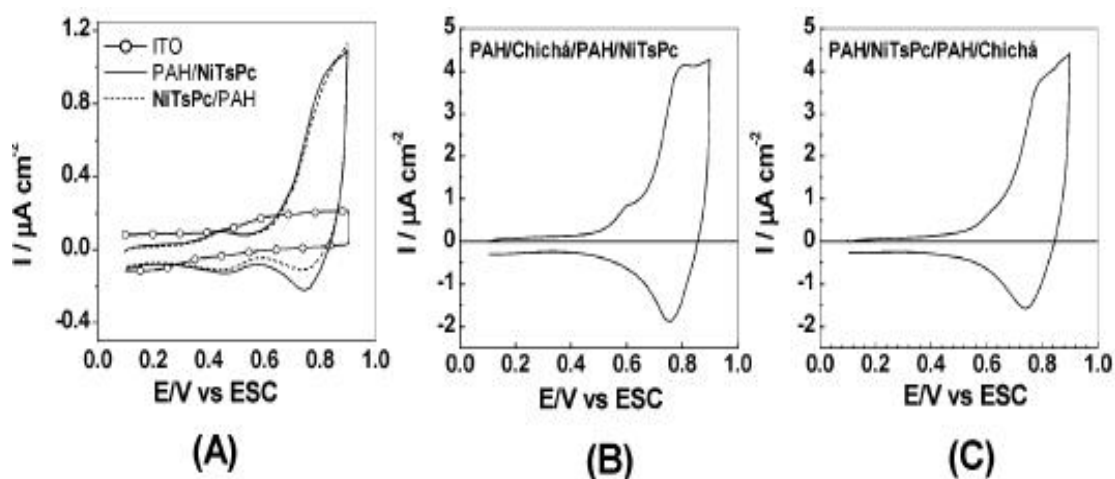


Figura 4: Voltamogramas cíclicos para (A) apenas ITO, ITO/(PAH/NiTSPc) 5 bicamadas, e ITO/(NiTSPc/PAH) 5 bicamadas; (B) ITO/(PAH/chichá/PAH/NiTSPc) 5 tetracamadas; e (C) ITO/(PAH/NiTSPc/PAH/chichá) 5 tetracamadas. Solução eletrolítica: 0,05 mol L⁻¹ H₂SO₄; velocidade de varredura 50 mV s⁻¹. [14]

Outro fato observado foi o deslocamento dos potenciais de oxidação (mostrados na tabela 3) de acordo com a configuração do filme. Os filmes contendo tetracamadas apresentaram um maior efeito catalítico, uma vez que os picos de oxidação dos anéis macrocíclicos da ftalocianina deslocaram para potenciais menos positivos (0,80 V) em comparação aos filmes contendo bicamadas onde o processo redox ocorreu em 0,85 V. Em contraste, um efeito oposto foi observado para potencial de oxidação do íon metálico central (E_{p1}). Filmes contendo tetracamadas com a seqüência (PAH/chichá/PAH/NiTsPc)_n exibiram este pico em 0,61 V, porém nos filmes contendo bicamadas de PAH/NiTsPc, sem a presença da goma este pico de oxidação da ftalocianina foi observado em 0,45 V. Tal comportamento pode ser uma indicação que grupos aceptores de elétrons (como os grupos carboxílicos) na goma ao interagirem com a molécula de ftalocianina, proporcionam uma redução na carga dos anéis macrocíclicos, de modo que potenciais mais elevados são necessários para se realizar a oxidação do íon metálico central [14].

Tabela 3: Potenciais de oxidação para filmes com bicamadas ou tetracamadas [14].

Filmes	E_{p1} (V)	E_{p2} (V)
ITO/(PAH/NiTsPc) ₅	0,45	0,85
ITO/(PAH/chichá/PAH/NiTsPc) ₅	0,61	0,80
ITO/(PAH/NiTsPc/PAH/chichá) ₅	-	0,80

O comportamento na adsorção da goma do cajueiro (CG), em silicone e superfície com terminações amino foram investigadas por Maciel *et al* [15], que observaram a influência do pH no processo de adsorção. Em valores de pH menores do que 4, os grupos amino são carregados positivamente e a goma

do cajueiro se comporta como poliânion, devido a presença do ácido glucurônico ao longo de sua cadeia.

Em outro trabalho realizado por Eiras *et al* [16], o angico (*Anadartera Columbina*) e a Caraia (*Sterculia Urens*) foram utilizados como biomateriais modificadores das camadas, em filmes montados com ftalocianina tetrassulfonada de níquel. Os filmes apresentaram boa estabilidade e puderam ser empregados na detecção de neurotransmissores. Novamente foi constatado que a presença das gomas nos filmes conduz a um incremento na resposta eletroquímica. Os filmes contendo angico demonstraram melhor resposta eletroquímica, provavelmente devido a maior concentração de arabinose (62%) encontrado no angico em comparação com (42%) de ácido urônico encontrado na Caraia. Ambos, arabinose e ácido urônico contêm cargas negativas que permitem a interação eletrostática com polícatíons.

1.2.2 FILMES LbL DE FTALOCIANINAS METALADAS

Metaloftalocianinas (MPc) têm sido utilizadas em diversas áreas de pesquisa devido às 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 [10,12,14,25] e memórias ópticas [11,26,27].

Ftalocianinas confinadas à 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 [3]. O pioneiro no estudo

da atividade catalíticas das ftalocianinas foi Jasinski [28], 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 combustíveis foi demonstrada [3].

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 5.

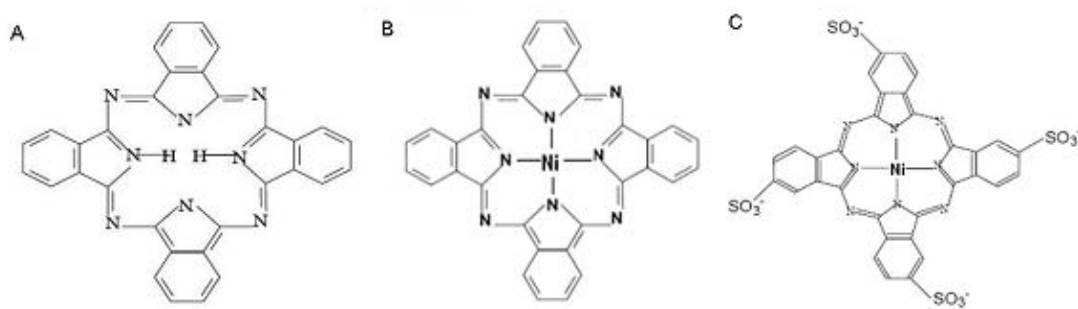


Figura 5: Representação estrutural de uma (A) ftalocianina, (B) ftalocianina com um íon metálico central e (C) uma ftalocianina tetra substituída por íons SO_3^- .

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

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 [3]. 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 [10]. Estes filmes geralmente são construídos através das técnicas Langmuir-Blodgett [29] e deposição na fase vapor (VPD) [30,31]. Porém, recentemente a técnica *Layer-by-Layer* tem sido empregada na fabricação de filmes contendo metaloftalocianinas, através da interação de forças eletrostáticas [12,32]. 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 6:

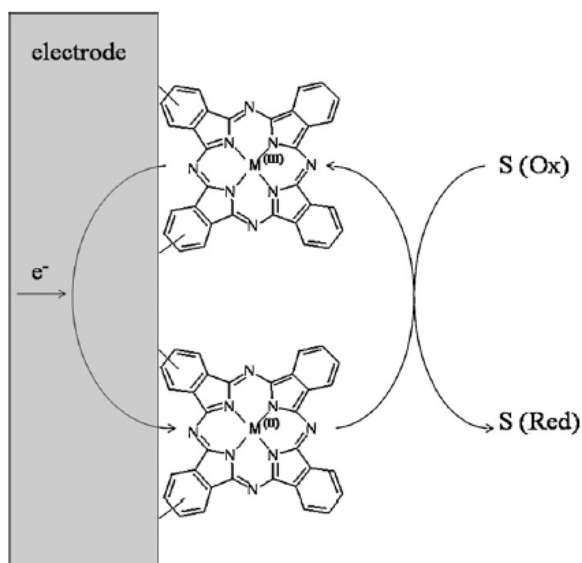


Figura 6: Esquema do processo catalítico promovido com eletrodos baseados em ftalocianinas [3].

Zucolotto *et al* [33] 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. A Figura 7 (A) mostra os voltamogramas cíclicos de um filme com 20 bicamadas de PANI/FeTsPc com a adição de várias concentrações de DA. Na figura 7A inserida é ilustrado o aumento linear entre a corrente e a concentração de DA para esse eletrodo na faixa de 0,25 a 8 mmol L⁻¹. O limite de detecção obtido foi 10×10^{-5} mol L⁻¹, cujo valor é praticamente igual ao limite de detecção observado para eletrodos contendo filmes LB de PANI [33]. Na presença de AA

foi observada uma separação de 250 mV entre os picos de oxidação de DA e AA (figura7B).

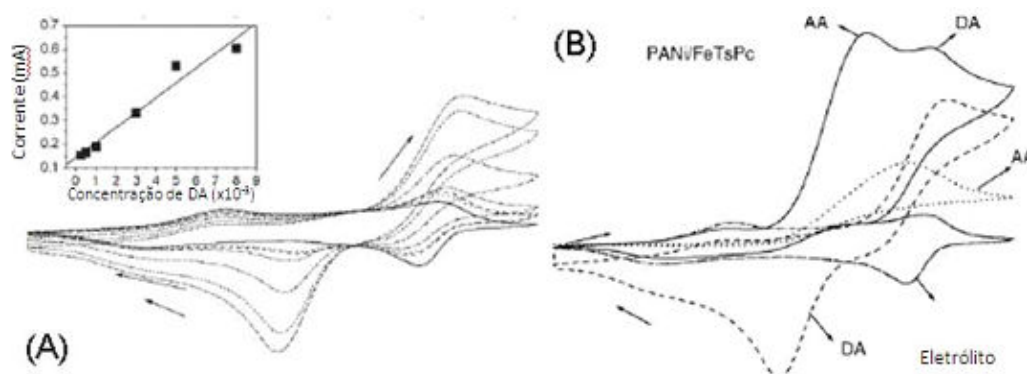


Figura 7: (A) Voltamogramas Cíclicos para 20 bicamadas de filmes LbL de PANI/FeTsPc em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl na presença de DA em concentrações na faixa de 0.25 a 8 mmol L⁻¹. Figura7A inserida: Dependência da corrente de pico em função da concentração de DA. (B) voltamogramas cíclicos de 20 bicamadas LbL de PANI/FeTsPc na ausência (-.-) e presença de DA 8 mmol L⁻¹ (---) e AA (. . .). A linha sólida mostra a resposta eletroquímica na presença de 6 mmol L⁻¹ de DA e 6,4 mmol L⁻¹ de AA na solução eletrolítica. Velocidade de varredura: 25 mV s⁻¹ [33].

Santos *et al* [25] 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 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 [3, 34]. 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* [35] 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* [36] 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.

1.2.3 POLIELETRÓLITOS

Diversos polieletrólitos comerciais têm sido utilizados na preparação de filmes LbL, dentre eles destacam-se o PAH, POMA, PSS e PVS. Recentemente, polieletrólitos com estrutura do tipo silsesquioxano têm se mostrado atrativos para a formação de filmes LbL com alta estabilidade e propriedades interessantes. Algumas das propriedades e trabalhos recentes sobre estes polieletrólitos estão descritos nos itens a seguir.

1.2.4 CLORETO DE 3-N-PROPIL-1-AZONIA-4-AZABICICLO[2.2.2] OCTANO SILSESQUIOXANO (SiDb^+Cl^-)

O cloreto de 3-n-propil-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2] octano silsesquioxano (designado como SiDb^+Cl^-) é um polímero solúvel em água, preparado pelo método sol-gel no Laboratório de Química de Superfície do Instituto de Química da UNICAMP [37]. A estrutura deste polieletrólito está representada na Figura 8:

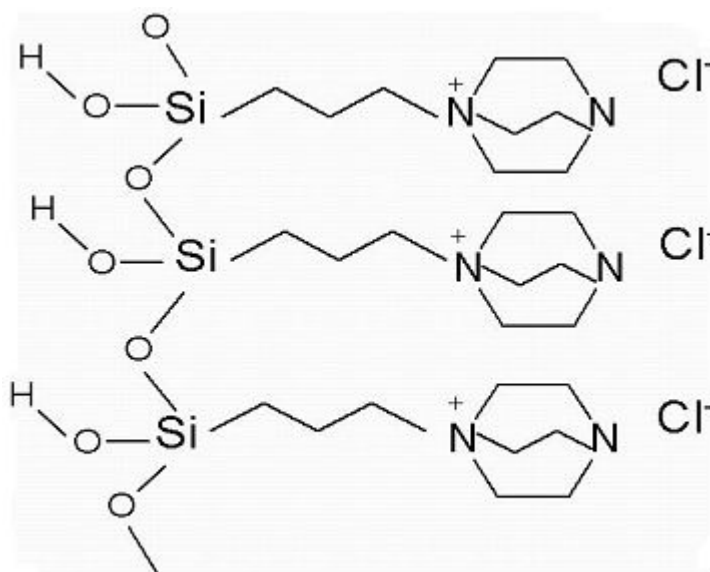


Figura 8: Representação esquemática do polieletrólito SiDb^+Cl^-

O interesse neste tipo de sais quaternários de amônio está principalmente relacionado à sua aplicação como ionóforos em membranas poliméricas e em eletrodos íon seletivos. Moléculas semelhantes ao SiDb^+Cl^- foram utilizadas com sucesso na preparação de membranas de troca de ânions para remover Cd(IV) e Cr(VI) de soluções. [38] Além disso, polications preparados anexando grupos piridina à cadeia do polisiloxano mostraram-se promissores como suportes para imobilização de espécies eletroativas carregadas negativamente como ftalocianinas.

Ramos *et al* [37] estudaram a imobilização do polímero SiDb^+Cl^- sobre alumina. A camada de SiDB^+Cl^- na superfície de alumina pode ser facilmente obtida misturando-se partículas de alumina com a solução aquosa do polímero por um determinado tempo, seguida pela evaporação do solvente. O material $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiDb}$ foi capaz de imobilizar efetivamente complexos de ftalocianina tetrassulfonada metalada com Co(II) como contra-íon. Imobilizada desta forma, a ftalocianina fica fortemente aderida à superfície modificada de alumina e polímero. O compósito obtido quando incorporado a um eletrodo de pasta de carbono apresentou boa atividade eletrocatalítica para ácido oxálico. O limite de detecção foi igual a $18 \mu\text{mol L}^{-1}$, fazendo do SiDb^+Cl^- um polímero adequado para a modificação de eletrodos. A Figura 9 mostra a representação da ftalocianina de cobre adsorvida a estrutura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiDb}$.

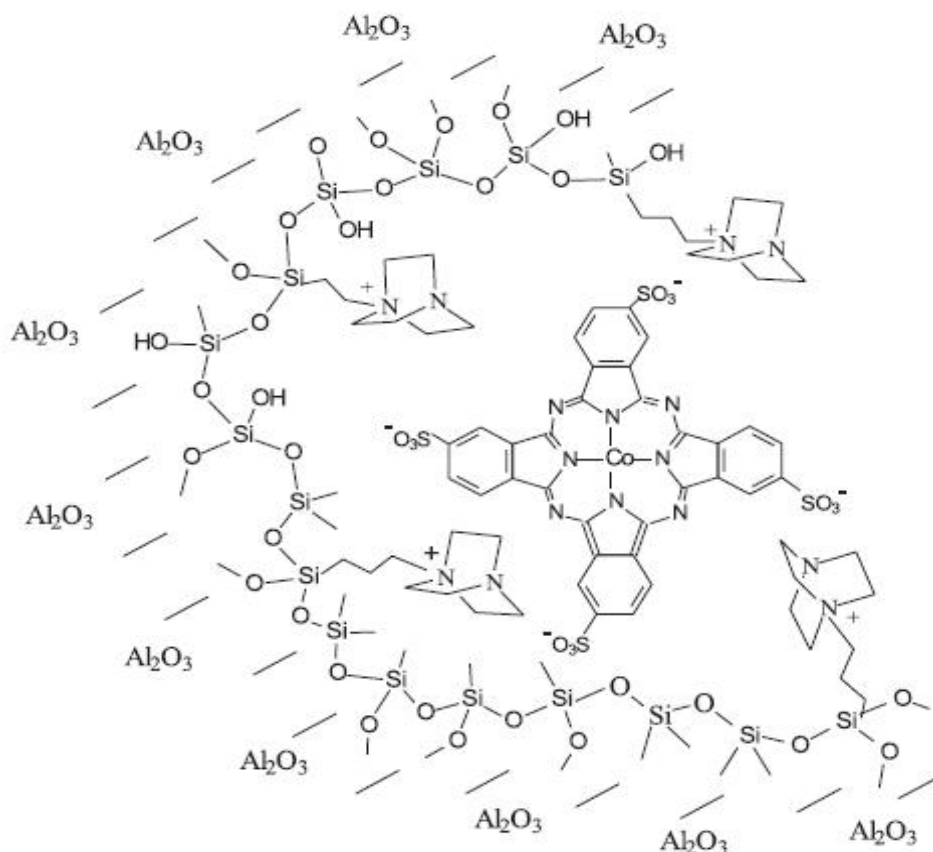


Figura 9: Representação esquemática de CoTsPc adsorvida sobre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-$ [37].

Devido a solubilidade do SiDb^+Cl^- em água e sua propriedade como trocador de ânions, este polieletrólito apresenta grande potencial como espécie carregada para a construção de filmes LbL. Até o momento não é encontrado na literatura filmes finos deste polieletrólito juntamente com polissacarídeos.

1.2.5 CLORETO DE 3-N-PROPILPIRIDÍNIO SILSESQUIOXANO (SiPy^+Cl^-)

Alfaya *et al* [39] prepararam um polímero com alta capacidade de troca aniônica e excelentes propriedades de formação de filme sobre a superfície de diversos substratos, tais como grafite [39], carbono cerâmico [40], sílica [41], sílica modificada com óxido de alumínio [42], vidro e platina. O polieletrólito 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy^+Cl^-) (cuja estrutura idealizada é mostrada na Figura 10) foi sintetizado no Laboratório de Química de Superfícies do

instituto de química da UNICAMP. Em outro trabalho, Fujiwara *et al* [43] imobilizaram este polycation (SiPy^+Cl^-) 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 0,18V, o qual aumentou linearmente com a concentração de AA.

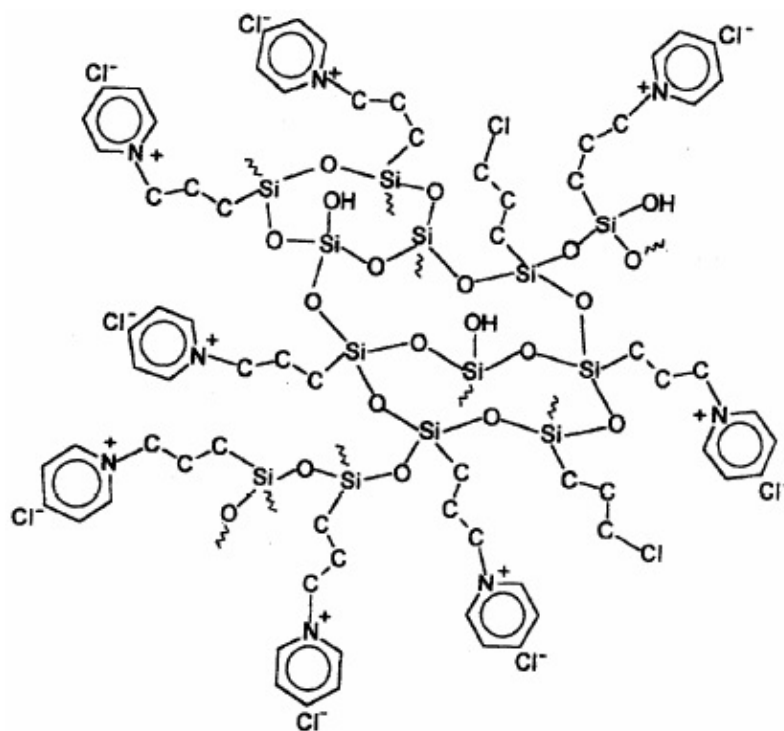


Figura 10: Representação idealizada mostrando os grupos de cloreto de 3-n-propilpiridínio ligados a um esqueleto de silsesquioxano. [39] Patente: BR9803053-A.

Em outro trabalho, Alfaya *et al* [42] prepararam um sensor potenciométrico depositando-se um filme fino do polímero com grupos 3-n-propilpiridínio sobre uma superfície de um bastão de grafite polido. O potencial deste eletrodo como sensor foi estudado para determinação de sacarina em adoçantes artificiais. Para a formação do filme de SiPy^+Cl^- , imergiu-se um bastão de grafite polido em uma solução aquosa do polímero a 2,5% (m/v).

Para obtenção da resposta, 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 por 3 h, em temperatura ambiente, de modo que a resposta 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 [42].

Baseando-se nos trabalhos anteriormente realizados com o SiPy^+Cl^- para construção de eletrodos e das propriedades de filmogenia e alta solubilidade em água apresentadas por este polieletrólito, Jesus *et al* [44] obtiveram filmes LbL utilizando-se o SiPy^+Cl^- juntamente com ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc) para montar eletrodos quimicamente modificados para detecção simultânea de ácido ascórbico e dopamina. A partir da técnica de voltametria de pulso diferencial utilizando-se como eletrodo de trabalho o filme LbL $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPC}$ conseguiu-se obter uma significativa separação entre os picos anódicos da DA e AA, de aproximadamente 500 mV, em pH=3.

1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS

1.3.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS

A espectroscopia na região do UV-VIS envolve transições eletrônicas relacionadas a absorção de radiação eletromagnética cuja energia está na região do visível, a qual pode alcançar ainda o ultravioleta próximo ou o

infravermelho próximo. A frequência da radiação absorvida é uma medida da energia requerida para a transição eletrônica, enquanto a intensidade depende da probabilidade desta transição ocorrer. Desta forma, a absorção na região do UV-Vis é usada também para determinar de um modo quantitativo a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação ou acompanhar o crescimento dos filmes finos fabricados. Geralmente, quando as moléculas absorvem radiação eletromagnética, esta radiação acaba sendo dissipada na forma de calor e a molécula volta ao estado fundamental [2,20,45-46].

Esta técnica de caracterização é bastante utilizada para o acompanhamento do crescimento de filmes LbL, uma vez que a medida que aumenta-se número de bicamadas (ou tetracamadas em alguns sistemas) a absorbância tende a aumentar. Por exemplo, Santos *et al* [13] monitoraram por UV-VIS o crescimento dos filmes LbL de poli-*o*-metoxianilina (POMA) como polycation e ftalocianina tetrassulfonada de cobre (CuTsPc) ou ftalocianina tetrassulfonada de níquel (NiTsPc) como poliânions. Os espectros de UV-VIS das soluções dos polieletrólitos utilizados na preparação dos filmes estão mostrados na Figura 11. Para a solução de CuTsPc, bandas de absorção em 610 e 690 nm foram observadas na região pertencente a banda-Q da ftalocianina atribuídos a forma dimérica e monomérica da ftalocianina, respectivamente [25].

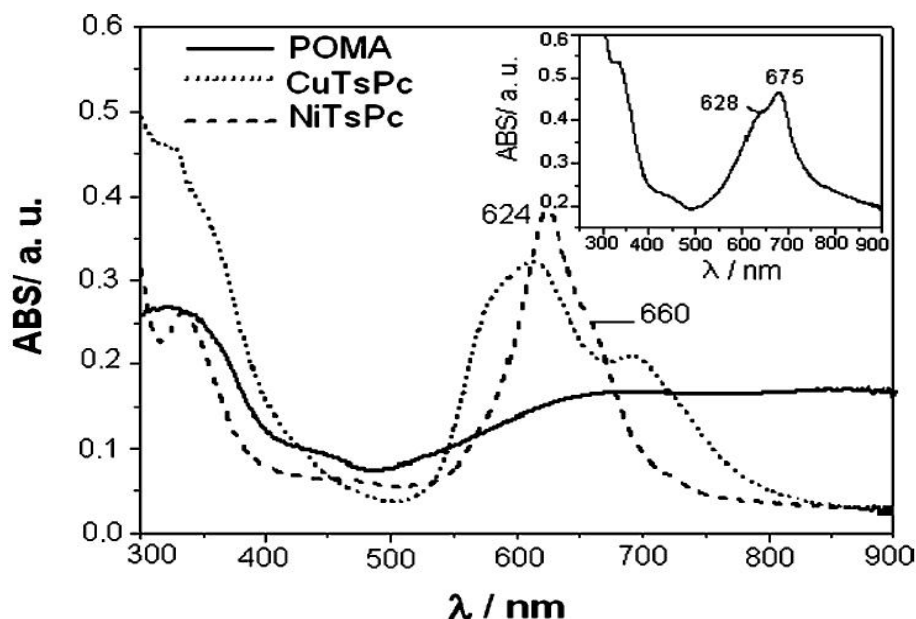


Figura 11: Espectros de absorção na região do UV-Vis das soluções utilizadas na fabricação dos filmes. Figura inserida: Absorção de um filme contendo 20 bicamadas de POMA/NiTsPc [25].

A predominância da banda em 610 nm para CuTsPc ilustra que a ftalocianina assumiu preferencialmente a forma dimérica em solução. A predominância das espécies diméricas também foi observada para a solução de NiTsPc, como revelado pela banda em 624 nm com apenas um pequeno “ombro” em 660 nm referente as espécies monoméricas. Porém, quando a NiTsPc foi imobilizada na forma de um filme LbL juntamente com POMA, constatou-se uma preferência pelas formas monoméricas, comprovado pelo aumento da banda de absorção em 675 nm, (Figura 11 inserida). Os espectros de UV-Vis obtidos para os filmes contendo diferentes bicamadas estão mostrados na Figura 12. Um incremento linear foi observado para filmes contendo POMA, PVS, NiTsPc e CuTsPc, indicando que a mesma quantidade de material é adsorvida ao substrato em cada passo da deposição [25].

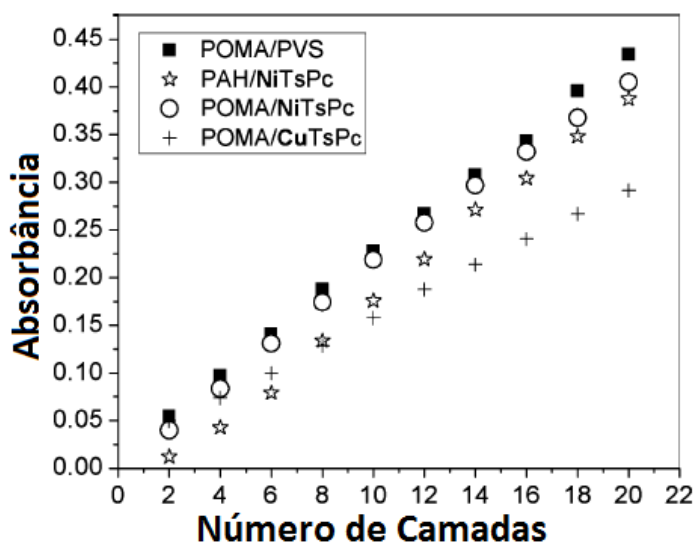


Figura 12: Relação entre a absorvância em função do número de bicamadas para filmes LbL com POMA e PAH/NiTsPc [25].

