UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Filmes de azul da Prússia sobre ITO: estudos de pós-tratamento e estabilidade frente diferentes pHs e diferentes compostos fosfatados.

Rafael Machado Reis

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestrado em Ciências na área de Concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos
Setembro de 2008

AGRADECIMENTOS

À todos os professores e funcionários do IQSC pela minha formação, durante todo o período em que estive em São Carlos, tanto durante a graduação como o mestrado.

Ao professor Dr. Germano Tremiliosi Filho e sua aluna Dr. Daniela Marques dos Anjos por todo suporte, assistência e colaboração nos trabalhos de espectroscopia na região do infravermelho.

Ao professor Dr. Hamilton Varela e seu aluno Ms. Elton Fabiano Sitta por auxiliarem e acompanharem as medidas de nanobalança.

Ao professor Dr. André Pasa e seu orientado Dr. Vinícius Zoldan, ambos do Laboratório de filmes finos, departamento de física da Universidade Federal de Santa Catarina pela paciência e pelas imagens de AFM obtidas para a realização desta dissertação.

À professora Dra. Petra e à ex-colega de grupo Dra. Marcella do Centro de ciência dos materiais, Groenigen, Holanda pelas medidas de XPS realizadas.

Ao professor Dr. Valtencir Zuculotto e Osvaldo de Oliveira Novais, por todo o apoio e esforço no início do meu mestrado.

Aos professores Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente (DEMA-UFSCar) e Dr. Richard Landers (IFGW-UNICAMP) pelas análises iniciais de XPS.

À todos os meus amigos que, de algum modo, tiveram participação nesse período de mestrado:

- Predinho onde morei durante todo o período do mestrado: Elô, Juliana, Potó, Mel, Pri, Celso e Ladislau.

- Pessoal do vôlei: Willian, Slow, Paulino, Jardel, Neto, João, Wesley, Ricardo, Marcel, Dudão, Fernandinho, Simone, Carol, Suzana, Thais, Thaisinha, Juliana, Malu, Edgar, Ades e Selma, Nazira, dentre tantos outros que não os esqueci e jamais os esquecerei, porém seria uma lista interminável acrescentar todos os nomes aqui nesta lista.

- Pessoal da minha turma de graduação (99) e veteranos: Fábio Adriano, Fernanda, Fábio Renato e Thelma, Lidiane, Edgar, Tati, Renato, Sérgio, Izequiel, Cris, Márcia e Cacao.

- Amigos e colegas do laboratório 48: Juliana, Adriano, Marcella, Liliane, Fernando, Paulo, Doni, Buda, Sarah e Renata.

Aos meus amigos, os quais em vários momentos, de alguma forma, me ajudaram a superar as dificuldades que eu encontrei durante o meu mestrado: Elô, Simone, Potó, Juliana, Willian, Lidiane, Fábio Renato e Thelma, Fernanda, Carlos e Naira, Gelson e Giu.

Em especial aos meus amigos e amigas Elô, Willian, Simone e Potó, os quais, cada um a seu modo, contribuíram enormemente para a concretização deste sonho que tornou-se realidade.

E um agradecimento incomensurável aos meus pais Roberto Carlos e Maria Augusta e minha irmã Maíra por me apoiarem sempre, incentivando em todos os momentos alegres e difíceis pelos quais eu passei durante esse período.

Ao meu orientador Ubirajara pela confiança, incentivo, assistência e amizade.

DEDICATÓRIA - *IN MEMORIAM*

Dedico esta dissertação aos meus avós paternos:

Carlos da Veiga Reis – 15/03/1918 à 14/09/2005

Marília Schlittler dos Reis – 01/08/1922 à 12/03/2008

RESUMO

Nesta dissertação estudou-se a influência dos parâmetros de pós-tratamento eletroquímico, em condições potenciodinâmicas, sobre a estabilidade e reatividade frente a organofosfatos do filme eletrodepositado de hexacianoferrato (II) de ferro (III), mais conhecido como azul da Prússia (PB). O pós-tratamento do filme em baixas velocidades de varredura leva à formação do PB “solúvel” com a formação de grãos maiores e um filme mais estável eletroquimicamente como demonstrado por ensaios de voltametria cíclica (VC), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Filmes pós-tratados em meio HCl/KCl 0,1M foram mais eletroquimicamente estáveis em meio ácido, enquanto filmes submetidos à pós-tratamento em meio neutro foram mais estáveis em meio neutro.

ABSTRACT

In this work it was studied the influence of the electrochemical post-treatment parameters in potentiodynamic conditions on the stability and reactivity against organophosphates by electrodeposited iron (III) hexacyanoferrate (II), better known as blue of Prussia (PB). The post-treatment of the film at low sweep rates leads to the formation of the PB "soluble" with the formation of larger grains and a more electrochemically stable films as demonstrated by cyclic voltammetry (VC), atomic force microscope (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) tests. Films post-treated in HCl/KCl 0.1 M media were more electrochemically stable in an acid media, while films submitted to post-treatment in neutral media were more stable in neutral media.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Distâncias das ligações entre Fe-C (a), Fe-N (b) e estruturas cúbicas de PB “insolúvel” (c) e PB “solúvel” (d).	14
Figura 2 - Voltametria cíclica de filme de PB depositado sobre platina.	16
Figura 3 - Estrutura da molécula de fitato de sódio.	19
Figura 4 - Celas eletroquímicas: a) convencional, b) nanobalança e c) espectroeletroquímica.	22
Figura 5 - Espectros de fotoemissão da linha do C1s obtidos com ângulo de coleta em: a) 90 e b) 60 graus.	34
Figura 6 - Componentes do AFM: a) cantilever e b) ponta de nitreto de silício.	35
Figura 7 - Imagens de AFM (escala 5 μm): a) ITO; b) ITO+ PB pós-tratado à 10 mV.s^{-1} e c) ITO+PB pós-tratado à 50 mV.s^{-1} .	36
Figura 8 - Histograma de altura máxima média da amostra de ITO+PB pós-tratado à 50 mV.s^{-1} .	38
Figura 9 - Análise de grãos da amostra de PB 10 mV.s^{-1} apenas considerando os aglomerados maiores (a) ou apenas os menores (c) a partir de uma região da imagem original (b).	40
Figura 10 - Voltamogramas de estabilidade dos filmes de PB em pH 1,2; porém pós-tratados em: a) pH 1,2 e b) pH 7. Estabilidade em pH 7, com pós-tratamento em: c) pH 1,2 e d) pH 7.	42
Figura 11 - Gráficos das cargas dos picos anódicos e catódicos das amostras que passaram pelo teste de estabilidade.	43
Figura 12 - Espectro na região de infravermelho do filme de PB (Região do O–H).	46
Figura 13 - Espectro na região de infravermelho do filme de PB (Região do C≡N).	47
Figura 14 - Espectros de XPS. Componente referente ao K2p (290 eV) mais intensa para amostra de PB pós-tratada a 10 mV.s^{-1} (a).	50
Figura 15 – Espectro de XPS nas regiões: a) C1s, b) N1s, c) Fe2p 3/2 e d) In 3d (amostra de PB pós-tratada a 10 mV).	51
Figura 16 - Espectros de XPS. Componente referente ao K2p (290 eV) mais intensa para amostra de PB pós-tratada a 10 mV.s^{-1} (a).	55
Figura 17 - Eletroquímica do filme de PB na presença de fosfato: a) voltametria cíclica e b) gráfico das cargas dos picos anódico e catódico em função do logaritmo da concentração de fosfato.	58
Figura 18 - Voltamogramas (a) e variações de massas (b) do filme de PB na presença de fitato.	60