Outro exemplo a ser citado da utilização da técnica de UV-VIS na caracterização de filmes finos é o monitoramento de filmes contendo quitosana/ftalocianina de níquel (Ch/NiTsPc), onde através do crescimento da banda da ftalocianina em 620 nm (Figura 13) pode-se constatar a formação das bicamadas através do aumento linear da banda de absorção em função do aumento do número de bicamadas no filme. Tal resultado é uma indicação de que a mesma quantidade de ftalocianina é adsorvida a cada bicamada formada [11].

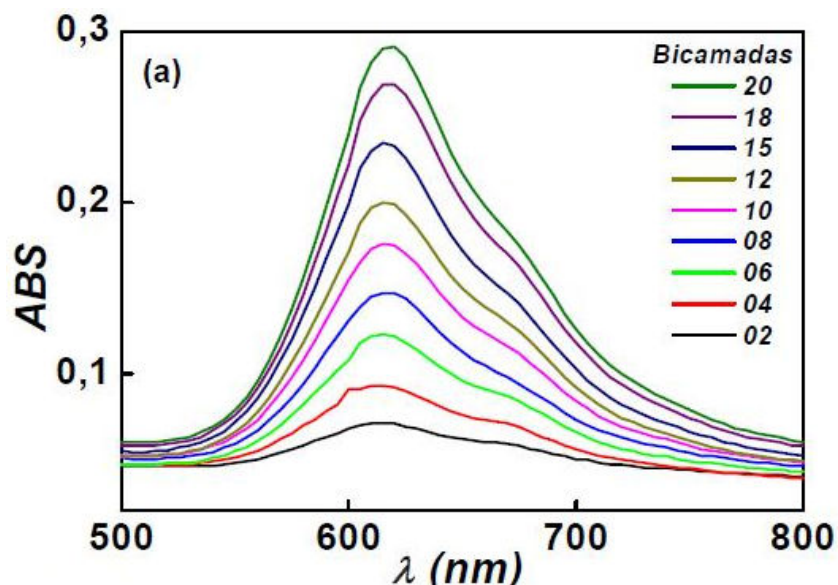


Figura 13: Espectros de absorção na região do UV-VIS para filmes automontados de Ch/NiTsPc em pH 4, com diferentes números de bicamadas [11].

Outro exemplo da utilização da técnica de UV-VIS na caracterização de filmes finos é descrito por Zucolotto *et al* [32]. Os autores estudaram as interações em nível molecular entre as moléculas de ftalocianina tetrassulfonada de ferro (FeTsPc) e o polieletrólito PAH em filmes LbL através da técnica UV-VIS, através da medida do incremento da banda Q de FeTsPc em 676 nm. A Figura 14 mostra o espectro de UV-Vis de um filme LbL com 55 bicamadas de PAH/FeTsPc sobreposto ao espectro da solução de FeTsPc.

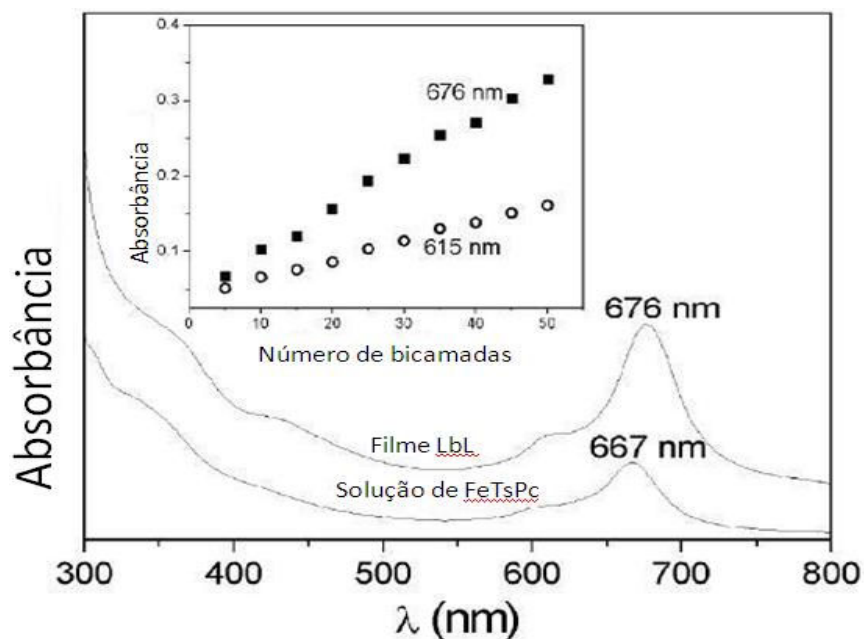


Figura 14: Espectros de absorção na região do UV-VIS da FeTsPc em solução aquosa e em filme LbL. Figura inserida: Gráfico da absorbância em 615 e 676 nm em função do número de bicamadas para um filme de PAH/FeTsPc [32].

Neste estudo, os autores observaram inicialmente que a absorbância no filme é atribuída a FeTsPc, pois PAH não absorve nesta região. O pico em 667 nm (banda Q da ftalocianina) corresponde a absorção eletrônica de espécies monoméricas de FeTsPc, considerando que o “ombro” em 615 nm corresponde a absorção eletrônica de espécies diméricas. Conforme ilustrado no espectro do filme LbL de PAH/FeTsPc houve um pequeno deslocamento na absorbância para 676 nm em relação ao espectro da ftalocianina em solução, o que foi atribuído à interação entre grupos NH_2 não protonados do PAH e o metal de coordenação da ftalocianina.

1.10 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Na espectroscopia de absorção na região do IV ocorre a absorção da radiação incidente quando a energia desta radiação corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula. Este efeito é ressonante,

sendo os modos vibracionais ativados desde que haja uma variação no momento de dipolo da molécula pela radiação incidente [47]. Como a técnica de FTIR envolve as transições de energias associadas aos níveis vibracionais, ela permite identificar a presença de grupos químicos presentes no material caracterizado, além de inferir sobre as possíveis interações químicas existentes entre os materiais componentes do filme [2]. Siqueira Jr *et al* [11] utilizaram a técnica FTIR com o objetivo de detectar interações específicas entre a quitosana e ftalocianina de níquel, NiTsPc, nos filmes LbL com 25 bicamadas. Os espectros de transmissão para os filmes automontados apresentaram um deslocamento da banda em 1033 cm^{-1} atribuída ao estiramento dos grupos sulfônicos (SO_3^-) da metaloftalocianina tetrasulfonada, em relação às bandas em 1024 cm^{-1} do espectro da NiTsPc em pastilha de KBr. Tal deslocamento pode ser atribuído às interações iônicas entre os grupos sulfônicos (SO_3^-) da NiTsPc em pastilha com grupos protonados amina da quitosana (NH_3^+) que atuam como força de ligação entre a quitosana e a NiTsPc.

A interação também foi visualizada pela diferença significativa entre a banda em 1191 cm^{-1} do espectro de NiTsPc em pastilha e os espectros dos filmes em pH 4 e 7. Para o espectro do filme automontado em pH 4, medido no modo reflexão, esta banda foi deslocada para 1178 cm^{-1} , reforçando a evidência de interações com os grupos NH_3^+ da quitosana. Porém, para o espectro do filme produzido em pH 7, essa banda não é notada. Possivelmente, isso ocorreu devido à menor quantidade de grupos NH_3^+ protonados da quitosana neste valor de pH, diminuindo assim a quantidade de interações entre esses materiais, de acordo com o observado nos espectros da Figura 15.

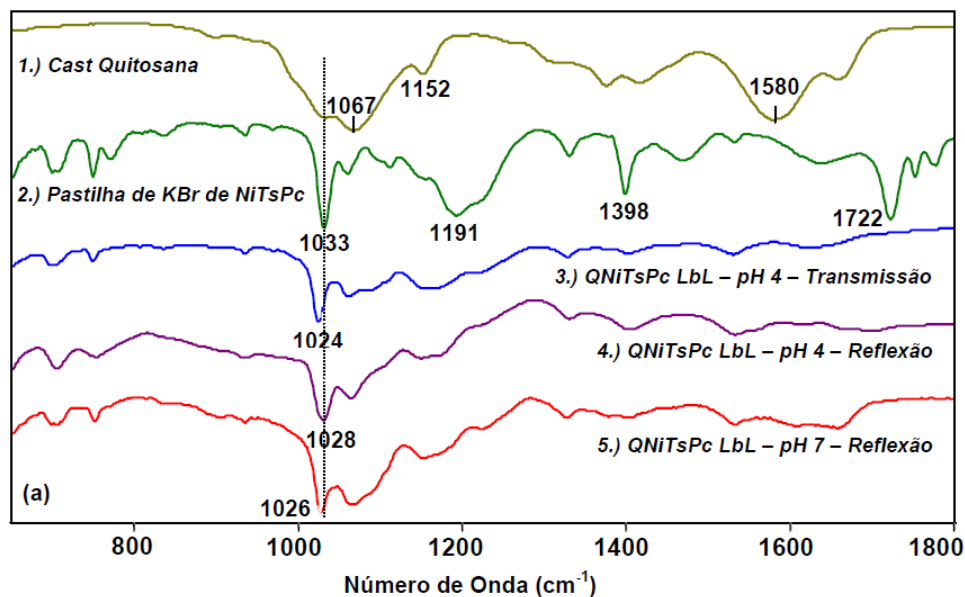


Figura 15: Espectros de FTIR para quitosana pura, pastilha de KBr de FeTsPc e de filmes automontados de QFeTsPc em pH 4 e 7 com 25 bicamadas medidos nos modos de transmissão e reflexão. [11]

1.11 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM), se tornou uma das principais ferramentas na análise de superfícies de materiais sólidos, com resoluções que podem atingir escalas nanométricas. Seu emprego no estudo e caracterização de polímeros iniciou-se em 1988, logo após sua invenção [46]. A técnica baseia-se na varredura da superfície do material por uma ponta de prova, registrando-se as forças de atração e repulsão que esta sofre, devido ao contato com a superfície. A amostra a ser analisada é colocada em um suporte com material piezoelétrico. A ponta é fixa em um cantilever que é aproximado da superfície do material. Um feixe de laser incide neste cantilever sendo em seguida refletido para um fotodetector. Ao se passar a ponta de prova por diferentes regiões da amostra revela-se a morfologia, relevo, rugosidade da superfície, rigidez do material, dentre outras propriedades. Além da obtenção de imagens topográficas, o AFM fornece

também o mapeamento das propriedades adesivas e elásticas de uma superfície [20]. Tendo em vista que as técnicas de microscopia eletrônica não apresentam resolução vertical satisfatória, quando se trata da caracterização de filmes ultrafinos, a microscopia de força atômica tem sido preferencialmente usada [46]. A Figura 16 ilustra a representação esquemática de um microscópio de força atômica no modo contato.

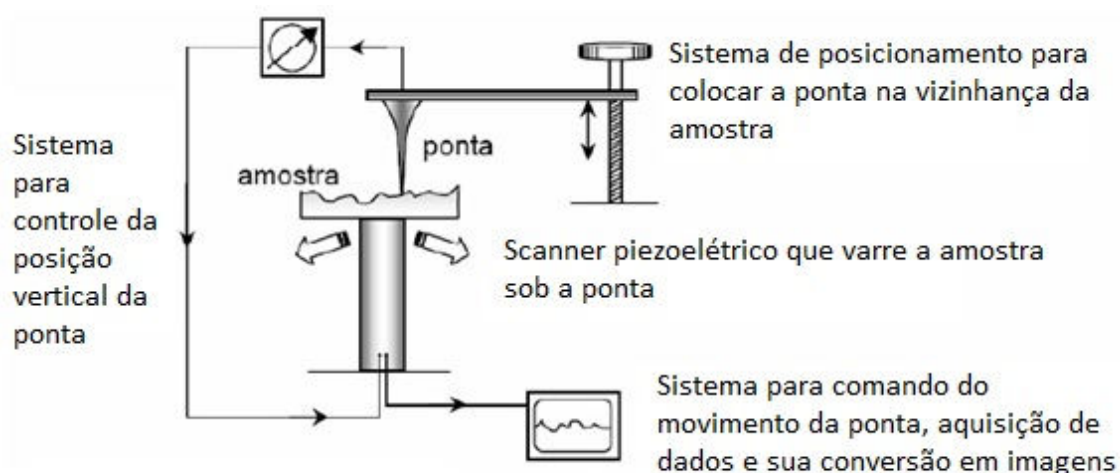


Figura 16: Diagrama ilustrativo de um equipamento de AFM [48].

Além disso, como não há necessidade de condução elétrica, esta vem sendo utilizada com excelentes resultados no estudo dos mais diferentes tipos de materiais. No modo não contato, as forças de interação são atrativas, no entanto estas são fracas da ordem de 10^{-12} N. Por outro lado, no modo contato, existe uma pequena força repulsiva entre a agulha e a amostra, a qual é da ordem de 10^{-6} a 10^{-9} Newton (N). A figura 17 mostra um esquema do modo de trabalho do sistema [18].

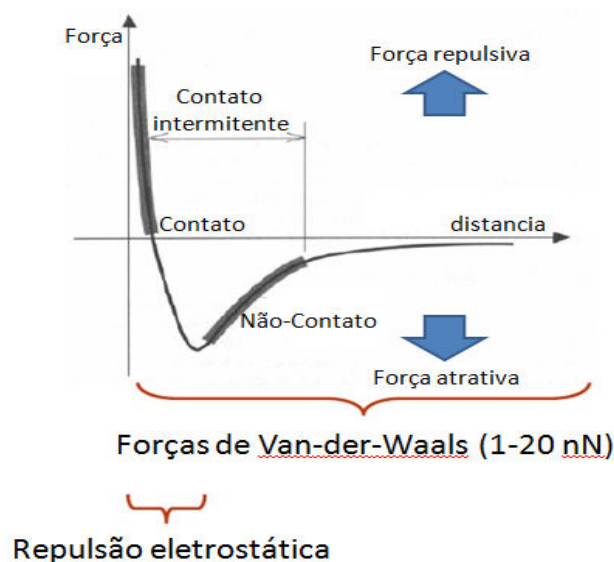


Figura 17: Curva de força pela distância de separação entre a ponta de prova e a superfície. [46]

A Figura 18 mostra duas imagens de AFM obtidas por Jesus *et al* [17] para filmes contendo o polieletrólito 3-n-propilpiridínio silsesquioxano e ftalocianina tetrasulfonada de cobre. Pode ser observada a diferença da topografia entre as imagens assim como a rugosidade para o filme contendo apenas 5 bicamadas (27,33 nm) que é muito menor do que a encontrada para o filme com 10 bicamadas (44,74 nm) [60].

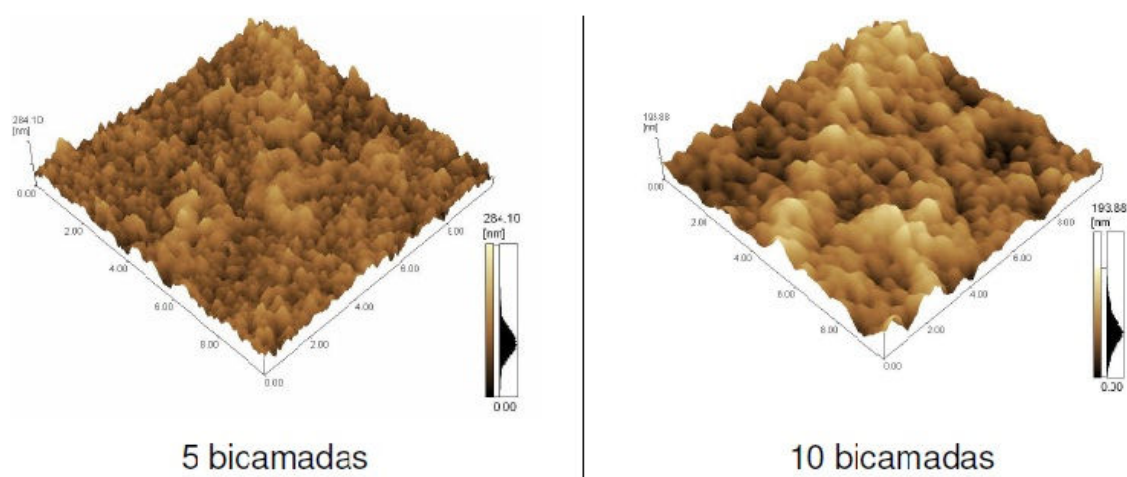


Figura 18: Imagens de AFM de Filmes com 5 e 10 bicamadas do filme (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)[20].

1.12 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica (VC) é a técnica mais usada para se adquirir informação qualitativa sobre reações eletroquímicas. O extenso uso da VC é resultado de sua habilidade de fornecer rapidamente informações consideráveis sobre a termodinâmica de processos redox, a cinética de reações de transferência de elétrons ou processos de adsorção [49]. Normalmente a voltametria cíclica é sempre a primeira técnica a ser utilizada ao se realizar um estudo eletroanalítico, uma vez que esta também oferece uma rápida localização dos potenciais de oxirredução das espécies eletroativas [50].

A Técnica VC consiste em varrer linearmente o potencial de um eletrodo de trabalho estacionário, variando-se o potencial de forma triangular em função do tempo como descrito na Figura 19. Podendo ser obtidos um ou mais ciclos de varredura de potencial. Durante este processo, o potenciostato mede a corrente resultante do potencial aplicado e o gráfico resultante da corrente versus o potencial aplicado é denominado voltamograma cíclico [50,51].

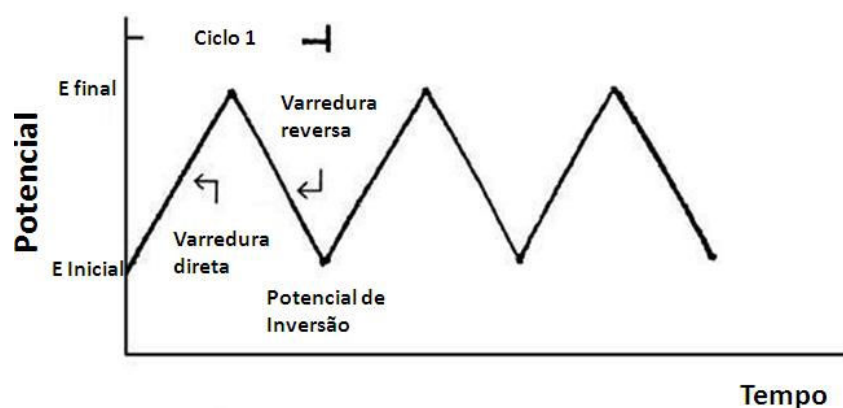


Figura 19: sinal de excitação potencial-tempo em um experimento de voltametria cíclica [51].

A Figura 20 ilustra a resposta esperada de um processo de oxirredução reversível durante um único ciclo de potencial. Assume-se que existe apenas a forma oxidada O inicialmente. Deste modo, um potencial negativo é escolhido para a primeira metade do ciclo, iniciando em um valor onde não ocorra redução. À medida que o potencial aplicado se aproxima do potencial característico do processo redox, um aumento na corrente catódica começa a se formar até que o pico seja atingido. Após passar pela região de potencial onde ocorre o processo redox, a direção da varredura de potencial é invertida. Durante varredura reversa, moléculas reduzidas (R), formadas na varredura direta durante a primeira metade do ciclo, e acumuladas próxima a superfície do eletrodo, são re-oxidadas gerando um incremento na corrente anódica de modo a formar um pico [49,51].

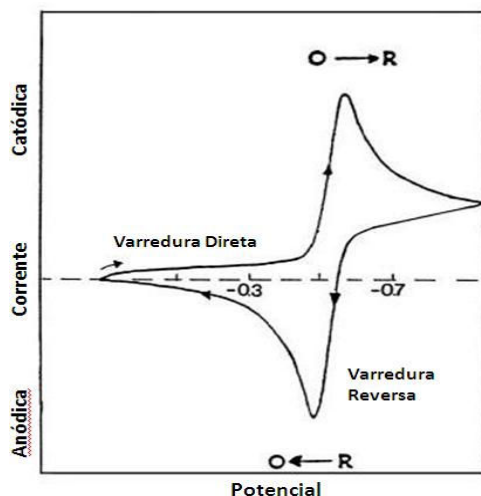


Figura 20: Voltamograma cíclico típico para um processo redox reversível [51].

Os principais parâmetros observados em um voltamograma cíclico são os potenciais de oxidação e redução (E_{pa} e E_{pc} , respectivamente), e as correntes de pico anódicas e catódicas (I_{pa} e I_{pc} , respectivamente) [51].

Na literatura podem ser encontrados muitos exemplos de estudos que utilizam a voltametria cíclica para caracterizar filmes automontados. Um

exemplo é descrito no trabalho de Alencar *et al* [52] que estudaram a influência da arquitetura de filmes contendo ftalocianinas de ferro e níquel (NiTsPc e FeTsPc) alternando com cloreto de polialilamina (PAH), em reações de transferência de elétrons. Quando depositados sobre ITO (Vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio), os filmes apresentaram dois pares redox, com $E_{1/2}$ em 0,54 V e 0,80 V (vs SCE) atribuídos a unidade da ftalocianina $[\text{TsPc}]^{6-}/[\text{TsPc}]^{5-}$ e $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, respectivamente. Em contraste apenas um par redox foi observado nos filmes de FeTsPc/PAH, em 0,45 V relativo a $[\text{TsPc}]^{6-}/[\text{TsPc}]^{5-}$. Esse comportamento pode estar relacionado à deposição das camadas. A deposição de PAH/NiTsPc foi mais eficiente do que PAH/FeTsPc, o que está relacionado a organização estrutural do PAH e dos grupos NiTsPc na estrutura inorgânica, permitindo um melhor empacotamento das bicamadas. A relação entre a corrente do pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura aumentou até 500 mV s^{-1} nos dois sistemas, indicando que a resposta eletroquímica dos filmes é governada pelo mecanismo de difusão de elétrons. O segundo processo redox dos filmes contendo NiTsPc/PAH se tornou totalmente reversível a altas velocidades de varredura, mostrando uma rápida transferência de carga. A Figura 21 indica que ocorre um aumento das correntes de pico com o aumento do número de bicamadas, para os eletrodos com 5, 10, 15 e 20 bicamadas contendo PAH/NiTsPc (a) e NiTsPc/PAH (b).

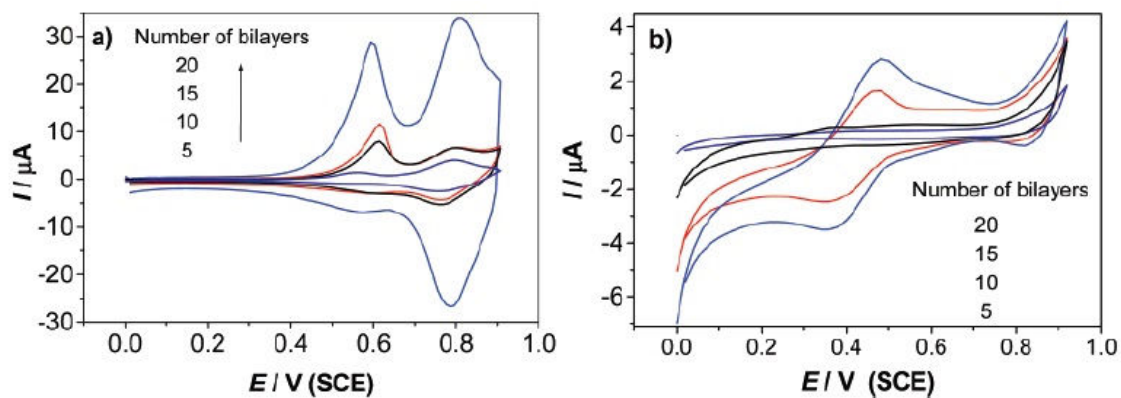


Figura 21: Voltamogramas cíclicos para (a) PAH/NiTsPc e (b) PAH/FeTsPc para diferentes números de bicamadas. Eletrólito: HCl 0,1 mol L⁻¹, velocidade de varredura 50 mV s⁻¹ [52].

2. OBJETIVOS

Neste trabalho tem-se por objetivo a preparação e caracterização de nanocompósitos na forma de filmes ultrafinos sobre substrato de FTO (lâmina de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor), de modo a obter eletrodos quimicamente modificados visando aplicações como sensores eletroquímicos com as seguintes estruturas:

(i) filmes formados por bicamadas intercalando-se o polícatión cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabíciclo[2.2.2] octano silsesquioxano (SiDb^+Cl^-) e o poliânion ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc) formando a seguinte arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_m$, onde m é o número de bicamadas.

(ii) filmes formados por bicamadas intercalando-se o polícatión cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy^+Cl^-) e o poliânion ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc) formando a seguinte arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_m$.

(iii) filmes com tetracamadas intercalando três polieletrólitos distintos: cloreto de 3-n-propil-1-azonia-4-azabíciclo[2.2.2] octano silsesquioxano (SiDb^+Cl^-), a goma do cajueiro (*Anacardium occidentale*) e a ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc), formando a arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, onde n é o número de tetracamadas.

(iv) filmes com tetracamadas formados pelos polieletrólitos pelo cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy^+Cl^-), a goma do cajueiro (*Anacardium occidentale*) e a ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc), formando a arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$.

Para atingir este objetivo as seguintes etapas abaixo definidas foram cumpridas:

1. Otimização das condições de deposição dos filmes tais como cinética de deposição, concentração e pH das soluções.
2. Caracterização e monitoramento do crescimento dos filmes através de técnicas espectrofotométricas tais como FTIR, UV-VIS e AFM.
3. Caracterização eletroquímica dos filmes automontados por voltametria cíclica.
4. Determinação de parâmetros voltamétricos dos filmes, visando avaliar a sensibilidade e seletividade dos mesmos.
5. Estudos voltamétricos dos diferentes filmes obtidos na presença de dopamina.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados na produção dos filmes foram o poliânion ftalocianina tetrassulfonada de níquel (NiTsPc) (Aldrich) e os polycations cloreto de 3-n-propil-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano (SiDb+Cl⁻) e o 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy⁺Cl⁻), ambos sintetizados pelo método sol-gel no Laboratório de Química de Superfícies do Instituto de Química da UNICAMP, os quais foram cedidos pelo Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem. Por fim, a goma do cajueiro extraída na região nordeste do Brasil, no estado do Piauí e purificada na forma de sal, a qual foi cedida pela colaboradora deste trabalho, a professora Dra Carla Eiras da Universidade Federal do Piauí (UFPI). Os demais reagentes utilizados foram puros e de grau analítico.

3.2. OBTENÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS

Os filmes automontados foram produzidos sobre FTO (óxido de estanho dopado com flúor) da Flexitec[®] (Rs= 10-20 Ω/cm^2). A limpeza dos substratos de FTO foi realizada pela lavagem com uma mistura de peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e água em uma proporção 1:1:5, onde procedeu-se o aquecimento e posteriormente secou-se os substratos. O segundo processo de lavagem foi realizado com álcool isopropílico em ebulição seguido de secagem a temperatura ambiente e novamente lavagem com clorofórmio a quente.

Os filmes utilizados foram fabricados através da técnica LbL de acordo com a descrição da Figura 22:

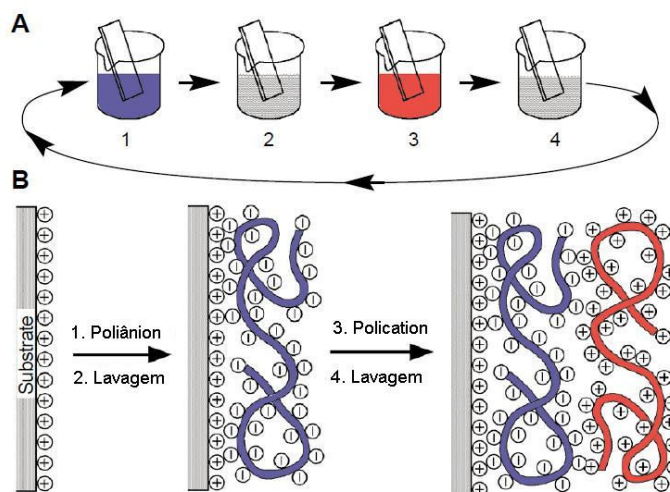


Figura 22: Representação esquemática do processo de construção de filmes através da técnica *Layer-by-Layer* [3].

Primeiramente o substrato limpo (FTO), carregado negativamente foi imerso na solução aquosa do policação SiDb^+Cl^- ou SiPy^+Cl^- , por cinco minutos. Após este período, o substrato foi colocado na solução de lavagem por um minuto e seco com auxílio de um jato de ar, sendo então formada a primeira camada. Posteriormente, submergiu-se o substrato na solução aquosa do polianion, neste caso, a ftalocianina tetrasulfonada de níquel por cinco minutos. Feito isso, colocou-se o substrato mais uma vez na solução aquosa de lavagem por um minuto, e secou-se sob fluxo de ar, formando-se a primeira bicamada. Este processo foi repetido até a obtenção do número desejado de bicamadas.

Foram produzidos filmes contendo 1 a 15 bicamadas do $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e de $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, monitorando-se o crescimento por Espectroscopia de UV-VIS a cada duas bicamadas. As condições de preparo dos filmes estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições de preparo dos filmes contendo Cloreto de 3-n-propil-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2] octano silsesquioxano (SiDb^+Cl^-) ou 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy^+Cl^-) e ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc).

Solução	Concentração (mg/mL)	pH	Tempo de Deposição (min)
NiTsPc	2	3,0*	5
SiDb^+Cl^-	0,5	3,0*	5
SiPy^+Cl^-	2	3,0*	5
Solução de Lavagem após NiTsPc	-	3,0*	1
Solução de Lavagem após SiDb^+Cl^-	-	3,0*	1
Solução de Lavagem após SiPy^+Cl^-	-	3,0*	1

* O pH das soluções foram ajustados utilizando-se HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução da goma do cajueiro foi preparada adicionando-se 0,25 mL de etanol a 5,0 g da goma, que foi imediatamente dissolvida em 100 mL de água Milli-Q sob agitação por 24 h, seguida por filtração, sendo seu pH ajustado para $\text{pH}=6,0$. A solução filtrada foi estocada e conservada em refrigerador a baixa temperatura ($\sim 7^\circ\text{C}$) para evitar que a mesma se degradasse [14]. Os filmes foram depositados em quatro multiestruturas distintas: (i) $(\text{SiPyCl}/\text{NiTsPc})_n$, (ii) $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, (iii) $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_m$ e $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_m$. Os parâmetros usados para a construção dos filmes de arquitetura em tetracamadas foram os mesmos descritos na Tabela 3, porém, o procedimento utilizado foi diferente e está ilustrado na figura 23. Como a goma tem caráter de poliânion, esta é adicionada ao filme entre camadas do polycation utilizado (SiPy^+Cl^- ou SiDb^+Cl^-), formando então arquitetura em tetracamadas.

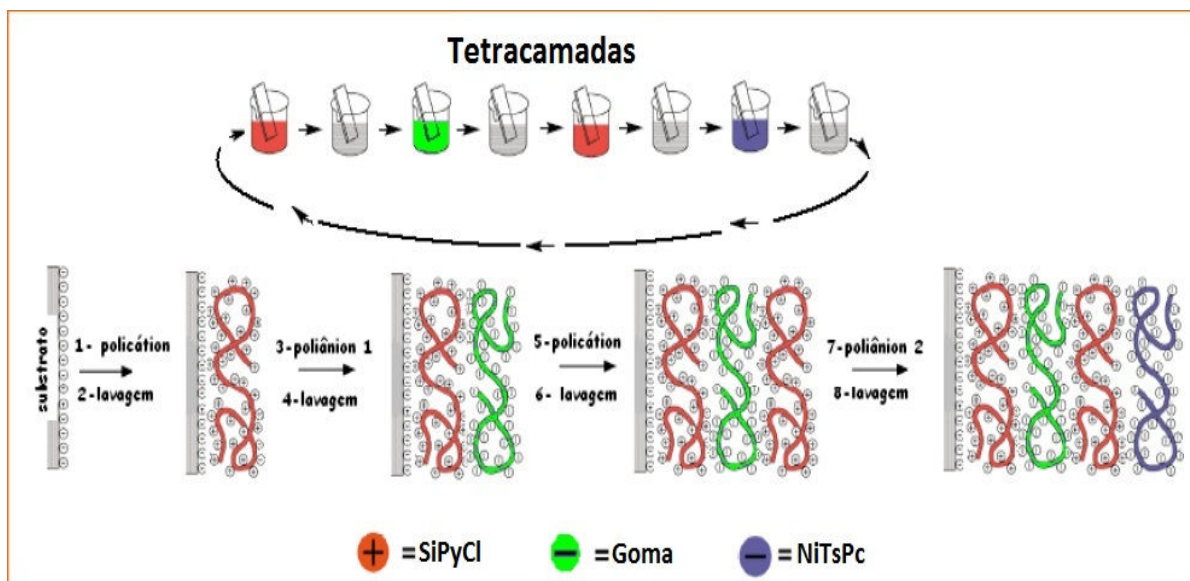


Figura 23: Representação esquemática do processo de construção de filmes com arquitetura em tetracamadas através da técnica *Layer-by-Layer*.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS

3.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS

As medidas de espectroscopia de UV-VIS foram realizadas para caracterizar e monitorar o crescimento dos filmes. As medidas foram feitas a cada bicamada ímpar, ou seja: 1, 3, 5, 7, 9 e assim por diante até a décima quinta bicamada. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Varian Cary 50 Bio. O crescimento dos filmes foi monitorado a partir da banda-Q da ftalocianina no comprimento de onda entre 620 e 690 nm, já que é o único polieletrólito, dentre os utilizados, a apresentar absorbância na região do UV-VIS. Através da espectroscopia de UV-VIS, fez-se o estudo da cinética de crescimento dos filmes.

3.4. CINÉTICA DE CRESCIMENTO DOS FILMES ATRAVÉS DE UV-VIS

Este estudo foi realizado para dois filmes automontados de (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc) e (SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc), monitorando-se o crescimento da terceira camada de NiTsPc por espectroscopia na região do UV-VIS, tomando-se como base a banda de absorção mais intensa desta ftalocianina (banda dimérica), em substrato FTO. A deposição foi feita para vários intervalos de tempos de imersão, seguidos por uma etapa de lavagem e outra de secagem em jato de ar. Em um mesmo filme os tempos de deposição foram os mesmos para as três camadas.

3.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A caracterização vibracional deste filmes LbL foi realizada via espectroscopia FTIR. Para fazer as medidas de FTIR, filmes de 30 bicamadas e 20 tetracamadas foram montados sobre substrato de silício. As medidas foram obtidas em um equipamento Shimadzu IR-Prestige 21 no modo de transmissão com 128 scans e resolução espectral de 4 cm⁻¹ em atmosfera ambiente em uma faixa espectral de 400 a 2000 cm⁻¹.

3.6. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Para investigar a morfologia dos filmes automontados, foram realizadas análises por AFM no modo contato da superfície de filmes contendo 1, 3, 5, 7, 9, 11 tetra e bicamadas dos filmes. Também foram feitas medidas do substrato FTO. Todos os filmes foram preparados nas mesmas condições experimentais, especificadas anteriormente. Os estudos foram realizados em um aparelho Shimadzu AFM 9600.

3.7. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Voltamogramas cíclicos foram coletados utilizando um potenciostato μ Autolab pgstat type III. A cela eletroquímica utilizada possuía capacidade de 10 mL, contendo três eletrodos: um eletrodo auxiliar de platina (área de 0,592 cm²), eletrodo de referência de Ag/AgCl, e o eletrodo de trabalho, o qual constitui os filmes automontados produzidos sobre FTO (área de 0,4 cm²). Foram realizados estudos em diferentes eletrólitos suporte (HCl 0,1 mol L⁻¹) e em diferentes velocidades de varredura na faixa de 10 a 100 mV.s⁻¹ em uma faixa de potencial de 0,0 V a 1,6 V.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CINÉTICA DE CRESCIMENTO DOS FILMES AUTOMONTADOS

Para otimizar o processo de fabricação dos filmes e minimizar o desperdício de material, foi investigado primeiramente o tempo necessário para que houvesse uma completa adsorção do material ao substrato. Realizou-se então, um estudo de cinética de adsorção de uma bicamada dos materiais utilizados para a preparação dos filmes ao substrato. Este estudo foi realizado para dois filmes com arquitetura distintas (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc) e (SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc), com três bicamadas. Monitorou-se o crescimento por UV-VIS, acompanhando-se o crescimento da banda mais intensa da ftalocianina de níquel em 620 nm. Estudos sobre a cinética de adsorção já foram feitos para filmes contendo POMA [53], azocorante Maco-co-DR13 [10] e quitosana [11]. O modelo proposto para o processo de adsorção nestes três casos é expresso na equação 5:

Equação 5:

$$A = k_1 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right] + k_2 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)^n \right]$$

Onde k_1 , k_2 e n são constantes e τ_1 e τ_2 são tempos característicos associados aos processos de adsorção rápido e lento, respectivamente. A primeira exponencial corresponde a uma cinética de adsorção rápida referente aos primeiros 10s de imersão, enquanto que a segunda exponencial por apresentar o parâmetro t^n é conhecida como equação de Johnson-Mehl-Avrami e o tempo característico deste processo de 100 a 300 s [10-11, 53]

Pode-se supor que para o primeiro processo, considerado rápido, as moléculas são atraídas da solução para o substrato devido às interações e forças eletrostáticas, enquanto que para o segundo processo, considerado lento, corresponde à etapa de rearranjo estrutural das moléculas adsorvidas ao substrato, buscando minimizar energias de ligação [53]. A figura 24 mostra a curva do crescimento do filme em função do tempo de imersão do substrato na solução do polieletrólito, para a terceira camada de NiTsPc.

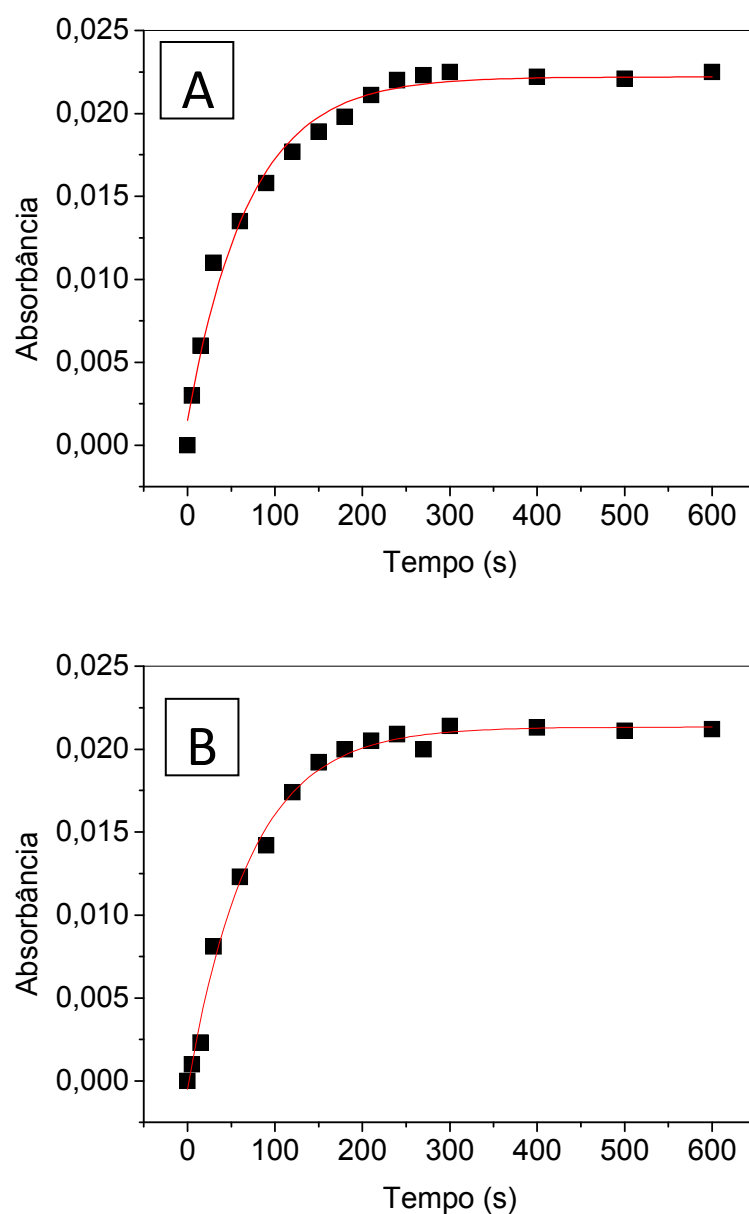


Figura 24: Variação da absorbância máxima em função do tempo de imersão do substrato na solução de NiTsPc em pH=3 (A) policação SiDb+Cl⁻ (B) policação SiPy⁺Cl⁻.

O processo de adsorção tende a saturação após aproximadamente 240 s de imersão. Portanto, baseado na curva de crescimento da Figura 25, o tempo de imersão utilizado na fabricação dos filmes automontados foi de 300 s (5 min). Este tempo também foi utilizado nos filmes contendo a goma. Tal resultado coincide com os resultados observados na literatura para filmes contendo os sistemas: Ch/NiTsPc, PAH/NiTsPc e PAH/Chichá/PAH/NiTsPc [2,

6, 10, 18, 53]. Para as soluções de lavagem, que ocorrem após cada imersão no polieletrólito, utilizou-se o tempo de 1 minuto, conforme apresentado na Tabela 4.

4.2. MONITORAMENTO DO CRESCIMENTO DOS FILMES

Filmes LbL contendo ftalocianinas tetrassulfonadas são reportados na literatura a partir da utilização de soluções aquosas em diferentes valores de pH. Por exemplo, filmes LbL de PANI com MTsPc (M= Ni ou Fe) e PVS (ácido polivinil sulfônico) foram fabricados a partir da utilização de soluções aquosas de ambos os polieletrólitos em pH=3 [12]. A NiTsPc também foi utilizada em filmes com pH = 4, tendo como polycation poliamidoamina (PAMAN) e juntamente com nanotubos de carbono incorporados [10]. Zampa *et al* [13] produziram filmes em tetracamadas de PAH/Goma/PAH/MTsPc (M = Ni ou Fe) gomas Caraia ou Chichá utilizando pH= 2,5. Em valores abaixo de 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 pKa = 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 [13, 20]. Diferente desses valores de pH, Kitagawa *et al* [2] 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 [7] utilizaram o pH= 8 na fabricação dos filmes. Jesus *et al* [60] também empregaram o pH = 8 para o crescimento

dos filmes ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$), pois ambos os polieletrólitos apresentam-se dissociados neste pH.

Diferente do acima citado, no presente trabalho, para o crescimento dos filmes contendo SiPy^+Cl^- e SiDb^+Cl^- , escolheu-se $\text{pH} = 3,0$. Levando-se em consideração que no caso do substrato carregado negativamente (FTO), quanto maior a protonação dos polications maior a sua interação com o mesmo, conseqüentemente maior será a quantidade de sítios ativos disponíveis para a interação com NiTsPc. Com relação a maior adsorção de NiTsPc, segundo Bertoncello *et al* [54], o pH não exerce influência significativa na dissociação das ftalocianinas tetrassulfonadas, pois seu pK_a é menor que 1. Logo, em $\text{pH} = 3,0$, muitos grupos SO_3^- estão disponíveis para interagir com o polication.

A Figura 25 mostra um espectro de UV-VIS de uma solução de NiTsPc em $\text{pH} = 3$. As duas bandas intensas presentes no espectro da NiTsPc, uma em 621 nm e a segunda em 658 nm, estão relacionadas às espécies diméricas e monoméricas da NiTsPc, respectivamente [54,55]. Em solução, a ftalocianina assume preferencialmente a forma das espécies diméricas, pois a banda em 621 nm é mais intensa, conforme também foi relatado na literatura [10,13,25].

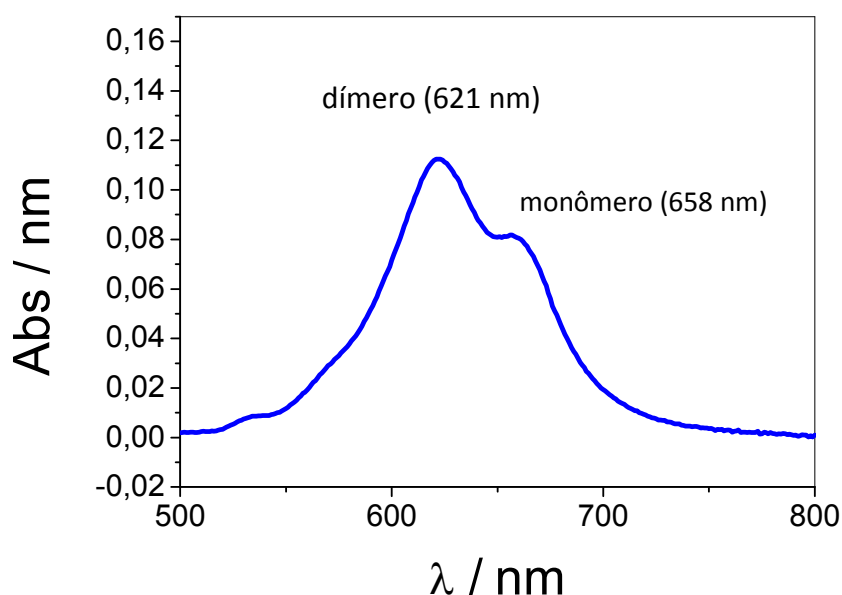


Figura 25: Espectro de absorção na Região do UV-Vis da solução do polieletrólito NiTsPc em H₂O Milli-Q, em uma concentração $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

As macromoléculas de ftalocianina apresentam uma banda isolada, localizada no final do vermelho no espectro visível, por volta de 670 nm, também conhecida como Banda Q [55]. A Banda Q é proveniente da energia resultante das interações entre o metal central e os ligantes axiais presentes na estrutura das ftalocianinas e é relativa às transições dos elétrons para o nível LUMO (orbital não-ocupado de menor energia) [55]. Outra banda característica ocorre por volta de 300 e 400 nm, denominada banda B ou Soret. Essas absorções são atribuídas às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel macrocíclico da ftalocianina [55].

No caso das ftalocianinas tetrassulfonadas, a incorporação dos grupos sulfônicos (SO_3^-) substituintes introduz um efeito de agregação (dimerização) que ocorre entre o metal da unidade ftalocianina e um ligante coordenado axialmente ao metal central. O resultado desta interação pode ser observado no espectro de UV-VIS na região da Banda Q pelo deslocamento da absorção

máxima, inicialmente em 670 nm para aproximadamente 620 nm [54]. A banda Q foi a região do espectro monitorada para observação do crescimento dos filmes automontados, pois nenhum dos outros polieletrólitos utilizados absorvem nesta região.

As Figuras 26 e 27 mostram espectros de absorção na região do visível obtidos durante o monitoramento do crescimento dos filmes: $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$. O estudo foi realizado analisando-se cada bicamada ímpar crescida (1, 3, 5, 7, 9..., 15). Os perfis dos espectros são semelhantes aos da solução de ftalocianina de níquel. Diferente do que foi observado por Santos [25] onde a NiTsPc imobilizada com POMA na forma de filme LbL mostra a predominância das espécies monoméricas, em concordância com Siqueira *et al* [11]. No entanto, nota-se um pequeno deslocamento de suas bandas de absorção em relação aos espectros de suas respectivas soluções. O deslocamento observado pode estar relacionado com a conformação adotada pelas moléculas no interior do filme ou por interações moleculares entre os materiais [10, 11, 13, 14].

Resultados semelhantes foram observados para os sistemas compostos por quitosana e ftalocianinas de cobre (Ch/CuTsPc) onde as bandas de absorção referentes às espécies diméricas e monoméricas foram observadas respectivamente, em 610 nm e 690 nm em solução, no entanto quando filmes contendo quitosana foram montados as bandas se deslocaram para maiores comprimentos de onda (617 e 692 nm). Para o sistema Ch/NiTsPc, as bandas apresentaram um deslocamento de 620 nm para 615 nm e de 655 nm para 670 nm. [11] A Tabela 5 mostra a relação entre o comprimento de onda e o

aumento da absorbância das bandas monoméricas e diméricas da ftalocianina nas diferentes arquiteturas estudadas, na medida em que mais camadas dos filmes foram sendo depositadas.

Pode-se observar que para os filmes com arquitetura ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$) e ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$), a presença da goma aumenta a proporção de espécies monoméricas (em relação a solução), imobilizados nos filmes. Isto reflete a organização das moléculas sobre o filme, pois com o aumento de ftalocianina monomérica na estrutura do filme teríamos camadas mais organizadas, possibilitando assim uma melhor resposta eletroquímica. Pela Tabela 5, pode ser constatado que os valores de absorbância relativos às espécies diméricas e monoméricas para os filmes ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$) e ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$), é quase duas vezes maior que para as espécies monoméricas. Por outro lado, para os filmes contendo a goma ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$ e $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$), esta relação de absorbância entre as espécies diméricas e monoméricas torna-se mais próxima da unidade, indicando um aumento da proporção das espécies monoméricas para estes filmes em relação aos filmes sem a goma. Tais resultados constituem um indicativo de que a presença da goma no filme minimiza a dimerização da ftalocianina no filme.

Este efeito já não é observado para os filmes com arquitetura ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$) e ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$) onde observa-se desde as primeiras bicamadas a predominância da banda dimérica da ftalocianina nos espectros, também observa-se que a banda monomérica não fica bem definida, principalmente para filmes com arquitetura ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)

Tabela 5: Relação entre comprimento de onda e absorbância das bandas monoméricas e diméricas da ftalocianina para os filmes com arquitetura (SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc), SiDb⁺Cl⁻/Goma/SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc), (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc), (SiPy⁺Cl⁻/Goma/ SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc) contendo diferentes números de bicamadas.

nºbi/tetra camadas	(SiDb ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc)		(SiDb ⁺ Cl ⁻ /Goma/ SiDb ⁺ Cl ⁻ /NitsPc)		(SiPy ⁺ Cl ⁻ /NitsPc)		(SiPy ⁺ Cl ⁻ /Goma/ SiPy ⁺ Cl ⁻ /NitsPc)	
	Abs _{mon}	Abs _{dim}	Abs _{mon}	Abs _{dim}	Abs _{mon}	Abs _{dim}	Abs _{mon}	Abs _{dim}
	(668)	(617)	(670)	(618)	(671)	(620)	(670)	(625)
1	0,01	0,029	0,019	0,012	-	-	-	-
3	0,019	0,042	0,024	0,026	0,0051	0,015	0,017	0,027
5	0,028	0,069	0,027	0,033	0,020	0,037	0,030	0,043
7	0,038	0,074	0,035	0,049	0,035	0,058	0,052	0,067
9	0,05	0,1	0,037	0,058	0,047	0,096	0,082	0,088
11	0,072	0,13	0,048	0,075	0,074	0,122	0,108	0,115
13	0,082	0,15	0,054	0,087	0,097	0,161	0,131	0,134
15	0,096	0,18	0,061	0,11	0,136	0,183	0,150	0,157

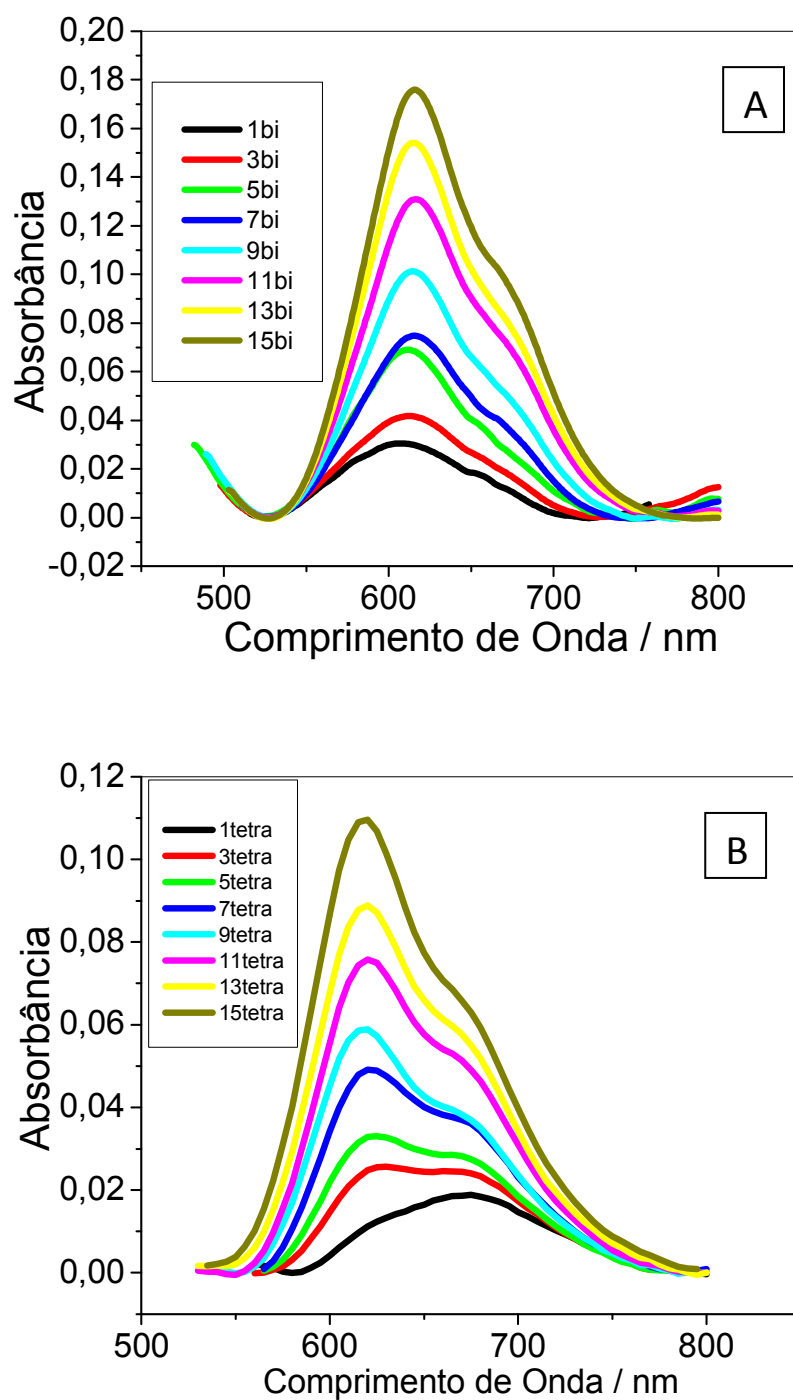


Figura 26: Espectros de absorção no UV-VIS para filmes automontados de **(A)** $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, com diferentes bicamadas **(B)** $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, com diferentes bicamadas. Figura inserida: Relação entre a absorbância em função do número de bicamadas.