Figura 19 – Variação do número de mols em função do potencial aplicado para: a) potássio, e água.	61
Figura 20 - Comparação da variação de número de mols: a) sem fitato, b) 1.10^{-6} M e c) 1.10^{-4} M.	62
Figura 21 –Espectroscopia de absorção na região de infravermelho: a) filme de PB na presença de baixa concentração de fitato em vários potenciais; b) filme de PB com potencial de 0 V em várias concentrações de fitato.	64
Figura 22 –Espectros na região de infravermelho: a) filme de PB na presença de baixa concentração de fosfato em vários potenciais; b) filme de PB com potencial de 0 V em várias concentrações de fosfato.	66
Figura 23 – Comparação dos espectros no potencial 0 V e em várias concentrações: a) na presença de fosfato e b) na presença de fitato.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela dos reagentes utilizados.	22
Tabela 2 - Energia de ligação, em eV, e entre parênteses o valor da área relativa de cada uma das componentes do ajuste referente ao pico de fotoemissão do C1s.	33
Tabela 3 - Tabela contendo dados obtidos das análises das imagens de AFM: altura máxima e comprimento e área médios. (1) referente à análise dos grãos maiores e (2) dos grãos menores.	38
Tabela 4 - Tabela contendo as distâncias entre os picos das componentes dos picos do C1s e N1s.	52
Tabela 5 - Tabela contendo razões atômicas dos elementos presentes na amostra de ITO+PB pós-tratado a 10 mV.s ⁻¹ .	54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 COMPOSTOS DE VALÊNCIA MISTA	12
1.2 HEXACIANOMETALATOS METÁLICOS	13
1.3 ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE PB	15
1.4 APLICAÇÕES DOS FILMES DE PB	17
1.5 FITATO	18
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
2.1 MATERIAIS E REAGENTES	20
2.2 TRATAMENTO PRÉVIO DAS SUPERFÍCIES	23
2.3 ELETRODEPOSIÇÃO DOS FILMES DE PB	24
2.4 PÓS-TRATAMENTO DOS FILMES DE PB	26
2.5 ESTUDOS DOS FILMES DE PB	27
2.5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)	27
2.5.2 ESPECTROELETROQUÍMICA NA REGIÃO DO INFREVERMELHO	28
2.5.3 NANOBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO (EQCN)	29
2.5.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)	30
2.5.4.1 AUSÊNCIA DE SUJEIRA NA EXTREMA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS	32
2.5.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	34

3. RESULTADOS	35
3.1 ESTUDOS DOS FILMES DE PB	36
3.1.1 PÓS-TRATAMENTO DOS FILMES DE PB	36
3.1.2 ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA	40
3.1.3 ESPECTROELETROQUÍMICA DE ABSORÇÃO DA REGIÃO DO INFREVERMELHO	44
3.1.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X DOS FILMES DE PB	48
3.2 REATIVIDADE ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE PB SOBRE ITO FRENTE ESPÉCIES QUÍMICAS CONTENDO O GRUPO FOSFATO	56
3.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS FILMES DE PB NA PRESENÇA DOS COMPOSTOS CONTENDO GRUPO FOSFATO	56
3.2.2 MEDIDAS DE NANOBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO NA PRESENÇA DE FITATO	58
3.2.3 ESPECTROELETROQUÍMICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS FILMES DE PB NA PRESENÇA DOS COMPOSTOS CONTENDO GRUPO FOSFATO	63
3.2.4 XPS DO FILME DE PB APÓS CONTATO COM FENILFOSFATO	68
4. CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1. INTRODUÇÃO

1.1 COMPOSTOS DE VALÊNCIA MISTA

Em linhas gerais, os compostos de valência mista são aqueles que possuem em uma mesma unidade molecular cátions em mais de um estado de oxidação formal. São vários os exemplos destes compostos, os quais estão presentes em bioquímica, minérios ou mesmo sólidos moleculares ¹. Em muitos minerais conhecidos as suas colorações devem-se ao caráter da valência mista. Um destes exemplos é o controle de estados de oxidação do metal ferro em seus óxidos, sendo estes utilizados na pintura de vasos, pelos antigos gregos. Em baixas temperaturas, o óxido de ferro Fe_3O_4 possui ambos os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} separados fisicamente ².

Robin e Day estudaram vários destes compostos reportados desde 1704 e classificaram os compostos de valência mista em três classes diferentes, de acordo com a extensão da delocalização entre os centros de valência mista, que determinam seu espectro eletrônico, geometria e sua propriedade magnética. Nos compostos da *classe I* os centros de atividade redox não possuem acoplamento um sobre o outro, então podem ser tratados como centros metálicos independentes. Assim, somente as propriedades individuais dos complexos metálicos são observadas. Na *classe II* os compostos demonstram um grau moderado de acoplamento entre os centros metálicos, demonstrando distinção entre os estados de oxidação formal; porém, novas propriedades aparecem devido às transferências eletrônicas

ópticas e térmicas. E por último, os compostos da *classe III* sentem fortemente o acoplamento, tanto que os estados de oxidação formal não podem ser considerados como valores integrais, mas sim uma média de estados envolvidos. Os espectros eletrônicos destes compostos não exibem propriedades dos componentes dos centros metálicos, ao invés disto novas propriedades são observadas.

1.2 HEXACIANOMETALATOS METÁLICOS

Uma classe de compostos de valência que tem chamado atenção nos últimos anos são os complexos de valência mista contendo pontes do tipo ciano (CN), devido principalmente às suas propriedades estrutural, redox e espectroscópica particulares.

Os compostos do tipo hexacianometalato de metais são uma importante classe de compostos de valência mista, os quais são insolúveis. Eles possuem fórmula genérica $M_k^A[M^B(CN)_6]_l$, onde M^A e M^B são metais de transição com diferentes valores de oxidação. Além disso, estes compostos contêm outros íons metálicos e várias quantidades de água intersticiais. O composto mais conhecido e estudado desta classe é o hexacianoferrato de ferro (III), mais conhecido como azul da Prússia ou PB (Prussian blue) e conforme a classificação de Robin e Day este composto pertence à *classe II*. Sua estrutura foi proposta pela primeira vez por Keggin e Miles ³ através da difração de raios X, pelo método do pó. Eles distinguiram duas formas diferentes, chamadas de “insolúvel” – $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ e “solúvel” –

$\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. O termo “solúvel” foi inventado por fabricantes de tintas e não possui nenhuma conotação de solubilidade, sendo este nome adotado somente por razões históricas.