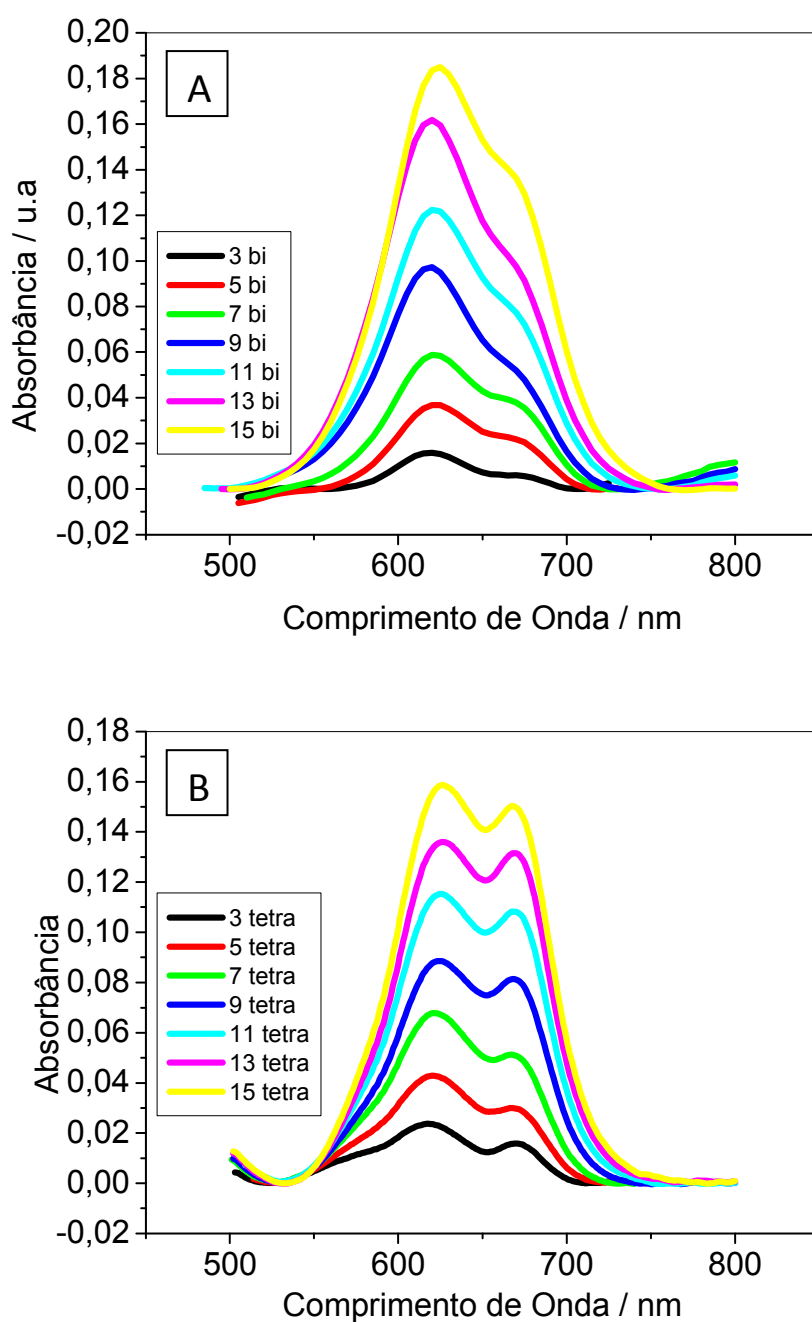


Figura 27: Espectros de UV-Vis para filmes automontados de arquitetura **(A)** ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$), e **(B)** ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$), com diferentes bicamadas.

Para o filme com arquitetura ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$), observou-se o deslocamento das bandas de absorção das espécies diméricas de 621 para 617 nm e das espécies monoméricas de 658 para 668 nm. Um resultado semelhante foi observado para o filme com arquitetura ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)_n, onde para a banda dimérica ocorreu um

deslocamento de 621 para 618 nm e para banda monomérica um deslocamento de 658 para 670 nm. Já para os sistemas em bicamadas a base de SiPy^+Cl^- , o deslocamento observado para a banda dimérica, foi de 621 para 620 nm enquanto que a banda monomérica deslocou-se 658 para 671 nm. Para o filmes contendo a goma, $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, o deslocamento também foi observado, porém para a banda referente à forma dimérica, o deslocamento ocorreu de 621 para 625 nm, diferentemente do observado para os outros três filmes. A banda referente à forma monomérica deslocou-se de 658 para 670 nm, como observado anteriormente. A Tabela 6 resume todos os deslocamentos das bandas Q da ftalocianina encontradas nos espectros dos respectivos filmes. Este deslocamento para comprimentos de onda maiores, pode indicar uma maior sinergia entre as camadas para os filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$.

Tabela 6: Comprimentos ondas observados para as bandas Q (referentes às formas dimérica e monomérica) da ftalocianina em solução e na forma de filmes LbL.

Arquitetura	Banda Dimérica (nm)	Banda Monomérica(nm)
NiTsPc	621	658
$(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$	620	671
$(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$	617	668
$(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$	625	670
$(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$	618	670

Pode ser observado que para os espectros dos filmes com as gomas (Figuras 26B e 27B), já nas primeiras tetracamadas, as bandas relativas às espécies monoméricas apresentam-se mais intensas quando comparadas com

os filmes sem a goma (Figuras 26A e 27A). Tal comportamento é mais evidenciado para o filme contendo arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, no qual as bandas referentes as espécies monoméricas apresentam relativa intensidade para todas as tetracamadas monitoradas. O comportamento distinto observado para o filme com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ pode estar relacionado a quantidade de sítios positivos disponíveis. A presença da goma que tem caráter de poliânion, entre camadas do polycation SiPy^+Cl^- aumenta a disponibilidade de sítios positivos para interação eletrostática. Essa interação aumentada faz com que uma maior quantidade de espécies monoméricas esteja presente no filme automontado. Esse aumento na interação também justifica o deslocamento da banda dimérica deste filmes para um comprimento de onda maior (620 nm para 625). Isso significa que a energia dos filmes é menor indicando um maior sinergismo entre as camadas. Essa característica é benéfica para a arquitetura do filme, já que uma maior quantidade de espécies monoméricas indica uma melhor organização das camadas do filme LbL. Além disso, a presença de agregados de ftalocianina dimérica dá lugar à forma monomérica. No caso dos filmes com a arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, este mesmo comportamento ocorre no entanto em menor proporção e apenas nas primeiras tetracamadas provavelmente devido a menor estabilidade encontrada para o SiDb^+Cl^- na superfície do filme. Uma hipótese proposta neste caso é que apesar do crescimento do filme ocorrer, a interação entre SiDb^+Cl^- e Goma não é tão intensa, provavelmente devido a menor solubilidade do polycation na solução de SiDb^+Cl^- (0,5 mg/mL) em relação à solução de SiPy^+Cl^- (2 mg/mL). Como SiDb^+Cl^- tem uma solubilidade reduzida, a menor quantidade do polycation

presente nas camadas do filme pode prejudicar a formação do mesmo à medida que se adiciona, a goma do cajueiro como um poliânion entre as camadas do polícatión.

O monitoramento do crescimento das bandas mais intensas entre 600 nm e 700 nm dos filmes, mostrou que a relação entre absorbância do filme e o número de bicamadas ocorre linearmente indicando que a mesma quantidade de material é adsorvida a cada camada depositada. As Figuras 28A e 28B mostram a absorbância das bandas monoméricas e diméricas da ftalocianina para todas as arquiteturas estudadas em função do número de camadas.

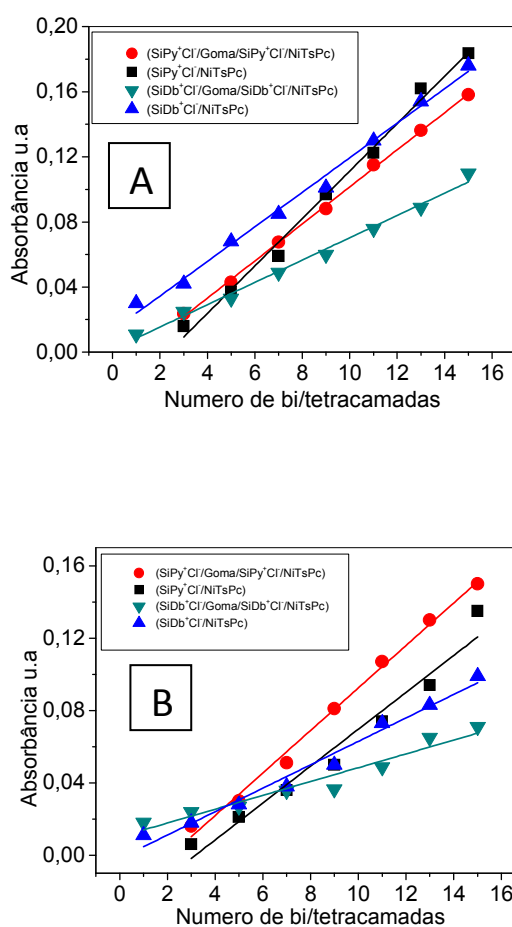


Figura 28: Relação entre a absorbância das bandas nos espectros de UV-VIS da NiTsPc em função do número de bicamadas em (A) aproximadamente 625 nm (banda dimérica) e (B) aproximadamente 670 nm (banda monomérica) dos filmes com diferentes arquiteturas em função do número de bi/tetracamadas.

Pode-se observar uma maior linearidade na banda dimérica e monomérica com o filme com SiPy^+Cl^- , tanto na presença da goma quanto na ausência da mesma. No entanto, percebe-se que a goma aumenta a linearidade da banda monomérica como mostrado na Tabela 7, o que indica que a goma incrementa a disponibilidade de cargas nas arquiteturas onde está presente, o que proporciona uma maior adsorção dos polieletrólitos, conseqüentemente maior a intensidade da banda.

O mesmo comportamento não ocorre com o SiDb^+Cl^- com e sem goma. Apesar dos filmes contendo as arquiteturas $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, apresentarem absorbâncias maiores desde as primeiras camadas, as correlações lineares foram menores, principalmente após a incorporação da goma, indicando que a formação do filme não ocorre de maneira tão organizada quando comparados com os filmes a base de SiPy^+Cl^- . Uma hipótese proposta neste caso é que apesar do crescimento do filme ocorrer, a interação entre SiDb^+Cl^- e Goma não é tão intensa, de acordo com o citado anteriormente.

A tabela 7 mostra os valores de correlação linear obtidos para todas as arquiteturas estudadas.

Tabela 7: Correlação Linear da absorbância com o número de camadas para o crescimento dos filmes contendo as quatro arquiteturas estudadas

Arquitetura	Correlação Linear (banda dimérica)	Correlação Linear (banda monomérica)
$(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$	0,99126	0,97633
$(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$	0,99624	0,95598
$(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$	0,99948	0,99226
$(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$	0,99102	0,93509

Através da tabela 7, pode-se constatar que o filme com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ apresenta boa correlação linear no incremento da absorbância com o número de tetracamadas, tanto para banda dimérica quanto para banda monomérica. Isto indica uma interação aumentada entre goma, polycation e ftalocianina tetrasulfonada de níquel, tornando o filme mais organizado, e portanto mais estável e sensível a medidas eletroquímicas.

4.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

As interações moleculares que governam o crescimento dos filmes entre a NiTsPc e os diferentes polieletrólitos foram investigadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho no modo de transmissão. O objetivo deste estudo consiste em encontrar interações específicas entre a ftalocianina e os polieletrólitos. Para tal, cresceu-se filmes contendo 30 bicamadas para arquiteturas $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, e filmes contendo 20 tetracamadas para arquiteturas $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, sobre substrato de silício. A Figura 29 mostra primeiramente o espectro obtido para o polycation SiPy^+Cl^- . O espectro do polycation apresenta bandas características dos grupos presentes em sua estrutura, tais como, a banda intensa e larga em 1087 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico Si-O-Si, duas bandas em 774 e 447 cm^{-1} respectivamente, referentes ao estiramento simétrico do grupo Si-O-Si e duas bandas características do anel piridínio em 1634 e 1488 cm^{-1} [20,48,53,56].

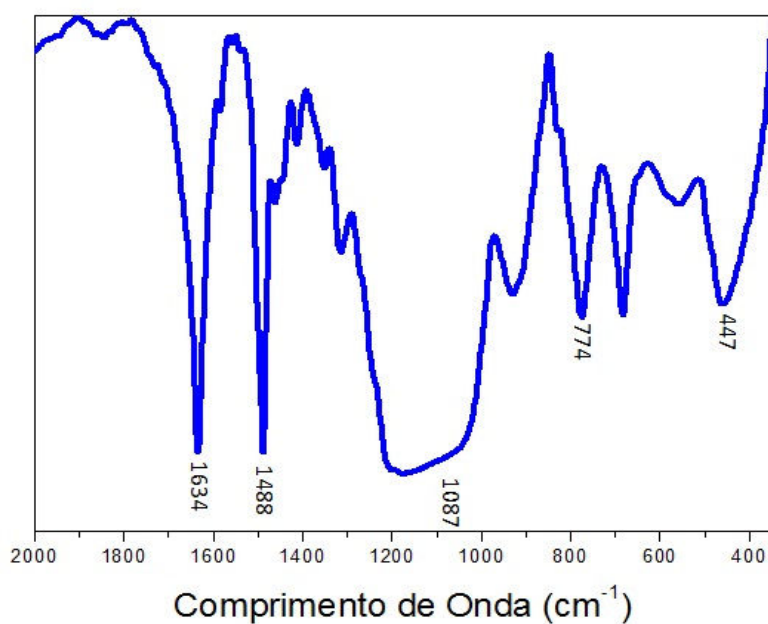


Figura 29: Espectro de FTIR do policação SiPy⁺Cl⁻ em pastilha de KBr (modo transmissão) com 128 varreduras, resolução espectral de 4 cm⁻¹ em atmosfera ambiente.

A Figura 30 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho para NiTsPc feito com pastilha de KBr.

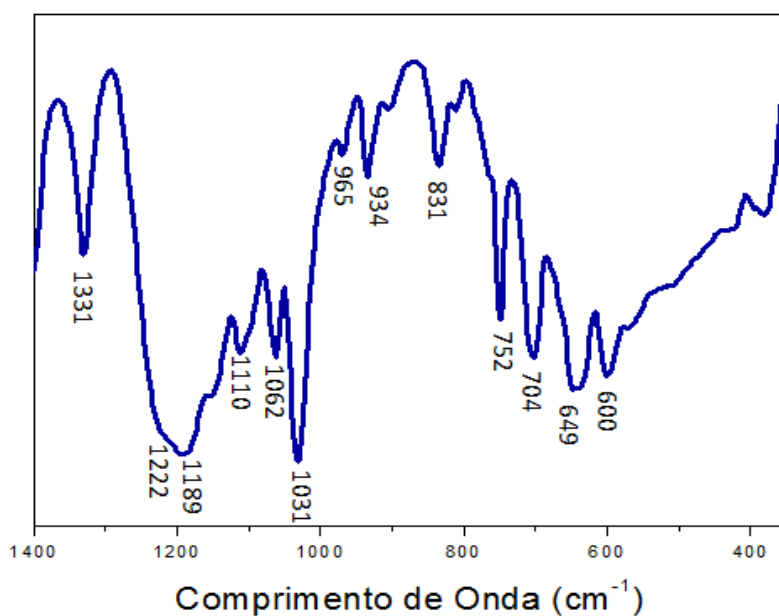


Figura 30: Espectro de FTIR do poliânion NiTsPc em pastilha de KBr (modo transmissão) com 128 varreduras, resolução espectral de 4 cm⁻¹ em atmosfera ambiente.

A Tabela 8, traz as atribuições dos principais picos observados nos espectros de FTIR da NiTsPc [20,47,57].

Tabela 8: Atribuições dos picos FTIR da NiTsPc. [20,47,57]

NiTsPc (cm ⁻¹)	Atribuições
600	Deformação C-C do anel benzênico fora do plano; Deformação C-H fora do plano
649	Respiração do macrociclo; Deformação C-H fora do plano
704	Deformação C-H fora do plano; C-H <i>wagging</i>
752	Deformação C-H fora do plano
831	Deformação C-H fora do plano; Deformação C-H <i>wagging</i>
934	Estiramento S-O simétrico
965	Estiramento S-O simétrico
1031	Estiramento S-O simétrico
1062	Estiramento S-O simétrico; Estiramento C-N
1110	Estiramento C-N
1113	Deformação C-H no plano
1189	Estiramento S-O assimétrico; Deformação C-H no plano
1222	Estiramento S-O assimétrico;
1331	Estiramento do pirrol; Estiramento C-C no isoindol; Estiramento C-N

A Figura 31 ilustra o espectro de FTIR da goma do cajueiro. Verifica-se uma banda em 2929 cm⁻¹ representando um CH de alifático, em 1645 cm⁻¹ referente a estiramento simétrico C=O e C=C, em torno de 1370 cm⁻¹ observa-

se um duplete característico de estiramento do anel aromático, em 1150 cm^{-1} atribuído a grupos CH_3 e em 1078 cm^{-1} de CO. [2,19,24]

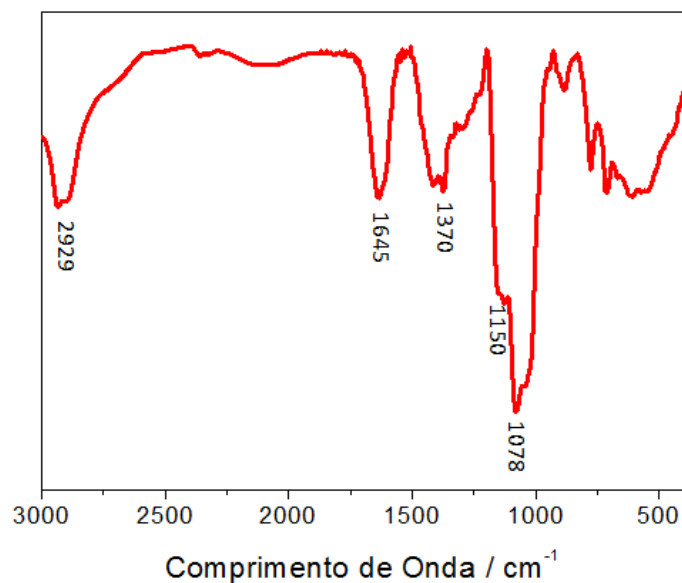


Figura 31: Espectro de FTIR da goma do cajueiro em pastilha de KBr 128 varreduras, resolução espectral de 4 cm^{-1} em atmosfera ambiente.

A Figura 32 ilustra os espectros de FTIR dos filmes contendo arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, no modo transmissão em comparação com o espectro de FTIR da NiTsPc em pastilha de KBr.

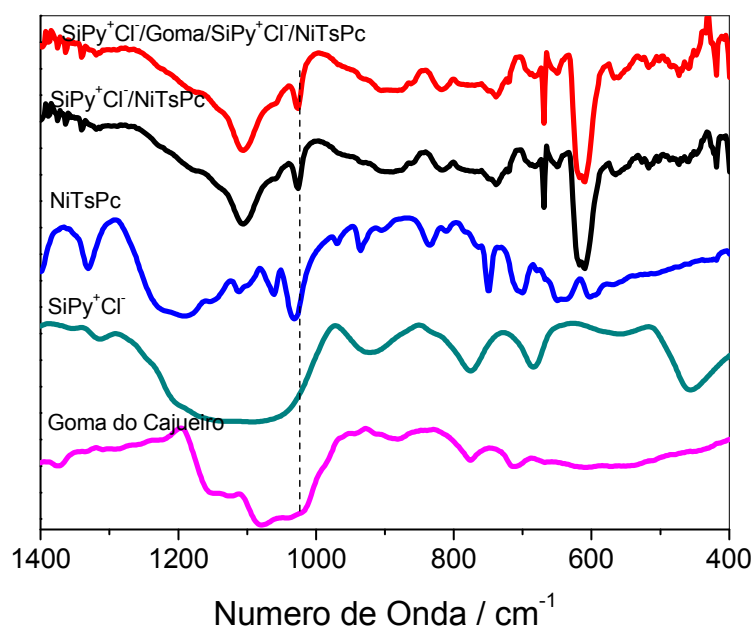


Figura 32: Espectros de FTIR dos filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{20}$ (A), $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{30}$ (B) e NiTsPc em pastilha de KBr (C).

Observa-se que para ambos os filmes, com e sem a goma do cajueiro na região de 1400 a 400 cm^{-1} , os espectros de FTIR são bastante semelhantes. Ao comparar os espectros obtidos para os filmes com o da NiTsPc em pastilha de KBr pode-se observar um deslocamento dos picos em 1034 cm^{-1} para 1026 cm^{-1} (estiramento simétrico dos grupos S-O) para menores números de onda, revelando que existem interações entre os grupos SO_3^- da NiTsPc e o anel piridínio da SiPy⁺Cl⁻ [11,18,12,53]. Estas interações iônicas atuam como força que mantém adsorvidos os polieletrólitos na superfície do substrato. Para o espectro de NiTsPc em KBr, a banda em 1031 cm^{-1} apresenta intensidade alta. Esta mesma banda, desta vez nos filmes, em ambas arquiteturas, possui menor intensidade. Este fato ocorre devido à interação dos grupos sulfônicos com o anel piridínio do polycation, pois restringe a vibração dos grupos sulfônicos resultando em uma diminuição da energia [53].

A Figura 33 mostra o espectro de FTIR do SiDb⁺Cl⁻. A banda em 1464 cm^{-1} é atribuída à vibração de grupos CH_2 ligado ao grupo n-propil. Os picos atribuídos a rede de sílica estão em $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si) e 935 cm^{-1} (Si-OH), similar ao observado para o SiPy⁺Cl⁻ [68].

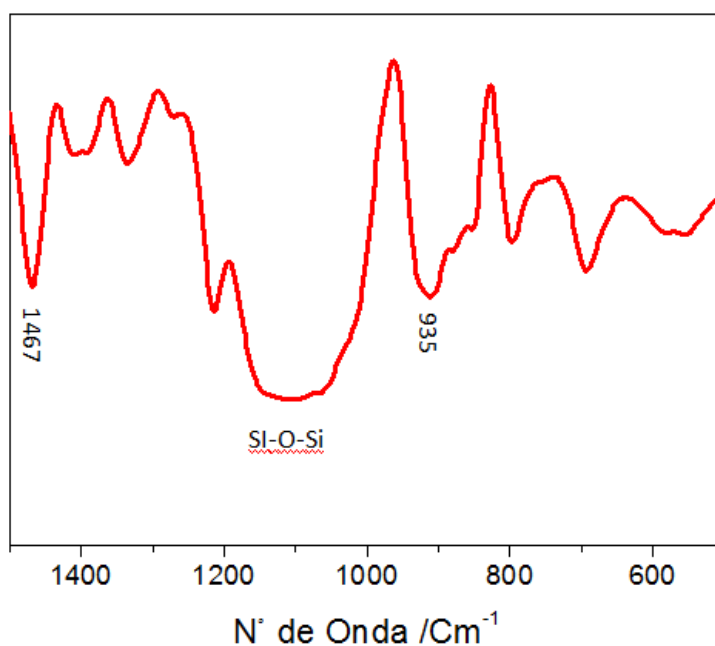


Figura 33: Espectros de FTIR do polieletrólito SiDb^+Cl^- em pastilha de KBr (modo transmissão) com 128 varreduras, resolução espectral de 4cm^{-1} em atmosfera ambiente.

A Figura 34 ilustra a comparação entre espectros de FTIR dos filmes contendo as arquiteturas $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{20}$ (A), $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{30}$ (B) e o espectro em pastilha de KBr do NiTsPc (C). Observou-se o deslocamento da banda em 1034 cm^{-1} para um comprimento de onda de 1026 cm^{-1} , como já observado para os filmes contendo o polieletrólito SiPy^+Cl^- em sua estrutura.

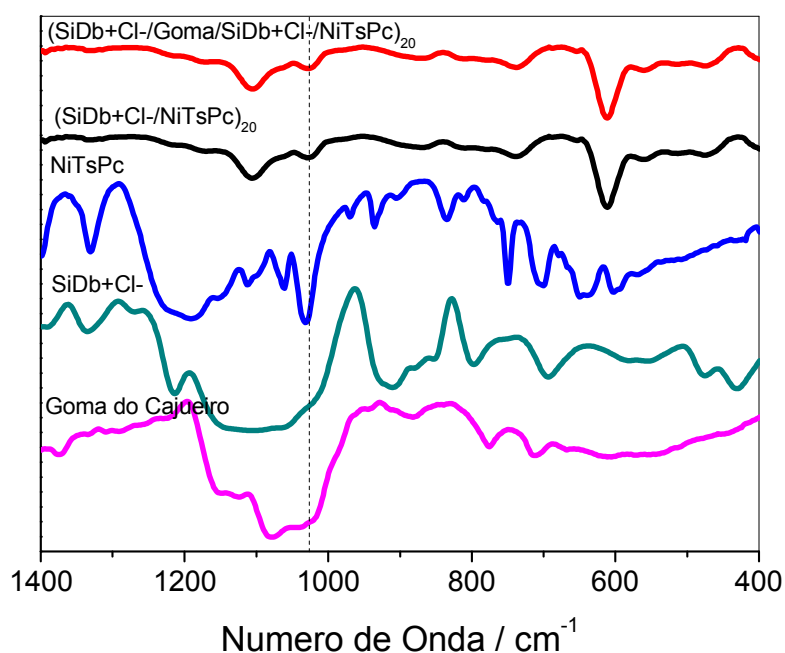


Figura 34: Espectros de FTIR dos filmes com arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{20}$ (A), $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{30}$ (B) e NiTsPc em pastilha de KBr.

A partir dos espectros dos filmes, pode-se comprovar que houve a transferência dos polieletrólitos da solução para o substrato a partir da interação eletrostática, de forma semelhante na presença e ausência da goma, o que pode ser comprovado pela similaridade dos deslocamentos das bandas relativas aos grupos SO^{3-} .

4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Para investigar a morfologia dos filmes empregados, a técnica de microscopia de força atômica foi utilizada. A Figura 35 mostra a imagem de AFM do substrato FTO limpo, cuja rugosidade encontrada foi de 39,542 nm.

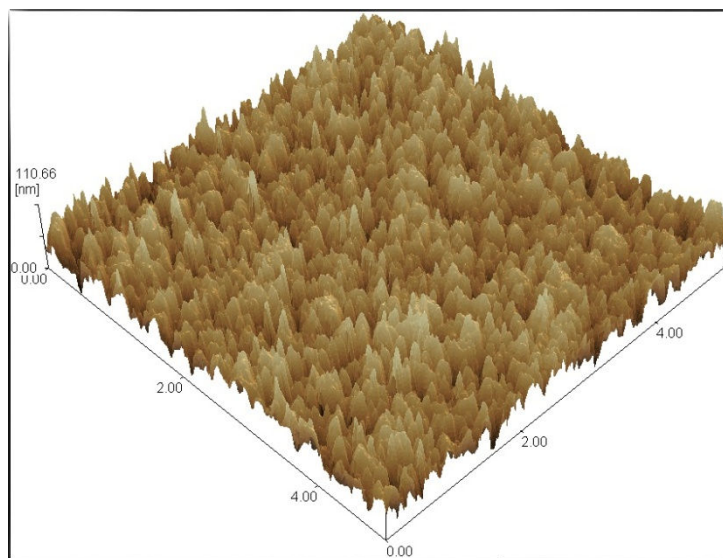


Figura 35: Imagens de AFM para o substrato FTO em uma área de 25 μm .

Medidas de AFM dos filmes contendo 3, 5, 7, 9 e 11 bi ou tetracamadas foram realizadas e as imagens são mostradas nas Figuras 36 a 39, respectivamente.