A estrutura cúbica básica para o PB “solúvel” consiste na alternância entre os cátions de ferro (II) e ferro (III) em um retículo cúbico de face centrada de forma que os átomos de ferro (III) estão cercados, ou melhor, ligados, aos átomos de nitrogênio enquanto os átomos de ferro (II) estão ligados aos átomos de carbono e os cátions de potássio estariam presentes no interior do cubo, como ilustrado na figura 01. Nesta mesma figura também são ilustradas a estrutura de PB “insolúvel” e as dimensões das ligações entre os cátions de ferro e o cianeto. As dimensões da célula unitária são iguais a 10,2 Å.

Figura 1 - Distâncias das ligações entre Fe-C (a), Fe-N (b) e estruturas cúbicas de PB “insolúvel” (c) e PB “solúvel” (d) ⁴.

1.3 ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE PB

Muitos estudos foram feitos sobre a eletrodeposição de filmes de PB entre 1980 e 1990 ^{5,6,7,8,9,10} e os autores constataram que a deposição do filme de PB ocorria através da formação de uma mistura das duas estruturas conhecidas de PB: solúvel e insolúvel. Porém, o consenso atual é de que a estrutura dos filmes de PB depende do material e do procedimento utilizados para formar o filme¹¹, bem como o pH da solução e a velocidade de varredura empregada no procedimento de pós-tratamento dos filmes que podem influenciar na formação e estruturação dos filmes formados ¹².

O comportamento eletroquímico do azul da Prússia é ilustrado na figura 2. Quando levado a potenciais positivos, o ferro (II) do sítio do ferricianeto é oxidado totalmente ou parcialmente, transformando-se no composto verde de Berlin (ou amarelo da Prússia), assim os dois cátions de ferro possuem número de oxidação igual a +3. Em potenciais mais negativos, tem-se a formação do branco da Prússia, no qual o estado de oxidação de ambos os cátions de ferro é +2.

Figura 2 – Voltametria cíclica de filme de PB depositado sobre platina¹².

Após ser depositado o filme de PB, Lundgren e Murray¹² observaram que átomos de ferro eram expulsos do filme durante sua redução inicial e constataram que estes eram os átomos de ferro (III) alto spin. Os autores propuseram que o cátion potássio, presente na solução como eletrólito, preencheria a lacuna formada. Outros estudos mostraram que moléculas de água estariam ligadas à sítios de nitrogênio, além das moléculas de água presentes no interstício do filme.

Muitos estudos sobre o fluxo de cátions durante o processo eletroquímico envolvendo filmes de PB foram reportados na literatura ^{8,9}. Estudos sobre fluxo de cátions, prioritariamente metais alcalinos, utilizando microbalança de cristal de quartzo (EQCM) comprovaram a teoria sobre a reorganização da rede cristalina durante o primeiro processo de redução do filme recém formado. Ainda reportaram que, durante o processo de redução há a incorporação de metais alcalinos para manter a eletro-neutralidade do sistema e paralelamente ocorre a expulsão de moléculas de água intersticial; ocorrendo o inverso no processo de oxidação, ou seja, expulsão de cátions e incorporação de moléculas de água pelo filme de PB. Porém, o valor exato da razão entre moléculas de água e cátion que entram e saem do filme é controverso ^{10,13}. Deakin e Byrd ⁸ ainda propuseram a aplicação dos filmes de PB utilizando microbalança na detecção de vários cátions eletroativos, devido à variação na corrente e na frequência monitoradas. Outras aplicações para os filmes de PB serão dadas a seguir.

1.4 APLICAÇÕES DOS FILMES DE PB

Além da aplicação como detector de cátions em solução aquosa, como descrito anteriormente, os filmes de PB tem em uma de suas maiores aplicações atualmente a fabricação de biossensores, devido a sua função como mediador de elétrons; ou seja, favorecer a passagem dos elétrons do eletrodo ao substrato de interesse. Uma de suas aplicações é na detecção de dopamina e catecol ¹⁴, através de um filme de PB depositado sobre eletrodo

de ITO (placa de vidro recoberto com óxido de índio e estanho) utilizando métodos amperométricos, porém apesar de sua boa estabilidade possui um limite de detecção alto (por volta de 10^{-2} M). Outra classe de biossensor que tem recebido grande destaque são aqueles em que se utiliza de enzimas imobilizadas sobre os eletrodos. Já é sabido que o filme de PB na sua forma reduzida (ou branco da Prússia) eletrocatalisa a redução de água oxigenada^{5,6} e aproveitando-se deste fato Torresi e colaboradores¹⁵ imobilizaram a enzima glucose oxidase sobre um filme de PB eletrodepositado sobre ITO, sendo esta responsável pela catalisação oxidativa da glucose na presença de oxigênio produzindo água oxigenada, com um limite de detecção da ordem de 10^{-4} M.

Outras aplicações dos filmes de PB são na utilização de dispositivos biossensores ópticos¹¹ e dispositivos eletrocromáticos¹⁶.

1.5 FITATO

Derivados fosfatados de inositol estão presentes em uma grande variedade de sistemas biológicos. Suas propriedades funcionais e nutricionais, bem como suas atividades biológicas, dependem do número e da posição relativa dos grupos fosfatos. O fitato (mio-inositol-1, 2, 3, 4, 5, 6-hexakisfosfato), representado pela figura 3, é o composto fosforado que está presente em maior quantidade em plantas e em vários grãos de cereais¹⁸.

Figura 3 – Estrutura da molécula de fitato de sódio.

O comportamento bioquímico e o papel nutricional do fitato são governados pela forte habilidade em formar complexos do tipo quelatos de metais. É sabido que o fitato possui um importante papel como fator anti-nutricional uma vez que este se liga à cátions de nutrientes minerais como Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} através da formação de complexos, inviabilizando a adsorção destes íons metálicos pelo corpo humano.

O interesse em compostos fosfatados derivados do inositol tem crescido devido ao fato de que estes possuem papéis como antioxidante ¹⁹, no tratamento de pedras nos rins (oxalato de cálcio) ²⁰ e na fabricação de membranas de compósitos orgânico-inorgânico ²¹. Em nosso laboratório, o fitato de zinco/manganês foi objeto de estudo como formação de um complexo modelo na estocagem de metais em grãos de trigo ²².

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS E REAGENTES

Abaixo estão relacionados os materiais e reagentes utilizados no presente trabalho.

Gás Nitrogênio

Foi utilizado gás nitrogênio (N₂) da White Martins, sem nenhum método de purificação.

Água deionizada

Toda a água utilizada, desde a lavagem até o preparo das soluções, foi obtida a partir do sistema Millipore-Mili-Q, com resistividade de 18 $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

Eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo

Foram utilizados três tipos de eletrodos de trabalho, descritos a seguir.

Placas de vidro (alumino silicato) recoberto com uma camada de óxido misto de índio e estanho (da sigla em inglês ITO). Resistividade $R_S = 10 \Omega \pm 5 \Omega$. Stillwater MN 55082-1234, Delta Technologies, Estados Unidos da América.

Eletrodo de disco de ouro com diâmetro de 10 mm.

Eletrodo de cristal de quartzo Ti/Pt (Pt-EQCN) contendo filme de platina depositada e titânio (contato entre platina e quartzo), com área de $1,32 \text{ cm}^2$ sensível a variação de massa do filme.

Em todos os experimentos eletroquímicos (estabilidade, espectroeletroquímica e medidas eletroquímicas de nanobalança) foram utilizados eletrodos de calomelano saturado (SCE) e folha de platina como referência e contra-eletrodo (15 x 5 mm), respectivamente. Todos os potenciais deste trabalho estão referenciados em relação ao eletrodo de calomelano, salvo quando indicado.

Celas eletroquímicas

Foram utilizadas três celas eletroquímicas diferentes, sendo uma para os experimentos tradicionais de voltametria cíclica, uma segunda para espectroeletroquímica e uma terceira para experimentos de nanobalança. Na figura 4 temos um esquema ilustrando os três sistemas.

Figura 4 - Celas eletroquímicas: a) convencional, b) nanobalança e c) espectroeletroquímica.

Os reagentes empregados nos experimentos estão listados na tabela 1.

Tabela 1 - Tabela dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Marca	Pureza (%)
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Synth	28 - 30
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Synth	98
Ácido clorídrico	HCl	J.T.Baker	37
Cloreto de potássio	KCl	Merck	99,5
Hidróxido de potássio	KOH	Merck	99,5
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Synth	27 - 30
Cloreto de ferro III	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mallinckrodt	97
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Aldrich	---
Fosfato de sódio bibásico	Na_2HPO_4	Mallinckrodt	---
Fitato de sódio	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{24}\text{P}_6\text{Na}_{12}$	Sigma	96
Fenilfosfato de sódio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_2\text{O}_4\text{P} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99

2.2 TRATAMENTO PRÉVIO DAS SUPERFÍCIES

As placas de ITO modificadas com azul da Prússia foram utilizadas nos experimentos de estabilidade eletroquímica como eletrodos de trabalho. Para as medidas de XPS e AFM também foram utilizadas placas de ITO modificadas. Em todos os procedimentos acima citados o tratamento prévio adotado foi o mesmo, como descrito a seguir.

O tratamento consiste no aquecimento das placas em uma solução 1:1:5 (em volume) de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ por 30 minutos a 80 °C, lavando-as em seguida com água deionizada e secando-as sob fluxo de gás nitrogênio. A escolha deste tratamento deve-se a melhor resposta eletroquímica, com maior velocidade de transferência de elétrons, como descrito na literatura citada ²³.

Paralelamente ao eletrodo de ITO, foram utilizados eletrodos de disco de ouro e disco de cristal de quartzo recoberto com filme de platina (nanobalança, Pt-EQCN). O tratamento de limpeza do disco de ouro consistiu no polimento destes utilizando-se solução de alumina 0,05 μ . Logo em seguida, o eletrodo foi lavado com água deionizada e imerso em um béquer contendo água deionizada, o qual foi colocado em ultra-som por cerca de 10 minutos com a finalidade de promover a retirada de qualquer partícula de alumina que permanecesse sobre a superfície do ouro. O eletrodo foi novamente lavado com água deionizada e em seguida foi feito o procedimento de deposição de filme de azul da Prússia. Este eletrodo

modificado fora então utilizado no estudo espectroeletroquímico, descrito adiante.

O tratamento do disco de cristal de quartzo foi feito colocando-o em uma cela eletroquímica, própria para medidas de nanobalança, contendo solução de ácido sulfúrico 0,5 M em água. Borbulhou-se gás nitrogênio no sistema para eliminar o gás oxigênio presente na solução por cerca de 20 minutos e em seguida fez-se medida de voltametria cíclica até ser obtido um voltamograma semelhante ao descrito na literatura ²⁴. Este procedimento foi utilizado visto que o filme de platina deste eletrodo é mecanicamente sensível e não poderia ser empregado o mesmo tipo de tratamento de limpeza feito com os demais eletrodos mencionados acima; os quais por si só são mais robustos.

2.3 ELETRODEPOSIÇÃO DOS FILMES DE PB

O procedimento de deposição dos filmes de azul da Prússia foi o mesmo para todos os tipos de eletrodos de trabalho utilizados neste estudo. Utilizou-se o método de eletrodeposição do tipo potenciostático, o qual foi adaptado da metodologia da literatura ¹⁵. O método potenciostático consiste em aplicar um potencial fixo sobre o sistema eletroquímico por um tempo determinado, medindo-se a corrente aplicada. No presente estudo, o potencial de deposição utilizado foi de 360 mV e o tempo de deposição foi de 90 segundos, o qual foi o mesmo para todos os tipos de eletrodos de

trabalho. A solução de deposição utilizada neste procedimento consistiu de uma mistura de duas soluções distintas, as quais foram preparadas e logo em seguida misturadas e utilizadas, sendo que sempre foram preparadas no mesmo dia em que foram depositados os filmes. A primeira solução era constituída de ferricianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) 5 mM e KCl 0,2 M. A segunda solução era de cloreto de ferro III ($FeCl_3$) 5 mM e HCl 0,2 M, ambas preparadas em água deionizada. As soluções foram misturadas na proporção 1:1 dentro da cela eletroquímica, de forma que a solução final presente na cela eletroquímica era constituída de $K_2Fe(CN)_6$ e $FeCl_3$ 2,5 mM e HCl e KCl 0,1 M (eletrólito suporte) e pH ~ 1,2. Após esta solução ser borbulhada por aproximadamente de 20 minutos, iniciou-se o processo de eletrodeposição.

Para os experimentos de estabilidade eletroquímica também foi adotado um segundo procedimento semelhante ao descrito acima, no qual a primeira e a segunda solução possuíam os mesmos sais de ferro; porém, ambas foram preparadas em KCl 0,1 M e pH 7,0.

Depois de misturadas as soluções na cela eletroquímica, borbulhou-se gás nitrogênio por cerca de 20 minutos nesta etapa e em todas as anteriores aos demais experimentos eletroquímicos, a fim de se minimizar ao máximo a quantidade de gás oxigênio (O_2) presente na solução de análise. Após o procedimento de deposição ser finalizado, o eletrodo de trabalho foi retirado do sistema, lavado com água deionizada e iniciou-se o procedimento de pós-tratamento dos filmes de azul da Prússia, descrito a seguir.