As Tabelas 9 e 10 mostram uma comparação entre a rugosidade média para os filmes contendo arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ (Tabela 9) e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ (Tabela 10).

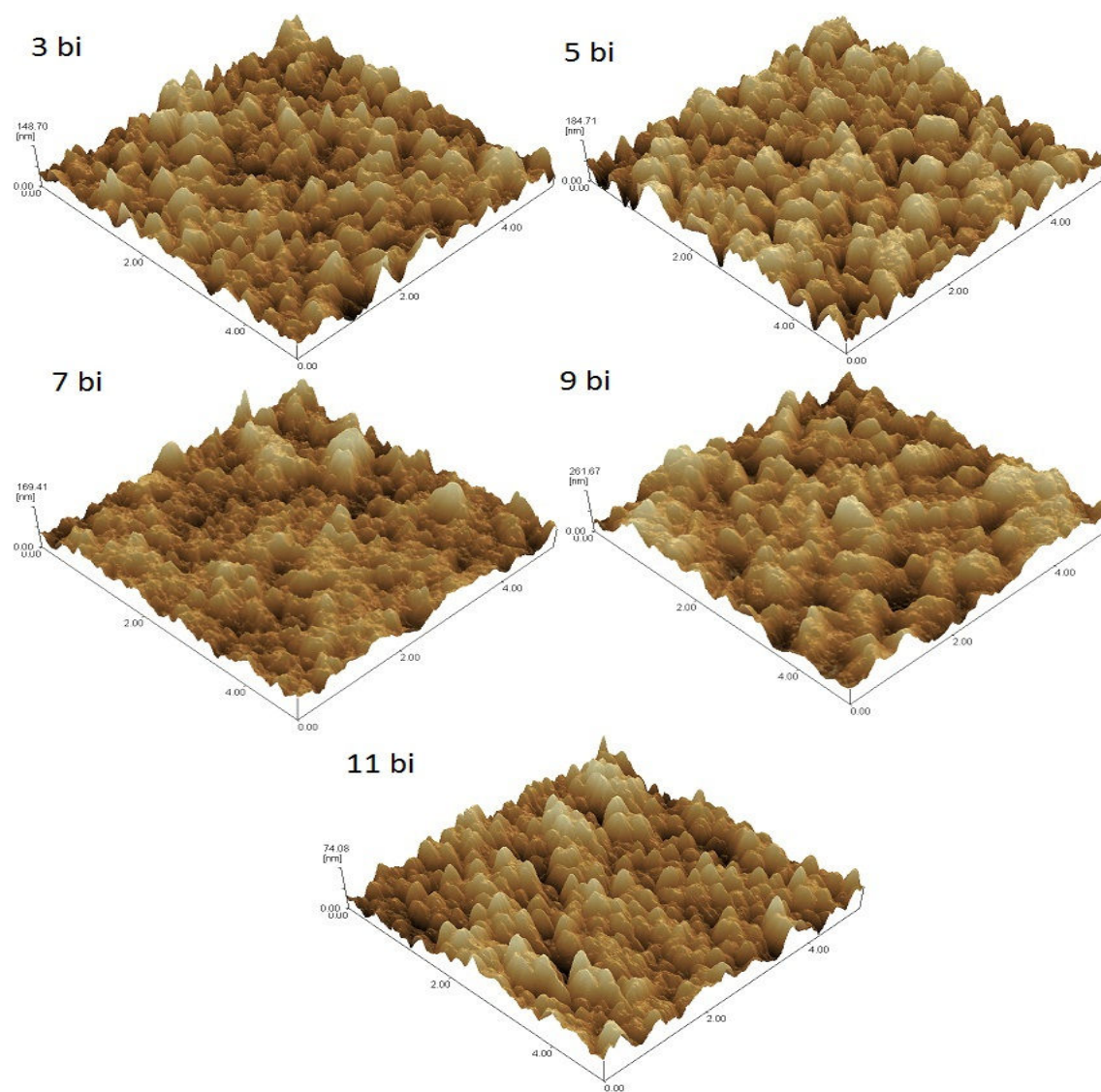


Figura 36: Imagens de AFM para os filmes com arquitetura $(\text{SiDb+Cl-NiTsPc})_n$, em uma área de $25 \mu\text{m}$.

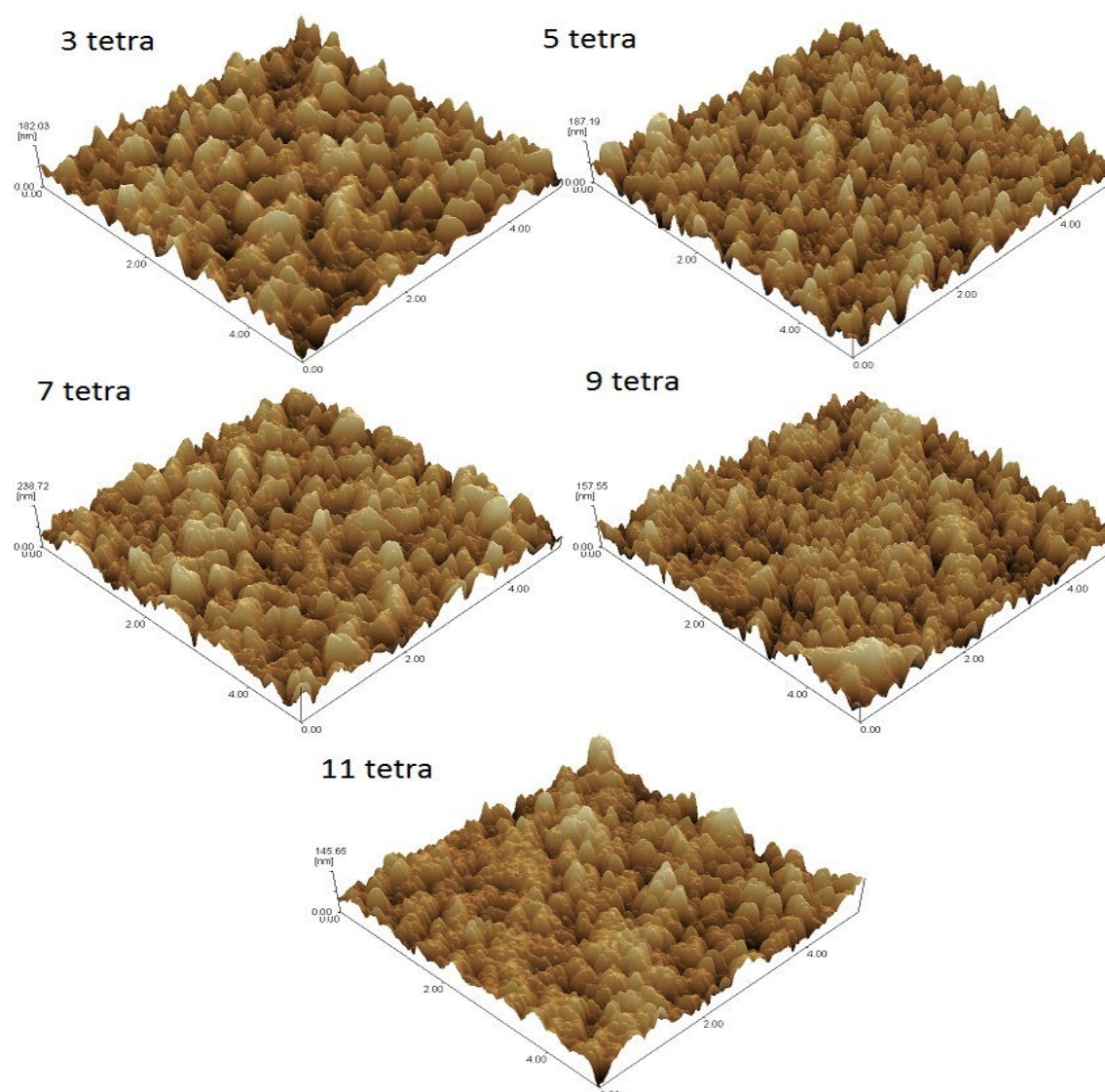


Figura 37: Imagens de AFM para os filmes com arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, em uma área de $25\ \mu\text{m}$.

Tabela 9: Rugosidade média (Rms) para os filmes automontados de $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ e $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ contendo diferentes números de tetra/bicamadas.

Número de Camadas	Rugosidade Média	Rugosidade Média (nm)
	(nm) $\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$	$(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$
FTO	39,542	39,542
3	30,567	27,102
5	29,875	26,895
7	20,866	33,792
9	30,184	23,403
11	27,943	17,993

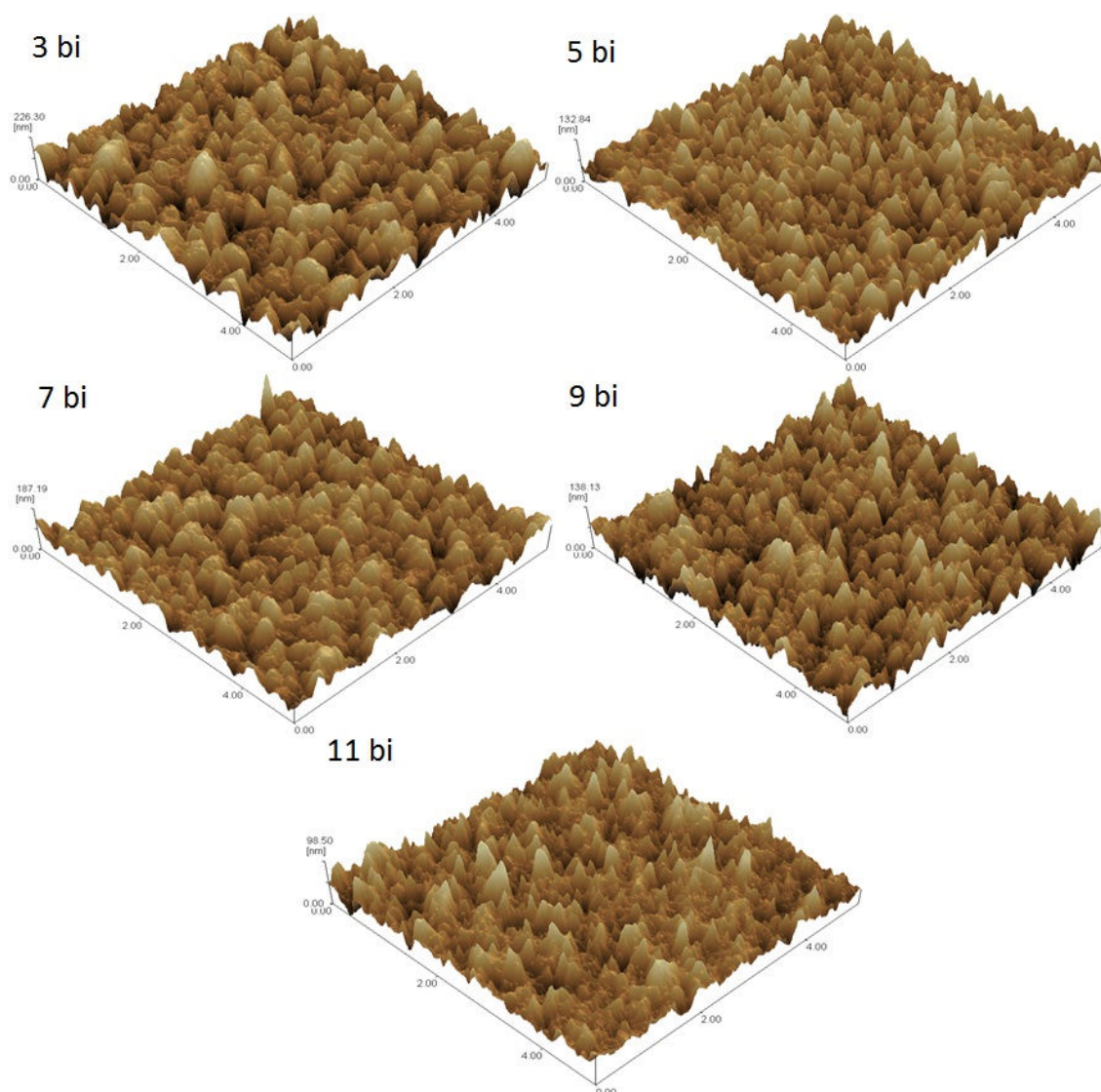


Figura 38: Imagens de AFM para os filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, em uma área de $25 \mu\text{m}$, com diferentes bicamadas.

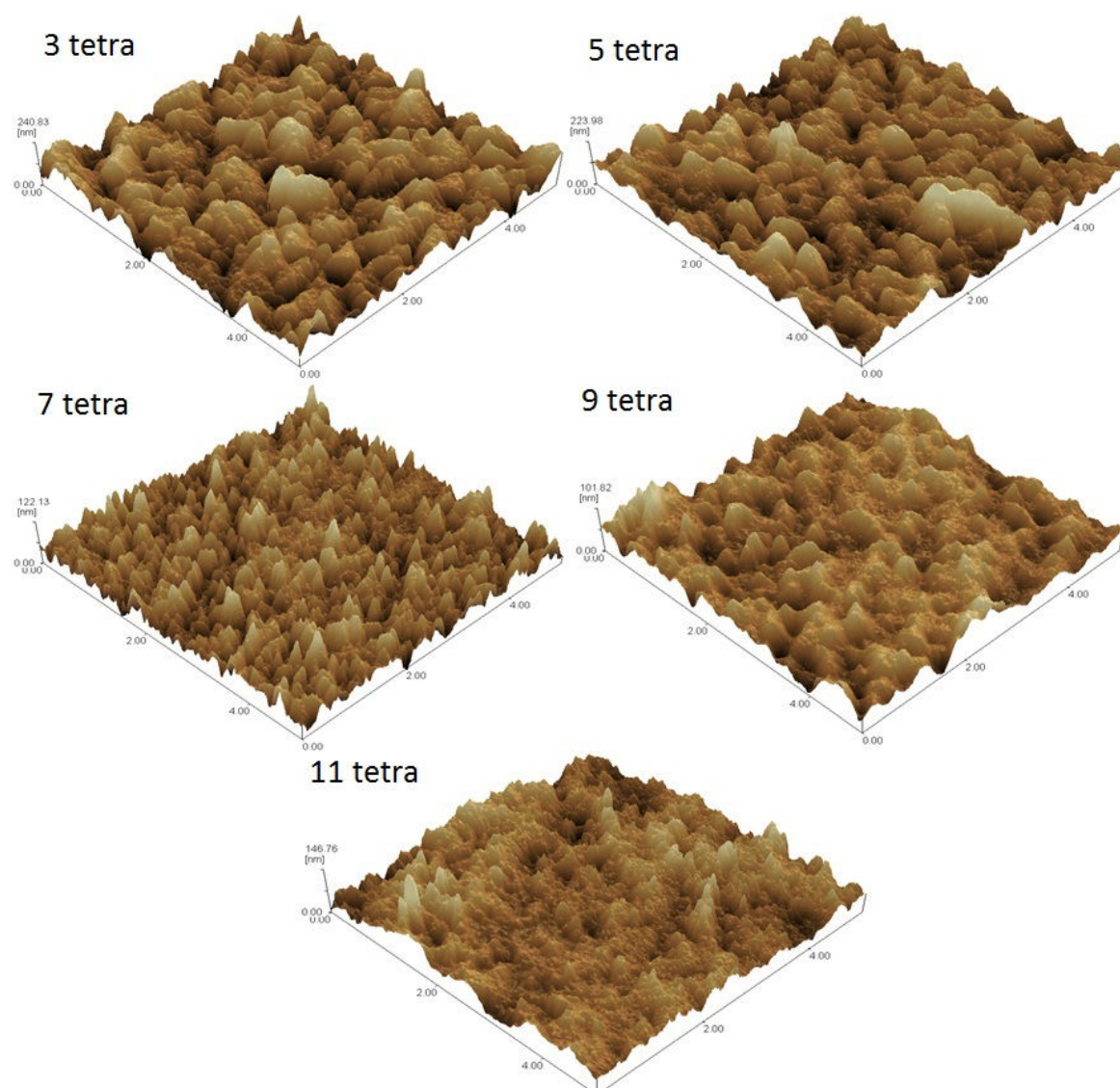


Figura 39: Imagens de AFM para os filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, em uma área de $25\ \mu\text{m}$.

Tabela 10: Rugosidade média (Rms) para o filme automontado de $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ contendo diferentes números de tetra/bicamadas.

Número de Camadas	$(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ Rugosidade Média (nm)	$\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ Rugosidade Média (nm)
FTO	39,542	39,542
3	36,764	32,186
5	33,487	30,931
7	22,518	16,062
9	19,539	12,039
11	16,525	11,240

Observa-se que o crescimento dos filmes com as quatro arquiteturas estudadas, modifica as características morfológicas do substrato FTO. Porém, pelos dados de rugosidade listados nas Tabelas 9 e 10, tem-se que a rugosidade não apresenta um comportamento linear a medida que se aumenta o número de camadas.

De modo geral, a rugosidade dos filmes tende a ser menor (em torno de 11 a 32 nm) do que a observada para o FTO limpo (39,542 nm). A diminuição na rugosidade acontece provavelmente devido ao preenchimento dos “vales” existentes no FTO. Neste caso, a adsorção de moléculas se dá por toda a extensão do substrato aleatoriamente fazendo com que uma diminuição da rugosidade seja observada. Nas próximas camadas a serem depositadas, interações eletrostáticas entre a camada já adsorvida e a camada a ser depositada influenciam o crescimento das mesmas. Quando se forma uma bicamada, adsorve-se primeiramente uma camada do polycation seguida por uma camada do poliânion, portanto a próxima camada de polycation a ser depositada tende a se adsorver em cima desta camada negativa já adsorvida, caracterizando assim um crescimento axial das camadas, aumentando a rugosidade do filme e criando mais vales que serão preenchidos pelas próximas camadas do filme. Esse processo se repete na medida em que o número de camadas aumenta o que pode ser comprovado pelos valores de rugosidade observados para os filmes. [20,45]

A Figura 40 mostra a variação da rugosidade em função do aumento do número de bi ou tetracamadas depositadas sobre o FTO, para filmes contendo SiDb^+Cl^- (Figura 40 A) e para filmes contendo SiPy^+Cl^- (Figura 40 B).

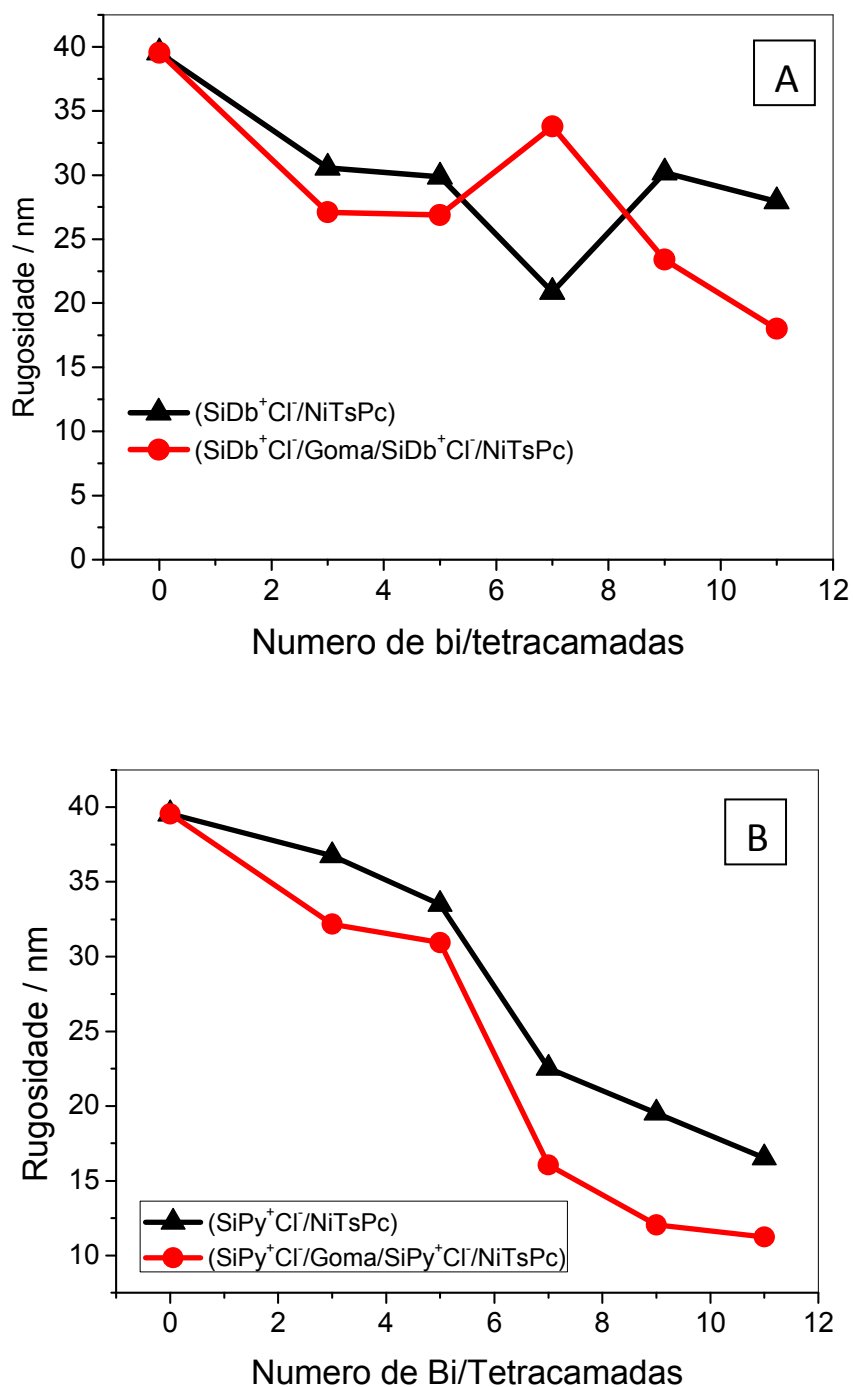


Figura 40: (A) Variação da rugosidade dos filmes (SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc)_n (-▲-) e SiDb⁺Cl⁻/Goma/SiDb⁺Cl⁻/NiTsPc_n (-●-) com diferentes números de camadas. (B) Variação da rugosidade dos filmes (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc) (-▲-) e (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc) (-●-) com diferentes números de camadas.

À medida que o número de camadas depositadas aumenta a rugosidade tende a diminuir. Ao compararmos os filmes que contêm o polycation SiDb⁺Cl⁻ com os filmes contendo SiPy⁺Cl⁻ observa-se que há uma diminuição mais

acentuada da rugosidade para os filmes onde SiPy^+Cl^- está presente. Tal fato pode ser explicado devido a maior quantidade de sítios positivos disponíveis para interação eletrostática quando na presença do SiPy^+Cl^- , o que corrobora com os resultados de UV-VIS. Os menores valores de rugosidade encontrados para esses filmes se devem provavelmente a uma maior quantidade de material depositado a cada bicamada ou tetracamada dos filmes.

Nenhuma evidência pode ser afirmada sobre a diferença das rugosidades dos filmes contendo os dois polícatíons na presença goma. Os resultados obtidos sugerem uma leve constância dos valores da rugosidade para sistemas $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ em relação aos filmes sem a goma, o que indica que há uma maior interação entre as cargas, menor repulsão entre as moléculas e conseqüentemente menor rugosidade dos filmes. Estes resultados são mais evidenciados nos filmes com SiPy^+Cl^- , que está de acordo com os maiores valores de absorbância nos espectros de UV-VIS (Figura 28) do filme $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Confirmada a possibilidade de automontagem dos filmes com os polieletrólitos estudados, deu-se início a caracterização eletroquímica através da técnica de voltametria cíclica, com o objetivo de conhecer o comportamento redox das espécies imobilizadas e verificar a viabilidade de aplicação destes filmes como potenciais sensores eletroquímicos. Primeiramente, obteve-se um voltamograma do substrato (FTO), utilizado na preparação dos filmes (Figura 41) no intervalo de potencial de interesse de uso dos mesmos (0,0 a 1,6 V

versus Ag/AgCl) no eletrólito HCl 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2,6). Observa-se que o substrato não apresenta nenhum processo redox nesta faixa de potencial, portanto não pode influenciar nas medidas eletroquímicas.

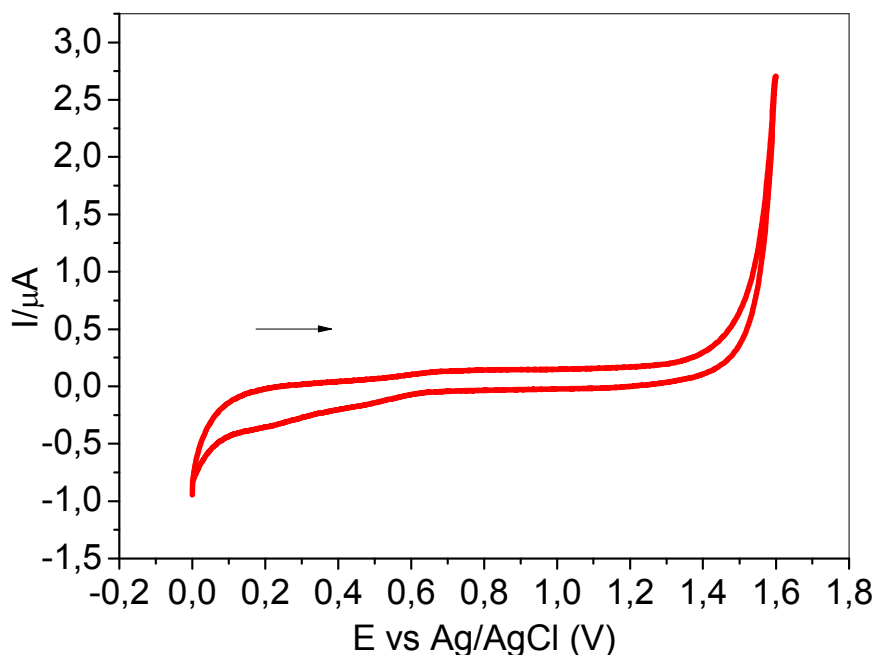


Figura 41: Voltamograma cíclico para o substrato FTO, em HCl 0,1 mol L⁻¹ em uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Na sequência, estudou-se o comportamento redox da NiTsPc imobilizada no filme LbL contendo SiPy⁺Cl⁻. A Figura 42 mostra um voltamograma cíclico obtido com um filme contendo três bicamadas com arquitetura (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃, partindo-se do potencial inicial da varredura em 0,0 V. Pode-se observar a presença de dois processos redox no filme, o primeiro processo com potencial de pico anódico (E_{pa}) em aproximadamente 0,25 V com I_{pa} = 0,05 μA e potencial de pico catódico (E_{pc}) em aproximadamente 0,18 V com I_{pc} = -2,6 μA, atribuído a redução do íon Ni(II)/Ni(III) presente na ftalocianina. O segundo processo irreversível observado no E_{pa} de 1,18 V referente à oxidação do anel da ftalocianina [14,

45, 54, 55, 57], mas não foi possível observar a presença do pico de corrente catódica relativo à redução do anel.