2.4 PÓS-TRATAMENTO DOS FILMES DE PB

O procedimento de pós-tratamento consiste de um tratamento eletroquímico por meio da voltametria cíclica e tem como finalidade promover uma melhor estabilização dos filmes de azul da Prússia (já depositados) nos diversos eletrodos de trabalho utilizados neste estudo.

Foram utilizados três tipos de procedimentos sendo que o primeiro foi realizado de acordo com a metodologia descrita na literatura 15, no qual o eletrodo de trabalho já modificado fora imerso dentro da cela eletroquímica previamente preenchida com solução KCl e HCl 0,1 M (pH ~1,2) e desaerada com gás nitrogênio. Os parâmetros utilizados foram potenciais inicial e final de 0 e +300 mV (respectivamente), aquisição de 20 ciclos (scans) e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

Os outros dois pós-tratamentos consistiram dos mesmos parâmetros mencionados acima, porém no segundo variando-se a velocidade de varredura para 10 mV.s⁻¹ e no terceiro variando-se tanto a velocidade de varredura para 10 mV.s⁻¹ como para uma solução de KCl 0,1 M e pH 7,0; sendo esta corrigida com solução concentrada de KOH.

Após este procedimento de estabilização do filme de azul da Prússia, os eletrodos foram novamente lavados com água deionizada, secos com gás nitrogênio e guardados em frascos de vidro tampados para posteriores análises. Já os demais eletrodos (ouro e cristal de quartzo) foram lavados e

utilizados logo em seguida nos experimentos de nanobalança eletroquímica e espectroeletroquímicos, citados nos próximos itens.

2.5 ESTUDOS DOS FILMES DE PB

Foram realizados experimentos de estabilidade eletroquímica com os filmes de azul da Prússia depositados nos eletrodos de ITO, os quais foram submetidos a 300 ciclos de voltametria cíclica. A velocidade de varredura foi mantida a mesma em todas as medidas (50 mV.s^{-1}) assim como os potenciais inicial e final -50 mV e $+350 \text{ mV}$, respectivamente. Porém, foram utilizadas duas soluções distintas e com pH diferentes, as mesmas utilizadas nos pós-tratamentos, ou seja, solução KCl e HCl $0,1 \text{ M}$ ($\text{pH} \sim 1,2$) e a segunda KCl $0,1 \text{ M}$ e $\text{pH} 7,0$. Ambas as soluções foram desaeradas por cerca de 20 minutos antes dos experimentos.

2.5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A presença dos compostos fosfatados em solução foram estudados por voltametria cíclica na presença do filme de PB depositado em ITO. Os parâmetros experimentais para aquisição dos voltamogramas foram: potencial inicial e final -100 e $+350 \text{ mV}$, velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} e acúmulo de 3 ciclos. As concentrações finais utilizadas dos compostos fosfatados foram 1.10^{-8} M , 1.10^{-7} M , 1.10^{-6} M , 1.10^{-5} M e 2.10^{-4} M ,

respectivamente nesta ordem. Para a realização desta medidas foi utilizado um potenciostato Autolab PGSTAT 3002 da Eco Chimie.

2.5.2 ESPECTROELETROQUÍMICA NA REGIÃO DO INFREVERMELHO

As análises espectroeletroquímicas (FT-IR in situ) foram realizadas em colaboração com o professor Dr. Germano Tremiliosi Filho e com o auxílio da doutoranda Daniela M. dos Anjos, ambos do Grupo de Eletroquímica do IQSC/USP. Para estas medidas foi utilizado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet modelo Nexus 670) acoplado a uma cela eletroquímica com três eletrodos (ilustrado na figura 4-c). Como eletrodo de trabalho foi utilizado eletrodo de disco ouro com a face polida (onde fora depositado o filme de azul da Prússia) voltada à poucos milímetros da face do prisma de CaF_2 (com ângulo de incidência e coleta de 60°). O caminho do feixe infravermelho foi mantido sob vácuo e nitrogênio líquido foi utilizado para resfriar o detector MCT (HgCdTe).

A análise foi feita com o eletrodo de disco de ouro, já contendo azul da Prússia depositado, o qual foi inserido na cela espectroeletroquímica contendo solução KCl 0,1 M e pH 7,0 e volume de 30 mL. Fez-se uma programação de aquisição de dados como descrito a seguir:

a) foi realizada a aquisição dos espectros na região do infravermelho em passos de potencial de 50 mV, iniciando-se em -150 até +300 mV, no sentido anódico e retornando no sentido catódico.

b) cada espectro obtido resultou da somatória de 128 interferogramas consecutivos com resolução de 8 cm^{-1} e o espectro foi calculado como sendo $\Delta R/R = (RE_2 - RE_1)/RE_1$, sendo RE_1 (espectro de referência) registrado no primeiro potencial, ou seja, -150 mV. Dessa forma, as bandas negativas no espectro indicam o aparecimento de um modo vibracional; da mesma forma como bandas positivas indicam desaparecimento de um modo que não existia no espectro de referência.

O procedimento acima foi repetido para várias concentrações de fosfato, fitato e fenilfosfato, separadamente. Foram feitas adições do composto fosfatado a partir de uma solução estoque 3 mM, sendo que as concentrações finais dentro da cela foram 1.10^{-8} M , 1.10^{-7} M , 1.10^{-6} M , 1.10^{-5} M , 1.10^{-4} M e 6.10^{-4} M , respectivamente.

2.5.3 NANOBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO (EQCN)

As medidas eletroquímicas de nanobalança foram realizadas em colaboração com o professor Dr. Hamilton Varela e auxílio do mestrando Elton F. Sitta, ambos do Grupo de Eletroquímica do IQSC/USP. O equipamento utilizado foi um potenciostato Autolab PGSTAT 3002 da Eco Chimie acoplado à nanobalança eletroquímica de cristal de quartzo (da sigla em inglês EQCN) da Maxtek Inc.

Nestas medidas somente foram utilizados eletrodos de cristal de quartzo recoberto com platina. Primeiramente foi eletrodepositado o filme de

azul da Prússia sobre o eletrodo e feito o procedimento de pós-tratamento do filme formado, seguindo os mesmo passos das análises anteriores e utilizando-se somente solução KCl-HCl 0,1 M e volume de 30 mL.

Logo após o pós-tratamento, o eletrodo e a cela eletroquímica foram lavados e colocou-se uma nova solução de KCl-HCl 0,1 M. Foram registradas voltametrias cíclicas com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e acúmulo de 3 ciclos, potenciais inicial e final -150 e +550 mV, respectivamente. Durante estes ensaios eletroquímicos, acompanhou-se a variação de massa através da nanobalança de cristal de quartzo, a qual registra a variação de frequência de oscilação do cristal, o qual é proporcional à variação de massa do filme sobre o eletrodo.