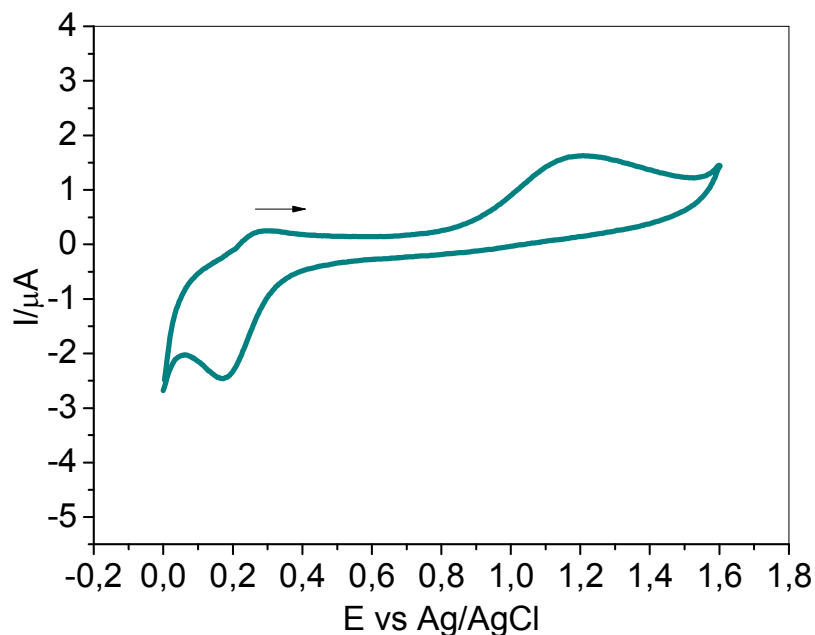


Figura 42: Voltamograma cíclico para um filme com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, em eletrólito $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=2$), com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV/s}$.

A ausência do pico catódico do processo redox da ftalocianina ocorre provavelmente devido à forte interação do NiTsPc com o polycation SiPy^+Cl^- , a qual estabiliza a forma oxidada da ftalocianina [10,11]. A interação idealizada está representada na Figura 43. Esta interação foi baseada no trabalho de Jesus et al [6] cujos autores propuseram, a partir de medidas de XPS, que o átomo de Si está ligado a cadeia n-propílica, $\text{O-Si}(\text{CH}_2)_3\text{Py}^+$, e que o O está ligado ao átomo de S no grupo $-\text{SO}^{3-}$.

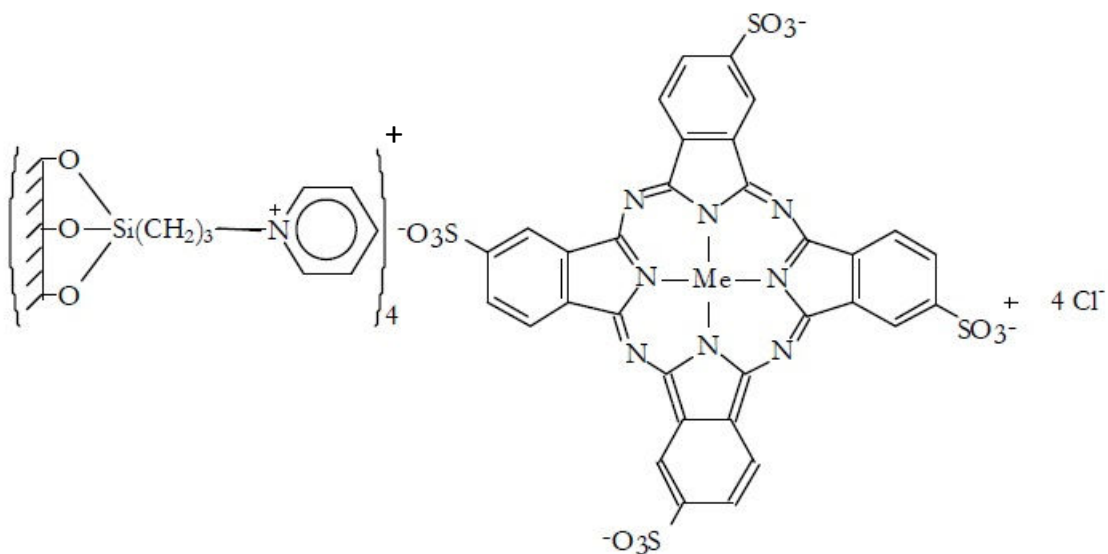


Figura 43: Representação da interação idealizada do processo de troca de íons cloreto entre políons utilizados [39].

O estudo da variação de número de bicamadas do filme contendo a arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ ($n = 3, 5, 7, 9$ e 11) foi realizado no intervalo de potencial de $0,0$ V a $1,6$ V e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A Figura 44 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos e pode-se observar de modo geral que os filmes contendo 7, 9 e 11 bicamadas apresentaram picos mais definidos e com correntes maiores do que os picos dos filmes com 3 e 5 bicamadas. Esse comportamento provavelmente ocorre devido a maior quantidade de NiTsPc adsorvida a superfície do eletrodo em bicamadas mais espessas, sem afetar a resistividade do eletrodo, pois não ocorre uma diferença significativa na corrente capacitiva a medida que se aumenta o número de bicamadas. Pode-se observar também que para os filmes contendo 3 e 5 bicamadas, o pico de redução do macrociclo está presente. Isto indica que nestes filmes a difusão dos elétrons através das camadas do filme é mais fácil, em comparação aos filmes mais espessos. Nos filmes contendo arquiteturas mais espessas esse processo não pode ser observado.

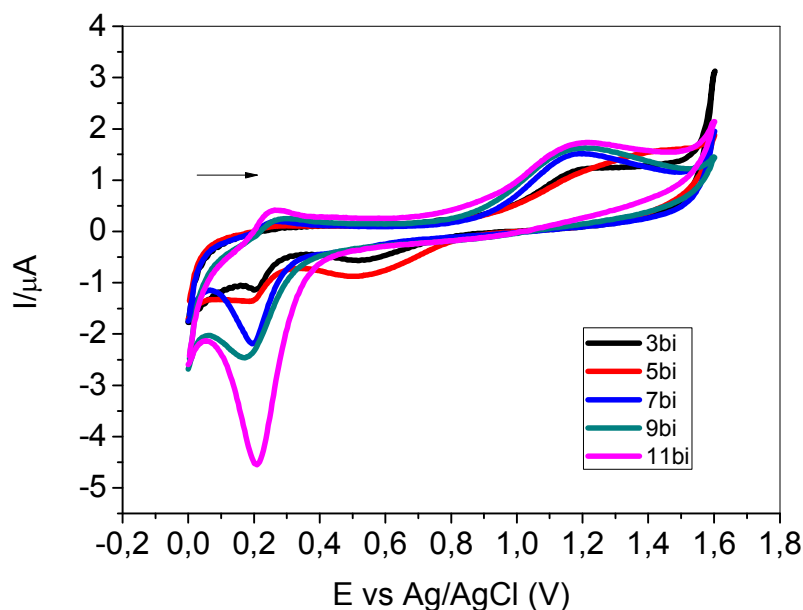


Figura 44: Voltamogramas cíclicos dos filmes SiPyCl/NiTsPc com diferentes números de bicamadas em HCl 0,1 mol L⁻¹ (pH=2).

Posteriormente foram realizadas medidas de voltametria cíclica para os filmes com o polycation SiPy⁺Cl⁻ crescidos no substrato FTO na presença da goma, com a arquitetura (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)_n em diferentes números de tetracamadas, em HCl 0,1 mol L⁻¹ (pH= 2) (Figura 45). Observa-se que os filmes contendo 3 e 5 tetracamadas apresentaram um perfil similar entre si com pico de oxidação do anel da ftalocianina mais definido em aproximadamente 1,2 V. Por outro lado, os filmes contendo 7, 9 e 11 tetracamadas apresentaram uma corrente capacitiva maior, logo maior resistividade.

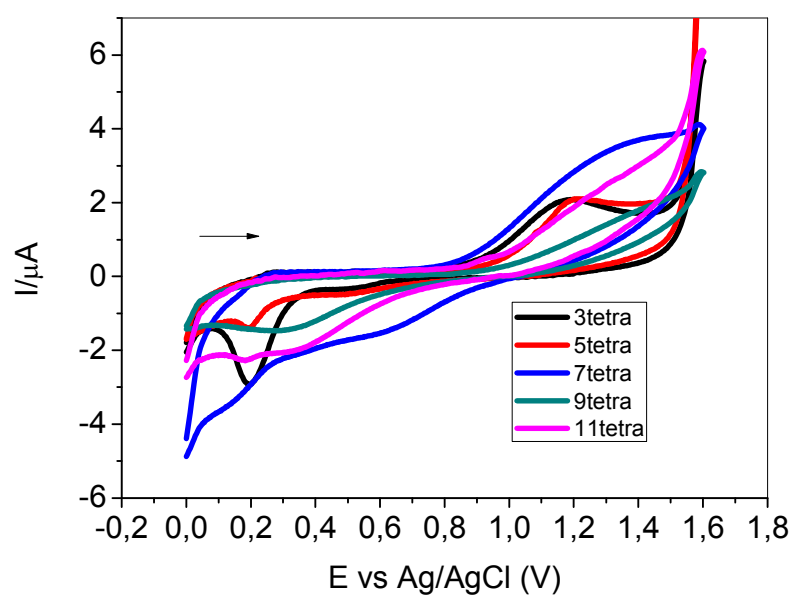
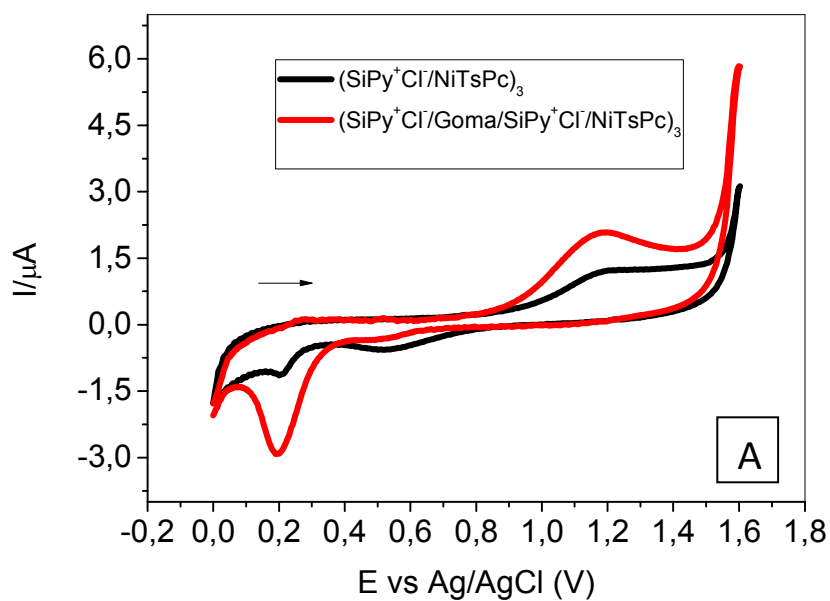


Figura 45: Voltamogramas cíclicos dos filmes $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ ($n = 3, 5, 7, 9$ e 11) em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$).

A comparação entre os voltamogramas dos filmes com 3 tetracamadas $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ com os filmes $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ é apresentada na Figura 46 A.



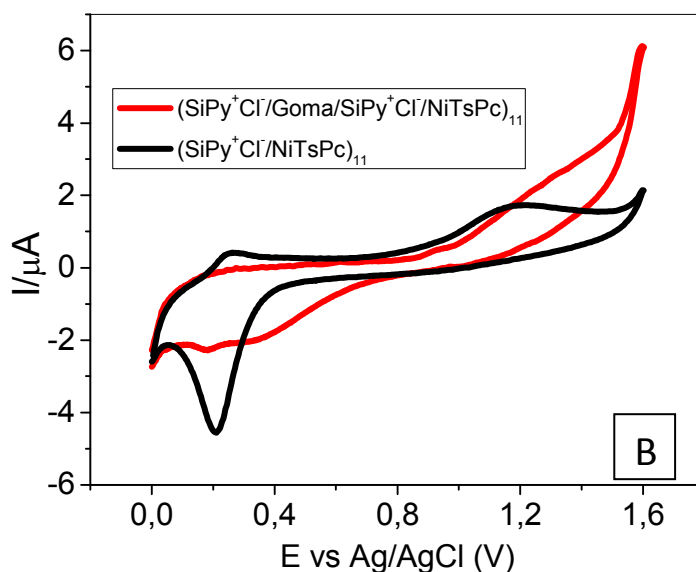


Figura 46: Comparação entre os voltamogramas cíclicos dos filmes **(A)** $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e **(B)** $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$, em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura 50mV/s .

A figura 46 B mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes contendo arquiteturas $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$ com 11 bi/tetracamadas. Pode-se observar que o pico de oxidação do anel da ftalocianina observado em $1,2 \text{ V}$, para o filme contendo a goma não é bem definido. Isto provavelmente acontece devido a maior resistividade encontrada no filme contendo a goma do cajueiro. Na medida em que se deposita as tetracamadas, uma maior quantidade de material é adsorvida a superfície do substrato dificultando assim a difusão de íons do eletrólito até o mesmo. O que não acontece com filmes contendo um número menor de camadas.

Pode-se observar que em ambos os processos redox ($\sim 0,25$ e $1,2 \text{ V}$) do filme com a arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, há um aumento da corrente de pico muito mais acentuada do que nos filmes $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, onde se supõe que a quantidade de espécies monoméricas de NiTsPc depositadas seja maior. A corrente faradaica do pico de oxidação do

Ni(II)/Ni(III) ($\sim 0,25$ V) do filme em bicamadas é menor quando comparada ao pico observado para o filme em tetracamadas com arquitetura (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃. Tal comportamento pode ser atribuído a influência da goma na formação dos filmes. Neste caso, a goma oferece mais centros de ancoragem para o polícatión SiPy⁺Cl⁻ que conseqüentemente favorecerá a adsorção de NiTsPc. Essa hipótese ganha suporte quando analisamos o monitoramento do crescimento dos filmes por UV-VIS, onde as primeiras três camadas ($n = 1, 3$ e 5), contendo arquitetura (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc) apresentam absorbância maior se comparada ao filme com arquitetura (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc).

Para os filmes (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc) contendo um número maior de tetracamadas (Figura 48), uma corrente capacitiva maior e uma menor definição nos picos de oxidação é observado. Isso ocorre devido ao aumento da quantidade de material depositado sobre a superfície do substrato. O aumento da quantidade material sobre a superfície do FTO proporciona uma maior resistência. Esta resistência aumenta mais acentuadamente devido à presença da goma do cajueiro que é um polissacarídeo e não apresenta propriedades eletroativas. Para os filmes (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc), esse aumento na corrente capacitiva é menor, pois a quantidade de material depositado a cada bicamada é menor quando comparada aos filmes contendo a goma do cajueiro.

Por tais motivos, optou-se por utilizar os filmes (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃ e (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃ nos estudos posteriores. Tal resultado mostra que há necessidade de menor número de camadas para a condutividade do filme, diferente do obtido por Eiras *et al* [13] no sistema POMA e o polissacarídeo chichá na forma de filmes LbL, onde observa processos redox

bem definidos e altos valores de densidade de corrente com filmes contendo 10 a 15 bicamadas.

Os mesmos estudos foram realizados para os filmes com arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, como mostrado na Figura 47.

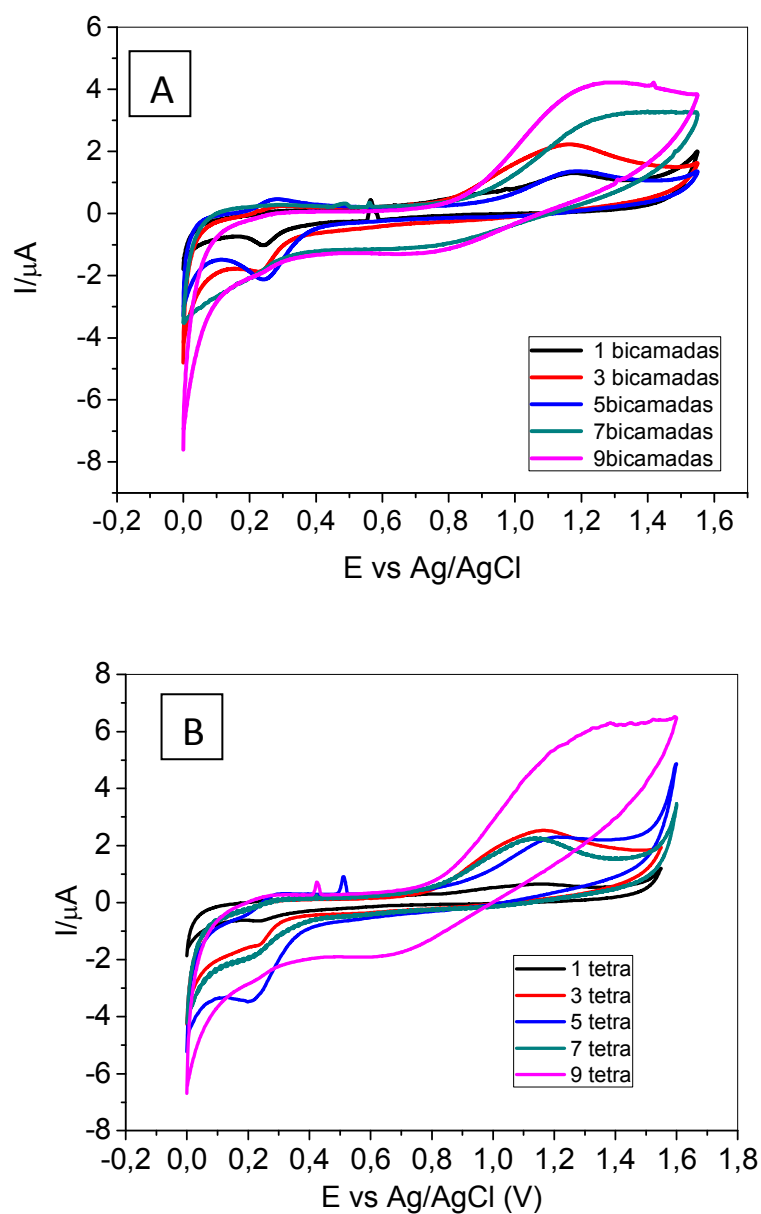


Figura 47: Voltamogramas cíclicos do filmes com arquitetura **(A)** $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ ($n= 1, 3, 5, 7$ e 9) **(B)** $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ ($n= 1, 3, 5, 7$ e 9) em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}= 2$), velocidade de varredura 50mV/s .

Observa-se também, um aumento na resistividade do filme na medida em que se aumenta o número de bi/tetracamadas. Pode-se observar também que este aumento é mais pronunciado para os filmes contendo arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$. Comparando os voltamogramas observa-se que os filmes contendo até três bi/tetracamadas apresentam uma melhor relação de corrente de pico. Este resultado é semelhante ao encontrado para os filmes contendo arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$.

A Figura 48 mostra a comparação entre os filmes com arquitetura em tetra e bicamadas contendo SiDb^+Cl^- . A comparação entre o filme contendo 3 bicamadas da arquitetura $\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$ e o filme com 3 tetracamadas onde a goma está presente, $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, indica que a presença da goma propicia a melhor resposta eletroquímica. O pico de oxidação em $E_{pa} = 1,15 \text{ V}$ está mais definido e a corrente tem um valor maior do que o encontrado para as outras arquiteturas estudadas sem a goma.

Novamente constata-se que a goma auxilia a deposição dos filmes, com a incorporação de maior quantidade de espécies presentes.

Ao comparar os voltamogramas dos filmes com os diferentes polieletrólitos com e sem a goma (Figura 49), algumas conclusões podem ser constatadas. A presença da goma proporciona um aumento da intensidade da corrente em relação aos filmes na ausência da mesma. Pode-se observar ainda que a corrente de pico encontrada para o filme com arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ é maior do que a encontrada para as demais arquiteturas. Apesar disso, o filme contendo arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ se destaca entre as demais pois o valor de corrente de pico observado está em um valor

próximo ao observado para $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, e o pico é mais definido.

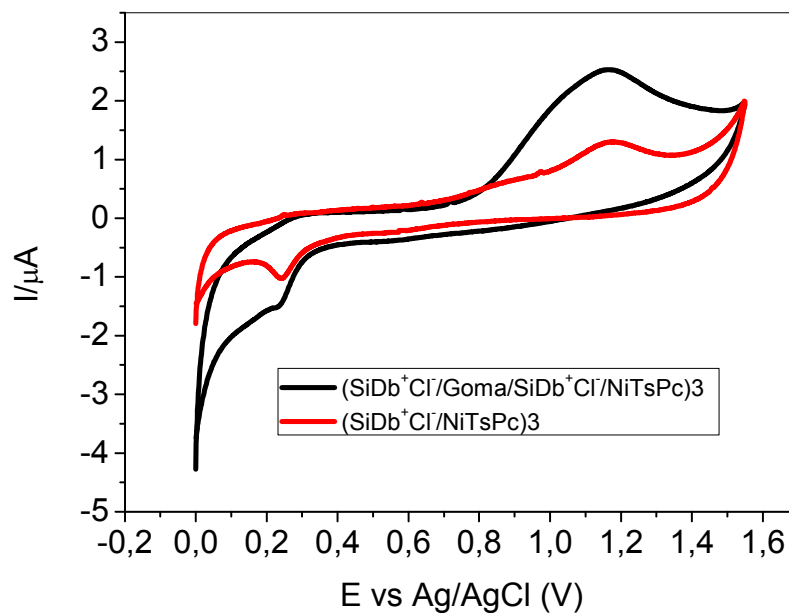


Figura 48: Comparação entre os voltamogramas cíclicos dos filmes $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e os filmes $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), velocidade de varredura 50 mV/s .

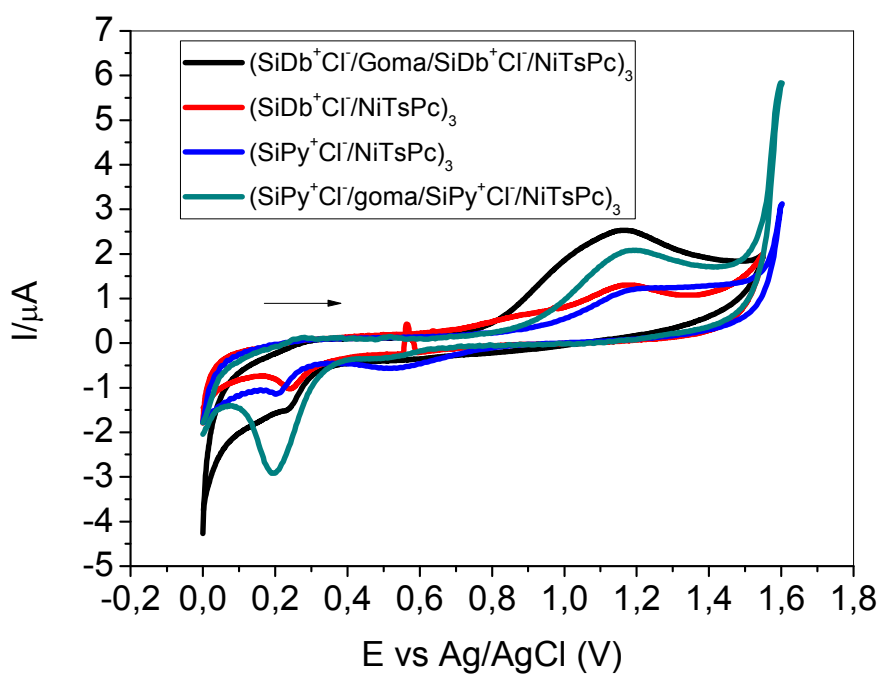


Figura 49: Comparação entre os voltamogramas cíclicos dos filmes $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e os filmes $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), velocidade de varredura 50 mV/s .

4.7 ESTUDOS DE ESTABILIDADE DOS FILMES COM SiPy^+Cl^- E SiDb^+Cl^-

Os estudos de estabilidade foram realizados em eletrólito suporte HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), com filmes de 3 bi/tetracamadas ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$) e ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$), ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)₃ e ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)₃. O estudo voltamétrico foi realizado na faixa de potencial de 0,0 a 1,6 V, pela técnica de voltametria cíclica. As Figuras 50 e 51 ilustram os resultados obtidos.

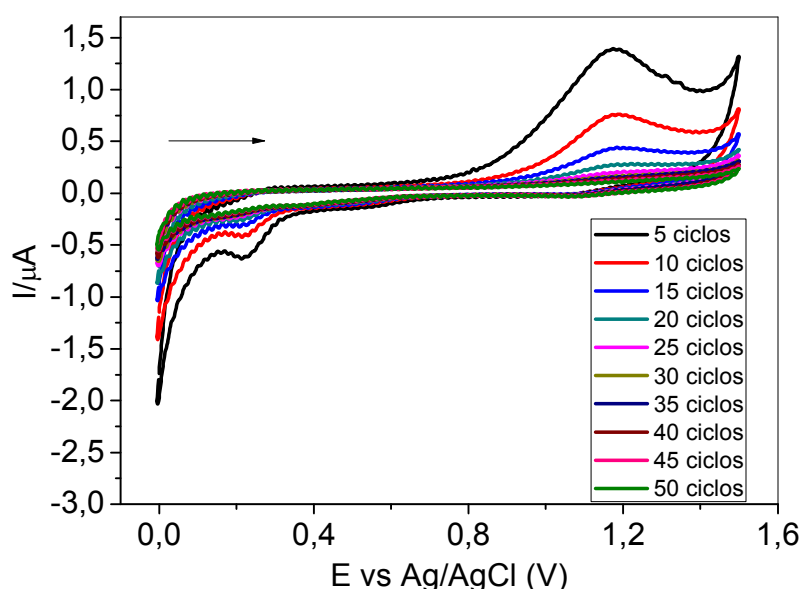


Figura 50: Voltamogramas cíclicos do filme ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)₃ até 50 ciclos de varredura, em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), velocidade de varredura 50 mV/s .

Observa-se para o filme ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)₃, a medida que é realizada a varredura de potencial, inicialmente ocorre um decréscimo da corrente em 1,2 V, a qual é referente ao processo redox do anel da ftalocianina. A partir do vigésimo quinto ciclo ocorre uma estabilização da corrente. A média do decréscimo da corrente encontrada para os últimos cinco ciclos foi de $0,15 \mu\text{A}$, indicando que apenas uma pequena quantidade do modificador (filme) continuava adsorvida a superfície do eletrodo. Realizou-se então o estudo com

as arquiteturas contendo a goma do cajueiro, $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$.

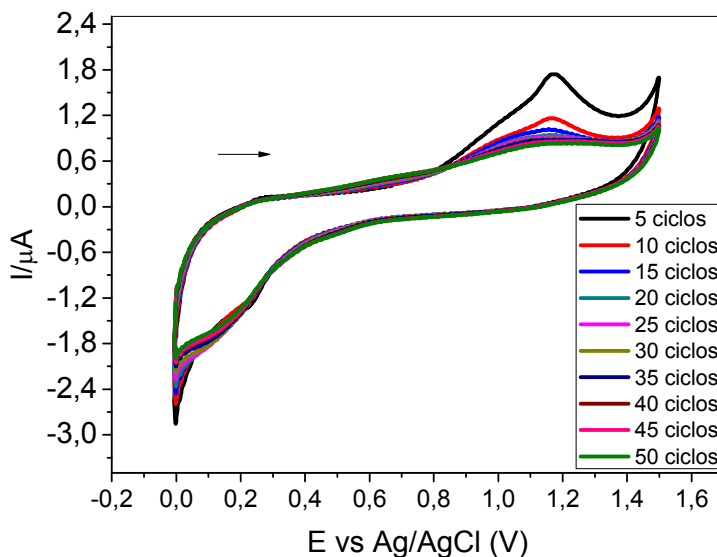


Figura 51: Voltamogramas cíclicos do filme $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ até 50 ciclos de varredura em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), velocidade de varredura 50 mV/s .