Assim como nos experimentos de espectroeletroquímica, foram adicionadas alíquotas de fitato e fenilfosfato (em medidas independentes). A cada adição, foram coletados três voltamogramas e acompanhou-se a variação de massa do sistema. As concentrações finais de fitato e fenilfosfato foram 1.10^{-8} M , 1.10^{-7} M , 1.10^{-6} M , 1.10^{-5} M e 1.10^{-4} M .

2.5.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas em colaboração com a professora Dra. Petra Rudolf e a Dra. Marcella Felicíssimo, no Surface and Thin Films Groups do Zernike

Institute of Advanced Materials da Universidade de Groningen, Holanda. Espectros exploratórios e de alta resolução foram obtidos em um espectrômetro VG Scienta (R400) equipado com um analisador de elétrons hemisférico de raio médio de 200 mm e excitação monocromática de raios X provenientes da linha Al-K α (ânodo de alumínio, 10 kV, 20 mA, e energia 1.486,6 eV). Todos os espectros foram obtidos com energia de passagem de 200 eV. O vácuo feito na câmara de análise foi mantido abaixo de $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. A fim de se minimizar os efeitos de carregamento das amostras, devido ao filme formado, utilizo-se um neutralizador de cargas do tipo “flood gun” com energia de 1,0 eV.

As amostras analisadas por XPS foram filmes de azul da Prússia depositados sobre ITO, com pós-tratamento utilizando-se solução de KCl-HCl 0,1 M e com duas velocidades de varredura diferentes: uma amostra pós-tratada com velocidade de 10 mV.s^{-1} e outra à 50 mV.s^{-1} . Também foi realizada análise de um filme eletroquimicamente com solução de baixa concentração ($1 \cdot 10^{-7}$ M) de fenilfosfato.

Os ajustes de curvas foram feitos através de uma função mista Lorentziana e Gaussiana (função Voigt), tomando-se como linha de base a função de Shirley .

Os cálculos das razões atômicas foram feitos através da fórmula 1 :

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{A_a}{A_b} \cdot \frac{\sigma_b}{\sigma_a}$$

Fórmula 1

Sendo: A área da linha de fotoemissão do elemento a e b analisados, σ a seção de choque dos elementos 25 envolvidos e N a concentração atômica dos elementos analisados.

2.5.4.1 AUSÊNCIA DE SUJEIRA NA EXTREMA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS

Devido ao fato da técnica de XPS ser muito sensível à extrema superfície, deve-se tomar o cuidado para se ter certeza de que o que está sendo analisando é de fato o que queremos (amostra), pois do contrário pode-se atribuir erroneamente um composto que porventura seja alguma sujeira ou contaminante. É comum observarmos um pico de fotoemissão referente ao elemento carbono proveniente do resíduo de óleo da bomba primária do equipamento; pico este encontrado na região entre 284,5 e 285 eV. Para descartar-se esta possibilidade, fez-se análise por ajuste de curvas de um espectro de alta resolução na região característica dos fotoelétrons excitados por raios-X referente ao nível 1s do elemento carbono (referidos por C1s). Foi feita uma comparação entre os ajustes de curvas feitos em diferentes ângulos de coleta dos espectros (sendo neste trabalho utilizados os ângulos de 90 e 60 graus, referentes à superfície do substrato) para a amostra de PB tratada com fenilfosfato.

Partindo-se do pressuposto de que o contaminante (óleo da bomba) formasse uma película sobre a amostra, a área relativa das componentes dos picos na região entre 284,5 e 285,0 eV deveria aumentar conforme a queda

do ângulo de coleta, amostragem mais rasante dos fotoelétrons, visto que quanto mais rasante o ângulo, mais sensível à superfície é a análise. Os resultados obtidos indicaram que não havia sujeira sobre o filme, visto que não houve alterações significativas no ajuste de curvas para ambas as análises (60 e 90°), como pode ser observado na tabela 2, na qual estão tabelados os valores da energia de ligação de cada uma das componentes (unidade de energia em eV) calculadas e entre parênteses estão indicados os valores da área relativa de cada componente.

Tabela 2 - Energia de ligação, em eV, e entre parênteses o valor da área relativa de cada uma das componentes do ajuste referente ao pico de fotoemissão do C1s.

<u>C 1s</u>	<i>Pico 1</i> <i>(Principal)</i>	<i>Pico 2</i>	<i>Pico 3</i>	<i>Pico 4</i>
90°	285,2 (73%)	286,4 (17%)	287,8 (5%)	289,2 (5%)
60°	285,0 (76%)	286,4 (17%)	288,0 (4%)	289,2 (3%)

A figura 5 a seguir ilustra os dois ajustes feitos a partir do espectro de alta resolução na região do C1s, de onde foram obtidos os dados da tabela 2.

Figura 5 - Espectros de fotoemissão da linha do C1s obtidos com ângulo de coleta em: a) 90 e b) 60 graus.

Ambos os espectros foram normalizados para facilitar a sua comparação.

2.5.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

As medidas de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas em colaboração com o professor Dr. André Avelino Pasa e o doutorando Vinícius Zoldan, do Laboratório de filmes Finos e Superfícies, na Universidade Federal de Santa Catarina.

As imagens de AFM foram obtidas a partir de um microscópio PicoSPM da Molecular Imaging Corporation (Tempe, Arizona). As medidas foram realizadas em sondas compostas por cantiléver (figura 6-a) e ponta de nitreto de silício (figura 6-b), fabricadas em suporte de silício de 1,6 x 3,4 mm. O modelo da sonda é NP-S com cantiléver de 200 μm de comprimento e

formato triangular e constante de mola $0,58 \text{ N.m}^{-1}$. A ponta é de formato piramidal de raio de curvatura de 10 nm e com ângulos frontal e laterais de 35° . Todas as imagens presentes neste trabalho foram obtidas com escala de $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}$.

Figura 6 - Componentes do AFM: a) cantilever e b) ponta de nitreto de silício.

As imagens foram obtidas em atmosfera ambiente e no modo contanto intermitente. O tratamento das imagens foi feito através do programa Scanning Probe Imaging Processor (SPIP 4.6.0) da Image Metrology, Dinamarca. As imagens obtidas foram corrigidas através do recurso “plane correction” utilizando-se de um ajuste polinomial de primeira ordem.

3. RESULTADOS

3.1 ESTUDOS DOS FILMES DE PB

3.1.1 PÓS-TRATAMENTO DOS FILMES DE PB

Como descrito no tópico de procedimentos experimentais, os filmes de PB foram formados por deposição eletroquímica no modo potencioestático sobre os diferentes eletrodos de trabalho. Após a deposição do filme, os eletrodos passaram por um procedimento eletroquímico de voltametria cíclica chamado de pós-tratamento, que tem por finalidade estabilizar o filme de PB formado.

Na literatura utilizada como referência de partida na preparação dos filmes de azul da Prússia ¹⁵, a velocidade de varredura utilizada no pós-tratamento eletroquímico foi de 50 mV.s^{-1} . Nesse estudo, este procedimento foi questionado através da comparação com o pós-tratamento feito à velocidade de varredura para 10 mV.s^{-1} . Os parâmetros de potencial inicial e final utilizados foram 0 e +300 mV. Os filmes de PB analisados neste tópico foram preparados sobre o eletrodo de ITO.

As imagens obtidas por AFM revelaram que as superfícies das amostras de ITO contendo os filmes de PB possuem morfologias diferentes da placa de ITO sem filme, como pode ser observado na figura 7. Estas mesmas imagens

também demonstram que a velocidade de varredura empregado no pós-tratamento dos filmes influi na morfologia dos mesmos.

Figura 7 - Imagens de AFM (escala 5 μm): a) ITO; b) ITO+ PB pós-tratado à 10 mV.s^{-1} e c) ITO+PB pós-tratado à 50 mV.s^{-1} .

A análise da rugosidade média quadrática (R_{rms}) destas imagens indica que a deposição do filme de PB aumenta a rugosidade superficial. A superfície do ITO sem filme de PB possui o valor de R_{rms} mais baixo, enquanto que o ITO contendo PB com pós-tratamento a 50 mV.s^{-1} possui um valor intermediário e o filme pós-tratado à 10 mV.s^{-1} possui um valor mais elevado (tabela 3). A análise de grãos destas superfícies também revelou que tanto a altura máxima média como o comprimento e a área médios possuem a mesma tendência, tendo valores menores para PB a 50 mV.s^{-1} , intermediário para ITO e maiores para PB 10 mV.s^{-1} .

Tabela 3 - Tabela contendo dados obtidos das análises das imagens de AFM: altura máxima e comprimento e área médios. (1) referente à análise dos grãos maiores e (2) dos grãos menores.

<u>AMOSTRAS</u>	R_{rms}	Altura média (nm)	Comprimento médio (nm)	Área média (10^{-3} nm^2)
ITO (Branco)	0,037	0,08	170	10
PB 50 mV.s⁻¹	0,255	0,3	125	05
PB 10 mV.s⁻¹ (1)	34,0	110	500	200
PB 10 mV.s⁻¹ (2)	17,1	25	200	15

A maior rugosidade e o maior comprimento médio dos grãos observados na figura 7-b e tabela 3 para a amostra que sofreu pós-tratamento a 10 mV.s⁻¹, em relação à amostra pós-tratada à 50mV.s⁻¹, é função da maior velocidade de crescimento dos grãos em relação à velocidade de nucleação dos mesmos. Ou seja, o crescimento do filme ocorre preferencialmente na forma de grãos para sistemas em que o potencial é varrido mais lentamente, possibilitando que sejam formadas estas estruturas mais ordenadas. Porém, quando a velocidade de varredura aumenta, o tempo necessário para a formação dos grãos é muito curto, inviabilizando a formação dos grãos e prevalecendo a formação de um filme mais homogeneamente distribuído sobre a superfície. O mesmo raciocínio vale para os resultados de altura máxima média, onde os maiores valores são referentes à amostra pós-tratada em velocidade menor. Um exemplo da análise de altura dos grãos obtidos para a amostra de PB pós-tratada a 50 mV.s⁻¹ está ilustrada no histograma representado na figura 8.

Figura 8 - Histograma de altura máxima média da amostra de ITO+PB pós-tratado à 50 mV.s⁻¹.

Na figura 9-a é ilustrada a análise granulométrica da amostra de PB a 10 mV.s⁻¹ como um exemplo representativo das três amostras. Neste filme existem dois grupos de aglomerados com dimensões distintas, sendo que os dados de PB a 10 mV.s⁻¹ (1) da tabela 3 referem-se à análise da imagem de AFM com restrição de altura mínima de 78 nm, a qual pode ser observada na figura 9-a. Esta restrição de altura foi feita para se levar em conta apenas os grãos com dimensões maiores.

Os dados de PB a 10 mV.s⁻¹ (2) (tabela 3) provém da análise da imagem da figura 9-c e referem-se a uma região obtida a partir da imagem original de PB 10 mV.s⁻¹ (item b), e serve apenas para ilustrar que mesmo considerando apenas os aglomerados menores, a superfície obtida possui valores de rugosidade e dimensões de grãos maiores do que as demais amostras.

Figura 9 - Análise de grãos da amostra de PB 10 mV.s^{-1} apenas considerando os aglomerados maiores (a) ou apenas os menores (c) a partir de uma região da imagem original (b).

As análises de XPS destas amostras indicaram que com pós-tratamento em solução de KCl/HCl 0,1M e varrendo o potencial em 10 mVs^{-1} o sinal referente à linha de fotoemissão K 2p (elemento potássio) é mais intenso do que comparado à amostra pós-tratada sob maior velocidade de varredura. Este fato indica que prevalece a formação de PB na forma solúvel $\{ \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \}$ à baixas velocidades de varredura em comparação à velocidades maiores. Porém, estas análises basearam-se apenas no espectro exploratório obtido sendo que análises de alta resolução na região da linha de fotoemissão do K 2p deverão ser feitas no futuro para melhor compreensão deste fenômeno. Conclui-se que o filme de PB solúvel, formado a 10 mV.s^{-1} , possui um crescimento mais ordenado comparado ao filme de PB insolúvel $\{ \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3.6\text{H}_2\text{O} \}$. Maiores detalhes sobre a análise dos espectros de fotoemissão de raios X serão dados na seção 3.1.3.

3.1.2 ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA

Apesar do grande número de sistemas usando filmes do tipo PB, um dos grandes desafios do uso corriqueiro destes filmes é sua estabilidade em longos prazos. A fim de estudar sua estabilidade foram feitos estudos dos filmes de PB em meios similares contendo KCL 0,1 M como eletrólito suporte; porém, foram testados em dois pHs diferentes e força iônica diferente. A primeira solução é a mesma utilizada no pós-tratamento dos filmes já descrito na literatura e consistia de uma solução aquosa de HCl/KCl 0,1 M com pH ~ 1,2. A segunda solução foi feita também em solução aquosa de KCL 0,1 M, porém o pH foi corrigido com o auxílio de uma solução concentrada de KOH e o pH final da solução foi igual a 7,0.

A escolha do pH neutro deve-se ao fato de que este é o pH presente nos sistemas biológicos, portanto o pH de trabalho de biosensores que usem o PB como camada transdutora. Também se justifica a recusa em utilizar uma solução tampão, quer fosse de fosfato ou acetato, a fim de se evitar qualquer tipo de interação com o filme de PB nas medidas realizadas; além do fato do próprio fosfato ser um dos compostos estudados e que será comentado mais adiante. Também foram estudadas as estabilidades de filmes de PB que passaram por pós-tratamento em solução de KCl 0,1 M e pH 7,0 ao invés de solução de HCl/KCl 0,1 M.