Observa-se que também ocorre uma diminuição de corrente, porém o voltamograma mantém o mesmo perfil até o 50º ciclo. Este fato indica uma estabilidade maior dos filmes automontados com goma, sendo que o decréscimo de corrente observado é menor, resultados semelhantes foram obtidos por Eiras *et al* onde a estabilidade de filmes contendo goma do cajueiro foi maior, se comparada a filmes contendo os mesmos polieletrólitos porém sem a presença da goma. Isso indica que uma quantidade maior de ftalocianina estava adsorvida ao substrato nos últimos ciclos. A média de corrente dos últimos cinco ciclos de varredura foi de $0,87 \mu\text{A}$, aproximadamente oito vezes maior do que a corrente observada para os filmes sem goma ($0,15 \mu\text{A}$). A comparação da estabilidade dos filmes em função do número de ciclos para ambas arquiteturas está representada na Figura 52.

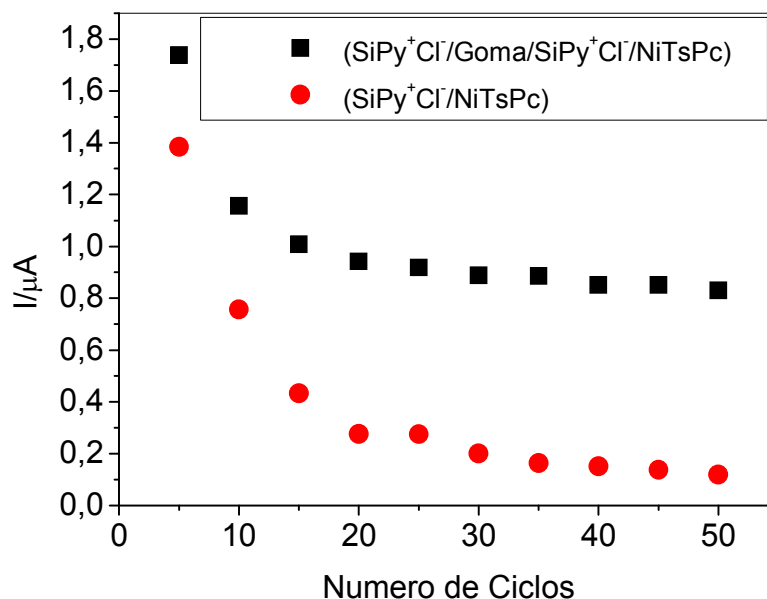


Figura 52: Relação entre a corrente em função do número de ciclos para filmes com arquitetura (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃ e (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃.

Pode-se observar na Figura 52, que a corrente encontrada para o filmes contendo a goma até o quinquagésimo ciclo é maior do que a encontrada para os filmes com arquitetura (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc). Isto indica que uma maior quantidade do material modificador (filme) do eletrodo ainda está adsorvida a superfície do eletrodo até o último ciclo indicando uma maior estabilidade do eletrodo com arquitetura (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃. Resultados semelhantes, para filmes contendo gomas, foram reportados na literatura para filmes com quitosana/NiTsPc em estudos onde os filmes se provaram estáveis até 20 ciclos [10]. Também com filmes contendo arquitetura (POMA/Caraia), [13] onde os filmes se provaram mais estáveis através da estabilização de um pico de par redox referente à POMA, a qual não apresentou sinal de degradação até o décimo ciclo. Além destes, filmes com arquitetura (PAH/Chichá/PAH/NiTsPc), apresentaram boa estabilidade até o quinquagésimo ciclo.

Em seguida foram realizados estudos de estabilidade para os filmes contendo SiDb^+Cl^- em sua arquitetura, os resultados estão evidenciados na Figura 53 A e B.

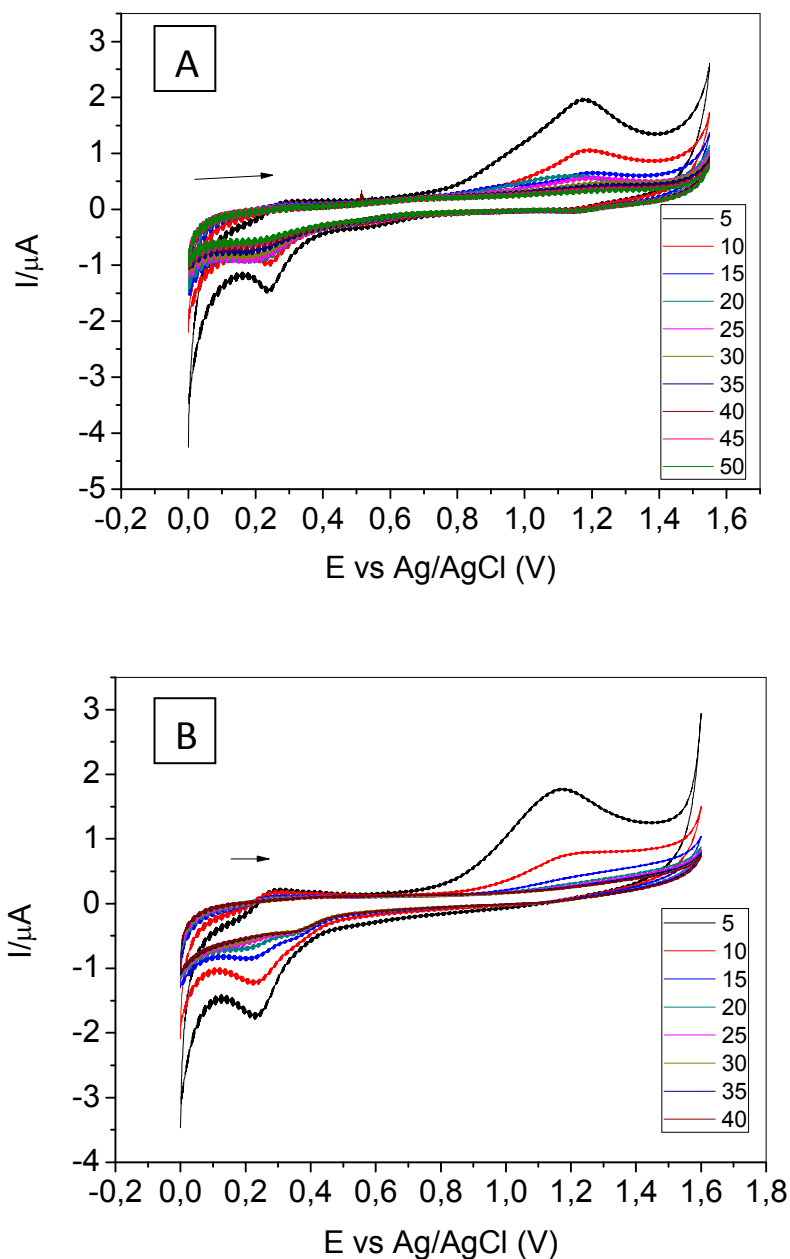


Figura 53. Voltamogramas cíclicos dos filmes **(A)** $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ **(B)** $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ até 50 ciclos de varredura em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), velocidade de varredura 50 mV/s .

Pode-se observar que para ambas as arquiteturas, $\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$ e $\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$, em poucos ciclos de varredura os

voltamogramas apresentam um decréscimo significativo de corrente, sendo que o pico referente a oxidação do anel da ftalocianina, observado em 1,2 V, desaparece por completo, após aproximadamente 20 ciclos. Neste caso a instabilidade do filme se deve provavelmente a troca do polícatión utilizado. Ao preparar as soluções dos polieletrólitos constatou-se que solubilidade do SiDb^+Cl^- é menor do que a encontrada para o SiPy^+Cl^- . Provavelmente, a menor quantidade de cargas positivas disponíveis para a imobilização na superfície do filmes faz com que ocorra um lixiviamento das moléculas adsorvidas a superfície do substrato para o eletrólito suporte. A Figura 54 mostra uma comparação entre a corrente em função do número de ciclos para ambas as arquiteturas ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$) e o filme($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$).

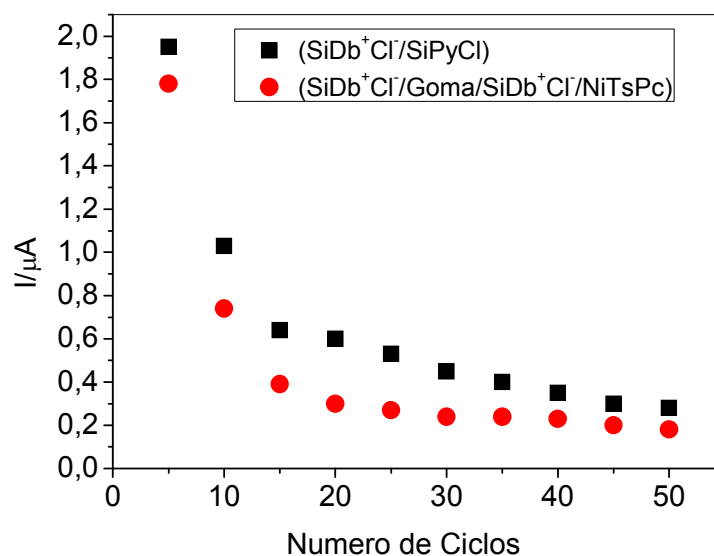


Figura 54: Gráficos de corrente em função do número de ciclos para filmes com arquitetura ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$) e ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$).

Pode-se observar que ocorre um lixiviamento das moléculas adsorvidas na superfície do filme para solução na medida em que ocorrem os ciclos. Ao comparar os filmes contendo a SiDb^+Cl^- em sua arquitetura, com os filmes

onde SiPy^+Cl^- está presente como policátion, pode-se afirmar que a estabilidade do filme é maior para a arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$. Nota-se que a corrente do pico anódico em 1,2 V para este filme, ao final do 50º ciclos, apresenta um maior valor, diferente do observado para as demais arquiteturas onde o decréscimo de corrente é significativo no decorrer do número de ciclos, aproximando-se do zero e com características de corrente capacitiva.

Podemos comparar também os valores de corrente em função do número de ciclos entre as diferentes arquiteturas. A Figura 55 ilustra a comparação do valor de corrente em função do número de ciclos para filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, respectivamente.

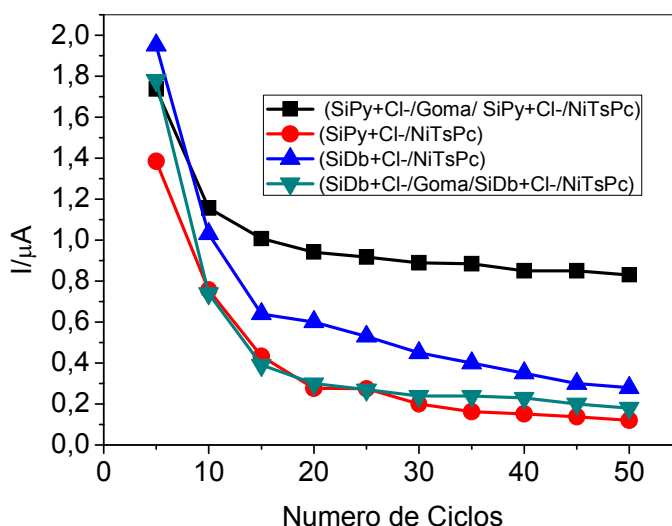


Figura 55: Gráficos de corrente em função do número de ciclos para filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$.

Ao comparar as curvas de estabilidade em função do número de ciclos, pode-se constatar que o filme contendo arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, apresenta estabilidade maior em relação as demais estruturas

observadas. Em contraste, o filme contendo arquitetura em tetracamadas ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$), apresentou um decréscimo maior da corrente, indicando que neste caso a interação entre a goma e o polícatión SiDb^+Cl^- não contribuiu de maneira significativa para a estabilidade do filme. Observa-se ainda que as correntes do filme com arquitetura ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$) são de mesma magnitude do que as observadas para os filmes onde a goma não está presente, ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$) e ($\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$). Tais resultados corroboram com os espectros de UV-VIS para o monitoramento do crescimento dos filmes.

4.9 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAR A VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DOS FILMES COMO 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 $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ [58]. A sua perda ou baixa quantidade nos neurônios, pode resultar em doenças como Mal de Parkinson [58,59]. Neste caso, utilizou-se a dopamina, pois seus potenciais de oxidação já são estudados e conhecidos [17,45], 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 elétrons em um processo reversível como mostrado na Figura 56.

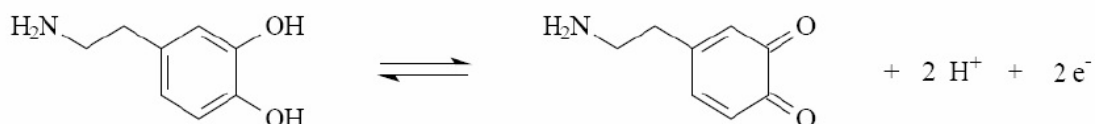


Figura 56: Reação da oxidação da dopamina para dopaminaquinona [45]

A Figura 57 mostram os voltamogramas cíclicos dos filmes com arquitetura (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃ e (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃ em presença de diferentes concentrações de DA, utilizando-se como eletrólito suporte HCl 0,1 mol L⁻¹.

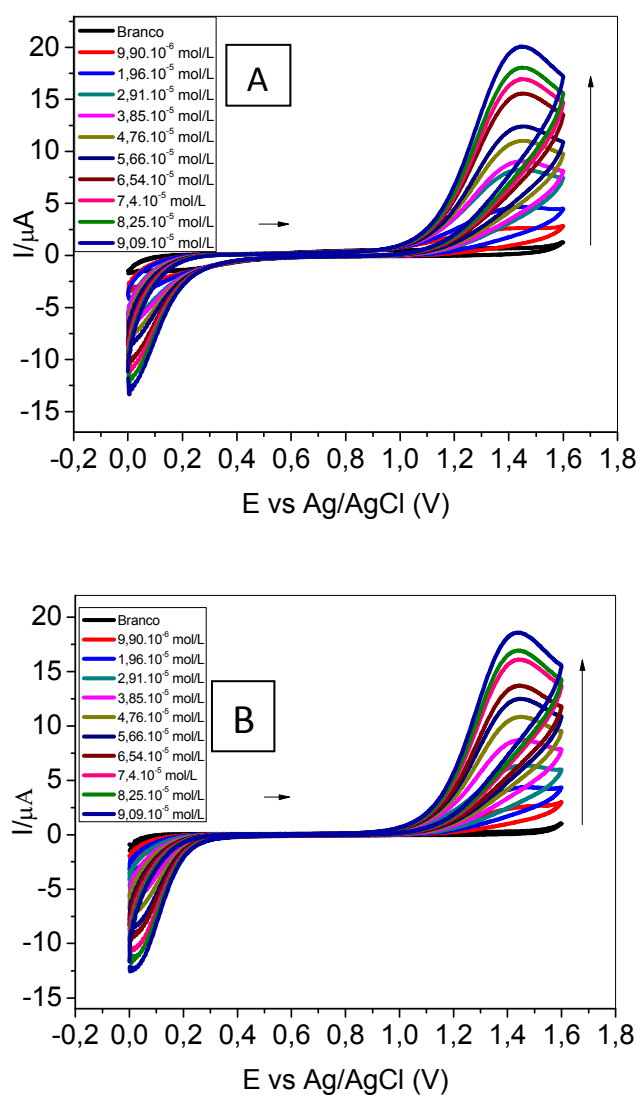


Figura 57: Voltamogramas cíclicos na presença de diferentes concentrações de DA utilizando-se um eletrodo modificados com as arquiteturas **(A)** (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃, **(B)** (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃, em HCl 0,1 mol L⁻¹ (pH= 2) como eletrólito suporte, velocidade de varredura de 50 mV/s.

Pode-se observar que para ambos os filmes, após a adição de diferentes concentrações de DA na célula eletroquímica, houve um aumento da corrente em aproximadamente 1,2 V, a qual aumentou à medida que a concentração na cela tornou-se maior.

A Figura 58 mostra a relação entre a corrente em função do aumento da concentração de DA, para as duas arquiteturas com o SiPy^+Cl^- .

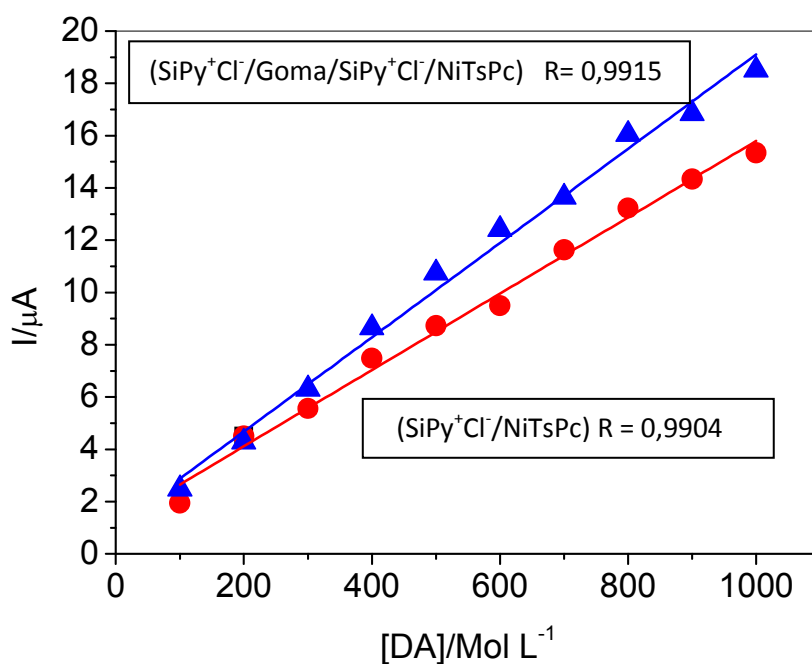


Figura 58: Relação entre a corrente em função do aumento da concentração de DA para os sistemas contendo arquitetura em tetracamadas ($\blacktriangle$) e arquitetura em bicamadas ($\bullet$).

Observa-se que para ambos os sistemas ocorre uma relação linear ($R = 0,9915$ e $R = 0,9904$) respectivamente para $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ entre a corrente e a concentração de DA. Isso indica que ambos eletrodos são sensíveis a diferentes concentrações do analito, podendo assim serem utilizados para determinações qualitativas e quantitativas do mesmo. Na Tabela 11, estão mostrados os parâmetros analíticos obtidos para ambos os sistemas:

Tabela 11: Figuras representativas (equação de calibração, coeficiente de correlação (R), sensibilidade, limite de detecção e quantificação para determinação de DA.

Eletrodo	Equação da reta	Fator de correlação linear	Sensibilidade (A/μmol.L ⁻¹)	LOD* (μmol.L ⁻¹)	LOQ [#] (μmol.L ⁻¹)
(SiPy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₃	1,19+0,014x	0,990	0,014	7,721	25,71
(SiPy ⁺ Cl ⁻ /Goma/SiPy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₃	1,07+0,018x	0,993	0,018	8,424	27,77

*LD = Limite de Detecção 3xσ/b; [#]LQ = Limite de Quantificação 10xσ/b

A sensibilidade da técnica na detecção de DA, foi determinada pelo coeficiente angular das equações da reta. Ao comparar estes valores, pode-se observar que os eletrodos modificados com os filmes (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃ e (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃ apresentaram valores de sensibilidade próximos, na faixa de concentração estudada, de 0,014 A/μmol.L⁻¹ e 0,018 A/μmol.L⁻¹, respectivamente. Os limites de detecção e quantificação foram determinados através da relação entre o desvio padrão de valores de corrente anódica obtido de cinco voltamogramas de cada um dos filmes LbL em HCl 0,1 mol L⁻¹. Observa-se que os eletrodos com arquitetura (SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc) apresentaram LD e LQ, um pouco menores com valores 7,72 μmol.L⁻¹ e 25,71 μmol L⁻¹ em relação ao (SiPy⁺Cl⁻/Goma/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₃. Resultados semelhantes foram obtidos por Eiras *et al* [16], onde filmes contendo arquitetura em tetracamadas de (PAH/Goma/PAH/NiTsPc) apresentaram limite de detecção maiores para o analito dopamina, do que filmes contendo arquitetura em bicamadas de (PAH/NiTsPc) onde a goma não está presente.

Em seguida fez-se o estudo da velocidade de varredura em presença do analito ($[DA] = 4,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e variou-se a velocidade de varredura de 10 mV/s a 100 mV s⁻¹ a fim de caracterizar o processo de transferência de massa. A Figura 59 mostra o resultado destes estudos.

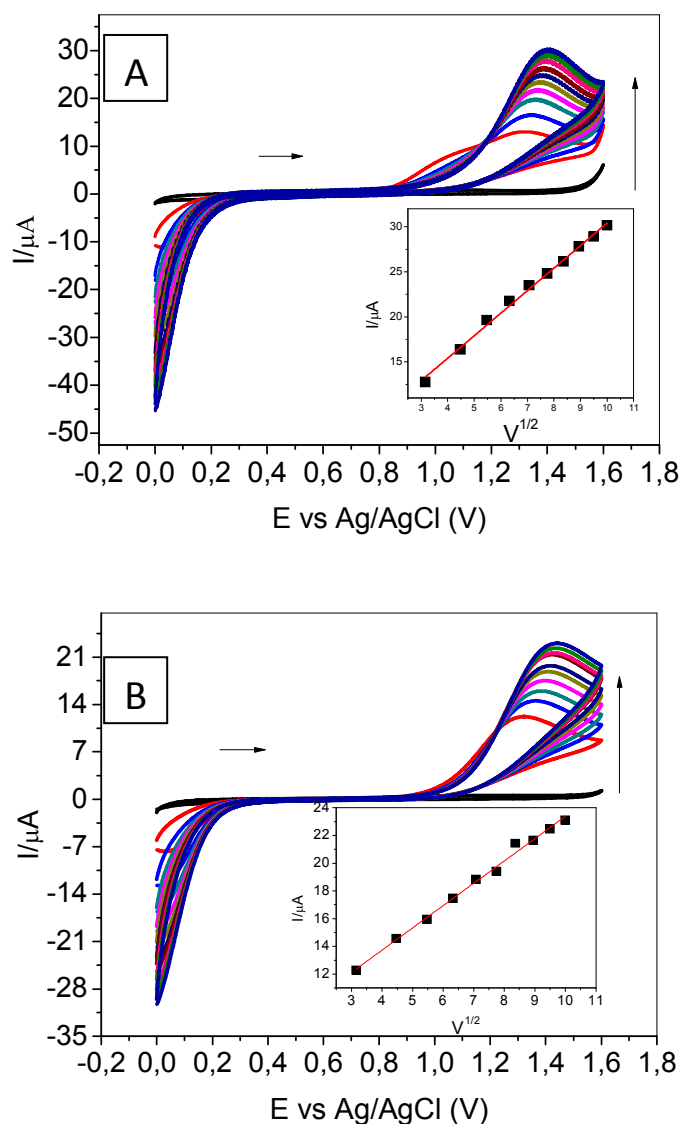


Figura 59: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de **(A)** arquitetura $(SiPy^+Cl^-/NiTsPc)_3$ **(B)** arquitetura $(SiPy^+Cl^-/Goma/SiPy^+Cl^-/NiTsPc)_3$ na presença de DA em diferentes velocidades de varredura. Figuras inseridas: Correlação entre corrente de pico e raiz quadrada da velocidade de varredura.

Pode-se observar que os filmes apresentaram uma resposta linear entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura. Isso indica que na presença do analito (dopamina) o processo de oxidação é governado pela difusão das moléculas de DA em solução até a interface eletrodo/solução para somente então ocorrer o processo de transferência de elétrons.

Repetiram-se os estudos com dopamina para os filmes contendo SiDb^+Cl^- em sua arquitetura (Figura 60). Foram utilizados os mesmos parâmetros já utilizados para os filmes contendo SiPy^+Cl^- . Nos estudos com DA para os filmes contendo as arquiteturas $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, pode-se observar um aumento na corrente em função da concentração de DA, semelhantemente ao resultado encontrado para os filmes contendo o polycation SiPy^+Cl^- em sua arquitetura.

Para ambos os filmes contendo SiDb^+Cl^- , observa-se de início o potencial de oxidação da dopamina em 1,2 V. Na medida em que se adicionou dopamina, pode-se notar um deslocamento no potencial para 1,4 V. Este deslocamento se deve provavelmente ao lixiviamento do filme do substrato para a solução de eletrólito suporte durante os estudos. Isso se confirma com auxílio das curvas de calibração onde notam-se duas faixas de linearidade, inicialmente de $9,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e após de $5,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $9,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para a arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$. Uma possível explicação para tal comportamento, é que nas primeiras medidas, a oxidação da DA ocorre com auxílio do modificador adsorvido a superfície do FTO, NiTsPc. À medida que o filme se lixívia (o que pode ser constatado a partir do estudo da estabilidade em função do número de ciclos na Figura 56), o potencial se desloca para regiões mais positivas devido à oxidação direta da

dopamina sobre o substrato FTO (que ocorre em 1,3V). A Tabela 12 contém as figuras representativas para os filmes com arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$.

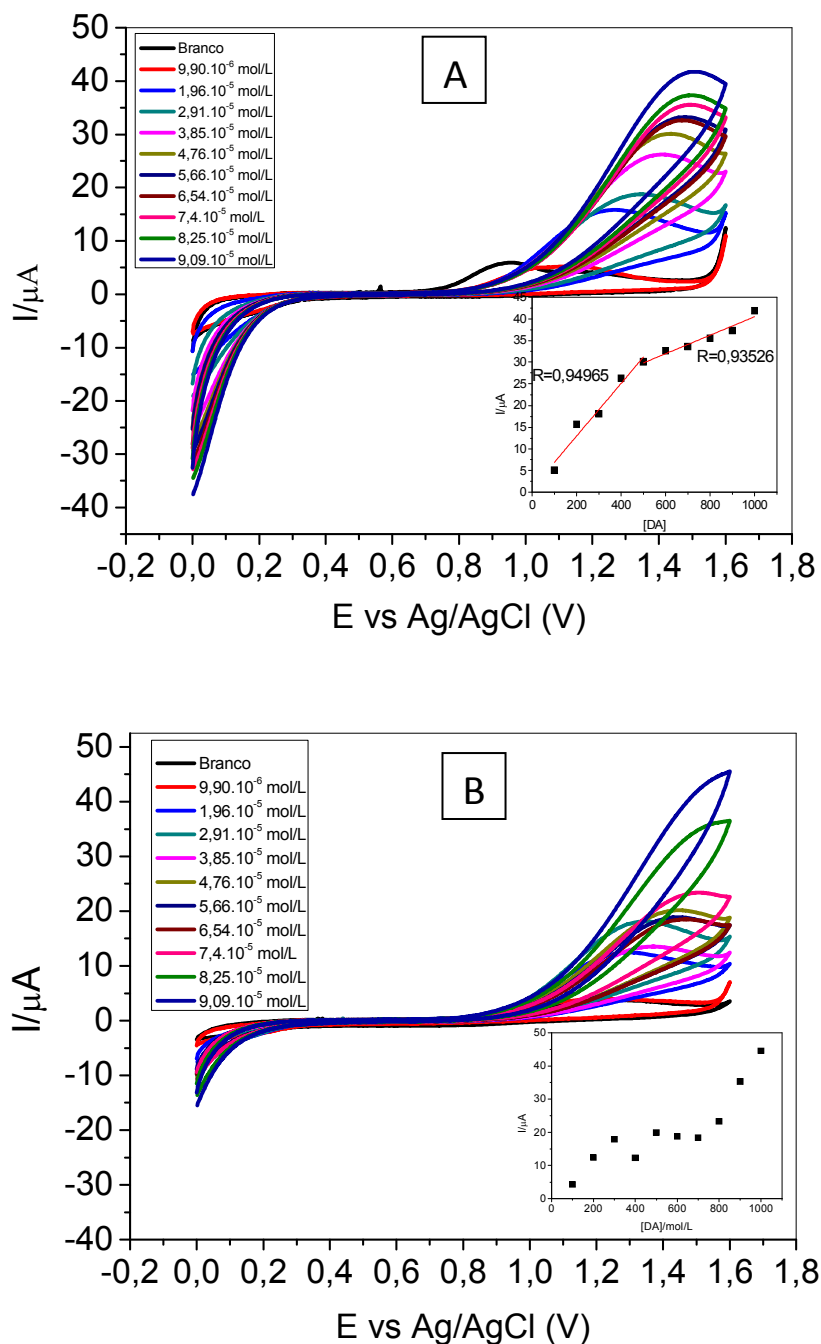


Figura 60: Voltamogramas cíclicos na presença de diferentes concentrações de DA utilizando-se um eletrodo com **(A)** arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, **(B)** arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, velocidade de varredura de 50 mV/s . Figura inserida: Correlação entre corrente de pico e concentração de dopamina.

Para o filme contendo arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, não obteve-se uma relação linear entre a corrente observada para os filmes e a concentração de dopamina, em todos os estudos realizados. Provavelmente devido à rápida lixiviação do filme para solução uma vez que o eletrodo contendo tal arquitetura não é estável (Figura 60). A tabela 12 mostra as figuras representativas referentes aos estudos realizados com eletrodos contendo o arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$.

Tabela 12: Figuras representativas para determinação de DA com os eletrodos $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$.

Eletrodo	Equação da reta	Fator de correlação linear	Sensibilidade (A/$\mu\text{mol.L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
$(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$	$0,875+0,061x$	0,949	0,0605	7,503	24,95
$(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$	$19,181+0,0212x$	0,935	0,0212	21,37	71,22

*LOD = Limite de Detecção $3\sigma/b$; #LOQ = Limite de Quantificação $10\sigma/b$

A partir dos resultados apresentados na Tabela 9 e 10, observa-se que os eletrodos com arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$ apresentam LD e LQ similares. Com relação ao eletrodo contendo tetracamadas com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, este apresentou limite de detecção de $8,234 \mu\text{mol.L}^{-1}$, um pouco maior em relação aos eletrodos sem a goma. Apesar disso, este tem como vantagem um aumento na estabilidade dos eletrodos obtidos. Para o eletrodo com arquitetura $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_3$, o limite de detecção e quantificação não

pode ser determinado, pois o mesmo não apresentou estabilidade durante a realização das medidas.

Podemos então comparar os valores dos parâmetros analíticos das arquiteturas estudadas com alguns sistemas similares encontrados na literatura. A tabela 13 mostra esta comparação.

Pode-se observar que os filmes obtidos apresentam limite de detecção comparáveis aos encontrados na literatura [11]. Os filmes com arquitetura Ch/NiTsPc, Ch/FeTsPC e Ch/CuTsPc foram estudados em uma faixa de concentração semelhante, ($9,9 \cdot 10^{-6}$ a $9,09 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹) e apresentaram limite de detecção comparável aos encontrados para os eletrodos estudados neste trabalho, os quais foram na faixa de $4,01 \cdot 10^{-6}$ a $6,3 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, de acordo com a Tabela 13. 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 [60].

Tabela 13: Comparação entre eletrodos modificados contendo ftalocianinas e seus respectivos valores de LOD; faixa de concentração e técnica utilizada.

Arquitetura do Eletrodo	Técnica Utilizada	Faixa de Concentração (mol L ⁻¹)	LOD (mol L ⁻¹)	Referência
(SiDb ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc)	Voltametria Cíclica	$9,9 \cdot 10^{-6}$ a $9,09 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	-
(SiPy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc)	Voltametria Cíclica	$9,9 \cdot 10^{-6}$ a $9,09 \cdot 10^{-5}$	$7,72 \cdot 10^{-6}$	-
(SiPy ⁺ Cl ⁻ /Goma/	Voltametria	$9,9 \cdot 10^{-6}$ a $9,09 \cdot 10^{-5}$	$8,23 \cdot 10^{-6}$	-

SIPy⁺Cl⁻/NiTsPc)	Cíclica			
(Ch/NiTsPc)	Voltametria			
	Cíclica	4,97.10 ⁻⁶ a 1,5.10 ⁻⁴	4,88.10 ⁻⁵	8
(Ch/FeTsPc)	Voltametria			
	Cíclica	4,97.10 ⁻⁶ a 1,5.10 ⁻⁴	3,70.10 ⁻⁵	8
(Ch/CuTsPc)	Voltametria			
	Cíclica	4,97.10 ⁻⁶ a 1,5.10 ⁻⁴	9,74.10 ⁻⁵	8
(SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc)	Voltametria.			
	Cíclica	5.10 ⁻⁵ a 1.10 ⁻³	5,93.10 ⁻⁵	25
(PAH/Chichá/ PAH/NiTsPc)	Voltametria			
	Cíclica	2,5.10 ⁻⁴ a 3,0.10 ⁻⁴	1,05.10 ⁻⁵	13
(PAH/NiTsPc)	Voltametria			
	Cíclica	2,5.10 ⁻⁴ a 3,0.10 ⁻⁴	8,9.10 ⁻⁷	13
PAH/Angico/ PAH/NiTsPc	Voltametria			
	Cíclica	1,4.10 ⁻³ a 7,9.10 ⁻³	6,3.10 ⁻⁵	67
PVS/HIB*	Voltametria			
	Cíclica	5,2.10 ⁻⁵ a 2,17.10 ⁻³	4,01.10 ⁻⁶	17

*HIB = SiPyCl incorporado com nanopartículas de prata.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, filmes automontados entre os polycations SiPy^+Cl^- , SiDb^+Cl^- e NiTsPc com auxílio da goma do cajueiro foram produzidos em substrato FTO contendo diferentes número de bi e tetracamadas em quatro arquiteturas distintas (i) $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, (ii) $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, (iii) $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e (iv) $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$.

Através dos estudos da cinética de crescimento dos filmes pode-se otimizar o processo de crescimento dos filmes e minimizar o desperdício de material. O monitoramento do crescimento dos filmes através da técnica de UV-Vis, utilizando a banda Q da ftalocianina na faixa de 620 a 690 nm, mostrou uma relação linear entre o número de camadas e absorbância, o que indica que a mesma quantidade de ftalocianina é absorvida a cada bi/tetracamada depositada. Pode-se observar também um comportamento diferente dos demais para o filme contendo arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, onde todos possuem maior proporção de espécies monoméricas, demonstrando a importância do polissacarídeo na organização das moléculas. Através da espectroscopia de AFM pode-se averiguar a composição morfológica das camadas depositadas sobre FTO como também a tendência da diminuição da rugosidade dos filmes na medida em que se deposita um maior número de camadas sobre o substrato. Observou-se que a diminuição da rugosidade foi mais acentuada para os filmes com arquitetura $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, sendo que para o filme em tetracamadas esta diminuição é ainda maior indicando que uma maior quantidade de material esta sendo adsorvida sobre superfície do substrato.

A partir dos espectros FTIR obtidos pode-se concluir que a interação entre os polieletrólitos e a NiTsPc deve ocorrer entre os grupos sulfônicos da ftalocianina e o anel piridínio do SiPy^+Cl^- , para os filmes $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, e com o nitrogênio quaternário do SiDb^+Cl^- , para as arquiteturas $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$. Formando assim interações eletrostáticas que mantêm os filmes adsorvidos sobre a superfície do eletrodo.

A partir de estudos eletroquímicos dos filmes com diferentes números de bi/tetracamadas, observou-se que os filmes contendo 3 bi/tetracamadas apresentaram maior corrente faradaica e picos mais bem definidos. Provavelmente as espécies monoméricas afetam a resposta eletroquímica do filme, de modo que quanto maior o número de espécies monoméricas em relação às espécies diméricas, observa-se um aumento na corrente de pico (em 0,2 V e 1,2 V).

Estudos de estabilidade comprovaram que os filmes contendo a goma em sua estrutura apresentam-se mais estáveis quando comparados com os resultados obtidos com os filmes, $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$. O aumento desta estabilidade pode ser atribuído ao caráter de poliânion da goma, a qual proporciona uma maior quantidade de sítios positivos disponíveis para interação eletrostática da NiTsPc, aumentando portanto a estabilidade dos filmes. Comparando-se a estabilidade dos filmes com a goma, $(\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiDb}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$ e $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})$, este último apresentou uma maior estabilidade não perdendo a característica do pico e mantendo uma alta corrente faradaica até o quinquagésimo ciclo. Em função das propriedades eletroquímicas exibidas pelos filmes (estabilidade e

reprodutibilidade das respostas), realizou-se o estudo utilizando-se o analito dopamina. Ao adicionar dopamina ao sistema pode-se observar um aumento linear na corrente em função da concentração de dopamina para os filmes com arquitetura ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$) e ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Goma}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$), indicando que os filmes podem ser utilizados com sucesso na detecção do analito DA. No caso dos filmes contendo polieletrólito SiDb^+Cl^- em sua estrutura, devido a sua menor estabilidade não são indicados para tal aplicação.

Tais resultados indicam que os polieletrólitos inorgânicos, SiPy^+Cl^- e SiDb^+Cl^- , devido as suas propriedades de filmogenia, elevada capacidade de troca iônica e alta solubilidade, podem ser vastamente aplicados na produção de filmes LbL, proporcionando a construção de sensores e biossensores para as mais diversas aplicações analíticas. Além disso, a combinação destes polieletrólitos juntamente com polímeros naturais na forma de filmes nanoestruturados possibilita o desenvolvimento de materiais com propriedades únicas, o que gera novas perspectivas para o uso destes em dispositivos analíticos para aplicações biomédicas.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Avaliação da potencialidade dos filmes obtidos como sensor para moléculas de interesse biológico e ambiental.

1. Utilizar a técnica de voltametria de onda quadrada para detecção destas moléculas de interesse, uma vez que esta é uma técnica mais sensível que a voltametria cíclica.
2. Estudos mais aprofundados a cerca das interações existentes em nível molecular entre as gomas e os polieletrólitos nos filmes LbL, a partir da Espectroscopia vibracional por espalhamento micro-Raman e Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).
3. Estudos matemáticos utilizando o software PEX-Sensors.
4. Estudo voltamétricos na presença de DA e seu interferentes (tais com ácido ascórbico e ácido úrico) a partir de técnicas voltamétricas mais sensíveis tais como a voltametria de onda quadrada.
5. Construção de filmes LbL utilizando-se outras gomas como caraia, e chicha.

7. REFERÊNCIAS

- [1] HAMMOND, P. T., **Form and Function in multilayer assembly: New applications at Nanoscale**. Advanced Materials, v. 16, n. 15, p. 1271, 2004.
- [2] KITAGAWA, I. L., **Caracterização por espectroscopia vibracional de filmes "Layer-by-Layer" contendo ftalocianina, polímeros condutores e gomas naturais**. Dissertação de mestrado, UNESP, 2009.
- [3] ZAGAI, H. J.; GRIVEAU, S.; SILVA, F. J.; et al. **Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions**. Coord. Chem. Reviews 254, p. 2755-2791, 2010.
- [4] DECHER, G., **Fuzzy Nanoassemblies: Toward layered Polymeric Multicomposites**. Science, v.277 p.1232, 1997.
- [5] FERREIRA, M., ZUCOLOTTI, V., FERREIRA, M OLIVEIRA JR., O. N., WOHNATH, K., **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v.10, p. 1-25, 2004.
- [6] ZAMFOLIM, A. A. **Fabricação e caracterização estrutural de filmes evaporados de ftalocianinas**. Tese de Doutorado. UNESP, 2009.
- [7] LVOV, Y., DECHER, G., MOHWALD, H., **Assembly, Structural Characterization, and Thermal Behavior of Layer-by-Layer deposited ultrathin films of poli(vinyl sulfat) and poli(allylamine)**. Langmuir, v.9 p.481, 1993.
- [8] BLODGETT, K. B., **Monomolecular Films of Fatty Acids on Glass**. Journal of American Chemical Society, v.56, p. 495, 1934.
- [9] LANGMUIR, I., **Constitution of solid and liquids, Part I**. Journal of American Chemical Society, v.38, p.2221, 1916.
- [10] ZUCOLOTTI, V. **"Compostos Poliméricos Nanoestruturados de Azocorantes, Ftalocianinas e Polímeros Luminescentes"**. Tese de Doutorado. USP-SC/IFSC, 2003.
- [11] SIQUEIRA, JR. J. R., **"Filmes automontados de Quitosana / Metaloftalocianinas: Caracterização e Aplicação em Sensores"**. Dissertação de Mestrado. USP, 2006.

- [12] SIQUEIRA, J. R. Jr., **Physicochemical Properties and Sensing Ability of Mettalophthalocyanines/Chitosan Nanocomposites**. Journal of Physical Chemistry B, v.110, p.22690-22694, 2006.
- [13] EIRAS, C., et al. **Nanocompósitos eletroativos de poli-o-(metoxianilina) e polissacarídeos naturais**. Química Nova, v.30, p.1158-1162, 2007.
- [14] ZAMPA, M. F., BRITO A. C. F. de, KITAGAWA, I. L., et al. **Natural Gum assisted Phthalocyanine Immobilization in Electroactive Nanocomposites Physicochemical Characterization and Sensing aplications**. Biomacromolecules, v.8, p.3408-3413, 2007.
- [15] MACIEL, J. da S.; KOSAKA, P. M.; PAULA, R. C. M. de; et. al. **Formation surfaces and the immobilization of Concanavalin A on then**. Carbohyd. Polymers, V.69, p. 522-529, 2007.
- [16] EIRAS, C.; SANTOS, A. C.; ZAMPA, M. F.; et al. **Natural polysaccharides as active biomaterials in nanoestructured films for sensing**. J. biomater. Cienc. V. 21, p.1533-1544, 2010.
- [17] NETZER, L., ISCOVICI, R., SAGIV, J., **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, v.210/211 p.831, 1983.
- [18] HUIQIN, Y., XIHONG, G., NAIFEI, H. **Loading of myoglobin into Layer-by-Layer films assembled by concanavalin A and dextran based on their biospecific recognition: Na eletrochemycal study**. Electrochimica Acta, v. 54, p.7330-7337, 2009.
- [19] CUNHA, P. R. L. da., et al. **Polissacarídeos da Biodiversidade Brasileira: uma Oportunidade de Transformar Conhecimento em Valor Econômico**. Química Nova, v.32, p.649-660, 2009.
- [20] JESUS, C. G. de, **“Filmes automontados do Cloreto de 3-n-propilpiridínio Silsesquioxano e Ftalocianina de Cobre Obtidos pela Técnica LbL: Preparação, Caracterização e Aplicações”**, dissertação de mestrado. UEPG, 2009.
- [21] VERBEKEN, D.; DIERCKX, S.; DEWENTTINCK, K.; **Exudate gums: occurrence, production and application**. Appl. Microbiol. Biotechnol. V. 63, p. 10-21, 2003.
- [22] HUGUENIN, F., ZUCOLOTTTO, V., CARVALHO, A. J. F., GONZALEZ, E. R. OLIVEIRA, Jr, O. N., **Layer-by-Layer Hybrid Films Incorporating WO₃, TiO₂ e quitosana**. Chemycal Materials, v.17, p.6739-6745, 2005.

- [23] FUJIMOTO, J., REIS, E. A. de O., PETRI, D. F. S., CAMPANA, S. P. F., **Formação de Multicamadas de Polissacarídeos e Proteína**. Química Nova, v. 25, p.757, 2002.
- [24] SARUBBO, L. A., TAKAKI, G. M. de C., PORTO, A. L. F., TAMBOURGI, E. B., OLIVEIRA, L. A. de, **A goma do Cajueiro (Anacardium Occidentale) como sistema inovador na extração Líquido-Líquido**. Exacta, v.5, p.145-154, 2007.
- [25] SANTOS, A. C., ZUCOLOTTTO, V., EIRAS, C., CUNHA, H. N., CONSTANTINO, C. J. L., **Electroactive LbL Films of Metallic Phthalocyanines and Poly(o-methoxyaniline) for Sensing**. Journal of Solid State Electrochemistry, v.11, p. 1505-1510, 2007.
- [26] DURO, J. A., TORRE, G. de la, BARBERÁ, J., SERRANO, J. L., TORRES, T. **Synthesis and Liquid-Crystal Behavior of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted With Long Chain Amide Groups**. Chemycal Materials, v. 8, p.1061, 1996.
- [27] SPADAVECCHIA, J.; CICCARELLA, G.; STOMEIO, T.; RELLA, R.; CAPONE, S.; SICILIANO, P. **Variation in the Optical Sensing Responses Toward Vapors of Porphirin/Phthalocyanine Hybrid Thin Films**. Chemycal Materials, v.16, p. 2083, 2004.
- [28] JASINSKI, R.; **A new fuel cell cathode catalyst**. Nature 201, p.1212-1213, 1964.
- [29] GAFFO, L.; CONSTANTINO, C. J. L.; MOREIRA, W. C.; AROCA R. F.; OLIVEIRA, O. N., JR. **Atomic Force Microscopy and Micro Raman Imaging of Mixed Lagmuir-Blodgett Films of Ytterbium biphthalocinine and stearic Acid**. Langmuir, v.18, p.3561, 2002.
- [30] HO K-C.; TSOU, Y.-H. **Chemiresistor-type NO gas sensor based on nickel phthalocyanine thin films**. Sensors and Actuators B v.77, p.253, 2001.
- [31] AROCA, R.; THEDCHANAMOORTHY, A. **Vibrational Studies of Molecular Organization of Evaporated Phthalocyanines Thin Solid Films**. Chemistry of Materials, v.7, p.69, 1995.
- [32] ZUCOLOTTTO, V., FERREIRA, M., CORDEIRO, M. R., et al. **Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(allyalimine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films**. Journal of Physical Chemistry B, v.107 p.3733, 2003.

[33] ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., CORDEIRO, M. R., et al. **Nanoscale Processing of Polyaniline and Phthalocyanines for Sensing Applications.** Sensors and Actuators B, v.113, p.809, 2006.

[34] KUMARAN, N.; VENEMAN, P. A.; MINCH, B. A.; et al. **Self organized thin films of H-bonded phthalocyanines: characterization of structure and electrical properties on nanometer length scales.** Chem. Mater. 22, 2491–2501, 2010.

[35] WOOJUNG, C.; NAITO, N.; FUJII, R. et al. **Preparation of phthalocyanine thin film via layer-by-layer assembly.** Thin Solid Films, p. 625-628, 2009.

[36] DEY, S.; PAL, A. J.; **Layer-by-Layer electrostatic-assembly: magnetic-field assisted ordering of organic molecules.** Langmuir, V. 26, p.17139-17142, 2010.

[37] RAMOS, A. R., ARGUELLO, J., MAGOSSO, H. A., GUSHIKEN, Y. **Al₂O₃ Coated With 3-n-Propyl-1-Azonia-4-azabicyclo[2.2.2] octane Silsesquioxane Chloride and its use for Immobilization of Cobalt(II) Tetrasulfonated Phthalocyanine in Oxalic Acid Electrooxidation.** Journal of Brazilian Chemical Society, v.19, p. 755-761, 2008.

[38] WOTRING, V. J., JOHNSON, D. M., BACHAS, L. G. **Polymeric Membrane Anion-Selective Based on Diquaternary Ammonium Salts.** Analytical Chemistry, v. 62, p. 1506-1510, 1990.

[39] ALFAYA, A. S., MUXEL, A. A., ALFAYA R. V. S., **Silsesquioxane 3-n-Propylpyridinium Chloride: A New Polymer for the Potentiometric Analysis of Cr(VI) in Electroplating and Leather Industry Wastes.** J. of Braz. Chem. Soc. V. 18, p. 572-576, 2007.

[40] GUSHIKEN, Y., LANDERS, R., ARGUELLO, J. **Electrocatalytic Applications of a Sol-gel derived cobalt phthalocyanine-dispersed carbon-ceramic electrode.** J. of Electroanal. Chem. V.617, p. 45-52, 2008.

[41] SCHWINGEL, E. R., **Estudos das atividades eletrocatalíticas das ftalocianinas de Co(III) e Fe(II) tetrasulfonadas suportadas sobre sílica gel quimicamente modificada com íon piridínio.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1999.

[42] ALFAYA R. V. S., **Filmes fino do polímero de silsesquioxano de cloreto de piridínio sobre uma superfície de grafite.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2000.

[43] FUJIWARA, S. T., PESSOA, C. A., GUSHIKEN, Y., **Copper(II) tetrasulphophthalocyanine entrapped in propylpyridiniumsilsesquioxane**

polymer immobilized on a SiO₂/Al₂O₃ surface: use for electrochemical oxidation. Analytic. Letters, V.35, p. 1117-1134, 2002.

[44] JESUS, C. G.; SANTOS, V.; CANESTRARO, C. D; ZUCOLOTTI, V.; FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; WOHNATH, K.; PESSOA, C. A. . **Silsesquioxane as a new building block material for modified electrodes fabrication and application as neurotransmitters sensors.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, no prelo.

[45] SANTOS V. dos, **“Preparação e Caracterização de Partículas de Platina Incorporadas ao Polímero Cloreto de 3-n-Propilpiridínio Silsesquioxano”.** Dissertação de Mestrado, UEPG, 2009.

[46] ALBRETH, T.R., DOVEK, M. M., LANG, P. **Imaging and modification of polymers by scanning tunneling and atomic force microscopy.** J. Appl. Phys., Vol 64, p.1178-1184, 1998.

[47] HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** Editora LTC, 2005.

[48] SANTOS V. dos, **“Preparação e Caracterização de Partículas de Platina Incorporadas ao Polímero Cloreto de 3-n-Propilpiridínio Silsesquioxano”.** Dissertação de Mestrado, UEPG, 2009.

[49] WANG, J., **Analytical Electrochemistry.** 2. Ed., John Wiley & Sons, Estados Unidos da América, 2001.

[50] EVANS, D. H., O'CONNEL, K. M., PETERSEN, R. A., **Cyclic Voltammetry,** J. of Chem. Educ, V. 60, p. 290-293, 1983.

[51] BARD A. J., FAULKNER L. R. **Electrochemical methods. Fundamentals and applications** 2 ed., John Wiley & Sons, Estados Unidos da América, 2001.

[52] ALENCAR W. S., CRESPILO, F. N., SANTOS, M. R. M. C., et al. **Influence of Film Architecture on the Charge-Transfer Reactions of Metallophthalocyanine in Layer-by-Layer Films.** Journal of Physical Chemistry, v.111, p.12817, 2007.

[53] RAPOSO, M., PONTES, R. S., OLIVEIRA, O. N. Jr., **Kinetics of Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) Self-Assembled Films.** Macromolecules, V. 30, p. 6095-6101, 1997.

[54] GAFFO, L. **“Síntese, caracterização e estudo de propriedades de ftalocianinas metálicas”.** Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.

[55] LESNOFF, C.C. & LEVER, A.B.P. **Phthalocyanines: properties and applications**. VCH Publishers, 1989.

[56] BERTONCELLO, P., PERUFFO, M., **An Investigation of the Self-Aggregation Properties of Sulfonated Copper(II) Phthalocyanine Thin Films**. Colloids And Surfac. V.321, p. 106-112, 2008.

[57] IRVINE, J. T. S.; EGGINS, B. R. **The cyclic voltammetry of some sulphonated transition metal phthalocyanines in dimethylsulphoxide and in water**. J. electroanal. Chem. 1989, 271, 161-172

[58] HERLINGER, E.; JAMESON, R. F.; LINERT, W. **Spontaneous autoxidation of dopamine**. J. Chem. Societ. V. 2, n.2, p.259-263, 1995.

[59] 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**. Analytical e bioanalytical chemistry. V.383, n.4, p.695-700, 2005.

[60] FERREIRA, M et. al. **Langmuir-Blodgett films from polyanilineyruthenium complexes as modified electrodes for detection of dopamine**. Thin Solid Films. V.446, p.301-306, 2004.

[61] PARK, S. Y. et al. **Anomalous Adsorption of Polyelectrolyte Layers**, Macromolecules, v.34, p.3384, 2001.

[62] STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. **Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions**. Macromolecules, v.30, p.2717-2725, 1997.

[63] ANZAI, J., KOBAYASHI, Y., NAKAMURA, N., NISHIMURA, M., HOSH, T., **Layer-by-Layer Construction of Multilayer Thin Films Composed of Avidin and Biotin Labeled Poly(amine)s**. Langmuir, v.15, p.221, 1999.

[64] SHIMAZAKI, Y., MITSUISHI, M., ITO, S., YAMAMOTO, M., **Preparation of Layer-by-Layer Films Based on the Charge-Transfer Interaction**. Langmuir, v.13, p.1385, 1997.

[65] NICHOLSON, R. S., SHAIN, I. **Theory of Stationary Electrode Polarography**. Analytical Chemistry, v.36, p.706, 1964.

[66] YOO, D., SHIRATORI, S. S., RUBNER, M. F. **Controlling Bilayer Composition and Surface Wettability of Sequentially Adsorbed Multilayers of weak Polyelectrolytes**. Macromolecules, v.31, p.4309-4318, 1998.

[67] SHIRATORI, S. S., RUBNER, M. F., **pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes**. *Macromolecules*, v.33, p.4213-4219, 2000.

[68] ARENAS, L. T., AGUIRRE, T. A. S., LANGARO, A., et al. **3-n-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octanechloride/silica Hybrid Polymer. A Morphologic Study in Relation to the Organic Content**. *Polymer*, v.44, p.5521-5525, 2003.

[69] NETZER, L., SAGIV, J., **A New Approach to Construction of Artificial Monolayer Assemblies**. *Journal of American Chemical Society*, v.105, p.674, 1983.

[70] OLIVEIRA, A. C.; **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos compósitos à base de borracha de silicone e grafite**. Dissertação de mestrado, UFSCAR, São Carlos, SP, 2004.

[71] FUJIWARA, S. T., PESSOA, C. A., GUSHIKEN, Y., **Copper(II) tetrasulphophthalocyanine entrapped in propylpyridiniumsilsesquioxane polymer immobilized on a SiO₂/Al₂O₃ surface: use for electrochemical oxidation**. *Analytic. Letters*, V.35, p. 1117-1134, 2002.

[72] HAMING, M.; Greif, M.; REINERT, F. et al. **Characterization of ultra-thin organic hetero-interfaces – SnPc/PTCDA/Ag(111)**. *Surface Science*, 604, p. 1619-1622, 2010.

[73] BERTONCELLO, P., PERUFFO, M., **An Investigation of the Self-Aggregation Properties of Sulfonated Copper(II) Phthalocyanine Thin Films**. *Colloids And Surfac.* V.321, p. 106-112, 2008.

[74] DEY, S.; PAL, A. J.; **Layer-by-Layer electrostatic-assembly: magnetic-field assisted ordering of organic molecules**. *Langmuir*, V. 26, p.17139-17142, 2010.

[75] SOROKIN, A. B.; KUDRIK, E. V.; **Phthalocyanine metal complexes: versatile catalysts for selective oxidation and bleaching**. *Catalysis Today* V.159, p.37-46, 2010.

[76] MAGOSSO, H. A.; **Preparação e propriedades de novos polímeros aniônicos trocadores cloreto de n-propil (metilpiridínio) silsesquioxano**. Tese de Doutorado, UNICAMP, 2008.

[77] BRAGA, G. S. de.; **Influência dos parâmetros de fabricação em filmes automontados poliméricos**. Dissertação de Mestrado, São Paulo, 2006.