Todas as amostras analisadas neste tópico passaram pelo pós-tratamento utilizando-se velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} , porém a solução utilizada variou. Na figura 10 estão ilustrados os voltamogramas dos

quatro filmes de PB em que suas estabilidades foram testadas, acumulando-se 500 ciclos voltamétricos, ou seja, um estudo exaustivo da estabilidade eletroquímica dos filmes. Os voltamogramas dos itens a e c provêm de amostras pós-tratadas em solução KCl/HCl 0,1 M, porém testadas em HCl/KCl 0,1 M e a outra em KCl pH 7, respectivamente. Já as amostras b e d foram ambas pós-tratadas em solução KCl pH 7 e testada sua estabilidades em KCl pH 7 e a segunda em HCl/KCl 0,1 M .

Figura 10 - Voltamogramas de estabilidade dos filmes de PB em pH 1,2; porém pós-tratados em: a) pH 1,2 e b) pH 7. Estabilidade em pH 7, com pós-tratamento em: c) pH 1,2 e d) pH 7.

Nota-se que os filmes que tiveram sua estabilidade testada na mesma solução utilizada no pós-tratamento (itens a e d figura 10) são os menos estáveis. Já os filmes cuja estabilidade foi testada em soluções diferentes

daquelas utilizadas no pós-tratamento (itens b e d) demonstraram ser mais estáveis do que as anteriores; sendo que a amostra b (pós-tratada em pH 7 e testada em HCl/KCl 0,1 M) demonstrou ser a mais estável dentre todas as analisadas. Em contrapartida, a amostra a em que foi empregada a solução de HCl/KCl 0,1 M em ambas as etapas foi a que apresentou queda de carga mais pronunciada e, portanto, demonstrou a menor estabilidade. A figura 11 ilustra justamente a queda de carga anódica e catódica obtida das amostras acima citadas. Destaca-se que as cargas de ambos os picos eletroquímicos chegam a valores nulos para a amostra b em torno de 300 ciclos e muito próximo a nulos para a amostra d pouco acima de 450 ciclos.

Figura 11 - Gráficos das cargas dos picos anódicos e catódicos das amostras que passaram pelo teste de estabilidade.

Na literatura poucos estudos ressaltam os fatos até aqui demonstrados e se concentram no uso de eletrólitos distintos no preparo das soluções de pós-tratamento como os reportados por ^{12, 26}. Nas próximas seções serão apresentados os resultados de espectroscopia vibracional e XPS .

3.1.3 ESPECTROELETROQUÍMICA DE ABSORÇÃO DA REGIÃO DO INFREVERMELHO

Na análise dos resultados espectroeletroquímicos na região do infravermelho partiu-se da premissa de que os modos vibracionais observados nos espectros coletados são provenientes de espécies presentes na interface do eletrodo de ouro e a solução; ou seja, apenas as espécies presentes no filme de azul da Prússia e na sua superfície, em função do espectro ser diferencial e o sinal das espécies em solução serem em grande parte subtraídos. Deste modo, os sinais observados na região entre 2.600 e 3.600 cm^{-1} podem ser atribuídos às variações na estrutura da água adsorvida ou desorvida pelo filme.

Dos experimentos de nanobalança de cristal de quartzo analisados (que será visto mais adiante na seção 3.2.2) sabe-se que no processo de oxidação do filme de PB ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$) há em média a saída de 3 moléculas de água para cada cátion potássio que deixa o filme e que vai para a solução, balanceando assim a carga positiva do filme. Segundo a literatura ²⁷ o número de hidratação do potássio é 6,1, o que significa que ao sair da rede cristalina do PB, o cátion potássio perde em média 3 moléculas de água.

Para o filme de PB imerso em solução livre de qualquer composto contendo o grupo fosfato, apenas em solução de KCl 0,1 M e pH 7, pode-se observar no espectro que há uma inversão de intensidade da banda na região de 3.250 cm^{-1} (figura 12). Na medida em que o potencial aplicado ao sistema é levado para regiões mais anódicas e a partir de +100 mV há uma inversão desta banda e o aparecimento de uma banda negativa em 2.923 cm^{-1} . Em torno de 3.700 cm^{-1} há duas bandas: uma positiva (logo à esquerda) e uma negativa (logo à direita) ambas crescentes a partir do potencial inicial (-100 mV) indo na direção de potenciais mais anódicos.

Devido ao fato de que os espectros foram feitos com relação ao espectro branco (em potencial de -150 mV) e as bandas negativas indicarem o aparecimento de um modo vibracional, as bandas na região de 3.700 cm^{-1} referem-se ao deslocamento de uma mesma banda na direção de menores números de onda e não o surgimento de um modo vibracional (banda à direita) e desaparecimento de um outro modo vibracional (banda à esquerda).

Figura 12 - Espectro na região de infravermelho do filme de PB (Região do O-H).

O deslocamento da banda em 3.700cm^{-1} no sentido de menores números de onda e o aparecimento da banda positiva em 3.250 cm^{-1} com a oxidação do filme pode ser interpretado como uma variação de intensidade média nas interações entre as moléculas de água via ligação de hidrogênio, no sentido de um ligeiro fortalecimento destas interações. Tomou-se como base para esta interpretação o fato de que em solução aquosa o íon potássio (K^+) é tomado como um caótroto 28, ou seja, um íon que interage fracamente com as moléculas da esfera de coordenação e introduz desordem ao sistema, como denota a sua entropia de hidratação positiva ($+ 34\text{ kJ.mol}^{-1}$). Com a oxidação do filme há conseqüentemente a saída do íon potássio para a solução, sendo que as moléculas residuais de água presentes no

interior do filme poderiam interagir entre si mais fortemente e levando assim a uma maior estruturação e como consequência um deslocamento da banda para menores números de onda ²⁹.

Já na região do cianeto, ilustrada na figura ¹³, que compreende a faixa entre 2.000 e 2.180 cm^{-1} , foi obtido um comportamento similar ao filme de PB reportado na literatura ¹³ com o aumento da intensidade das bandas positiva em 2.087 cm^{-1} e negativa em 2.110 cm^{-1} (figura 13). Lezna e colaboradores ³⁰ estudaram a formação de filmes derivados de PB contendo o íon cobalto(II), no qual as bandas presentes também possuem comportamento semelhante ao obtido aqui; porém as bandas no espectro aparecem deslocadas em cerca de 40 cm^{-1} devido à diferença de poder polarizante (razão carga/raio) entre o Fe(III) e o Co(II).

Figura 13 - Espectro na região de infravermelho do filme de PB (Região do $\text{C}\equiv\text{N}$).

Assim como na análise das bandas em torno de 3.700 cm^{-1} , o comportamento ilustrado na figura 13 é um deslocamento da banda no sentido de maiores números de onda, e não a presença de dois modos vibracionais diferentes. Este deslocamento se deve ao fato de que o ferro (III) alto spin, Fe (HS), têm maior poder de polarização da ligação CN drenando maior densidade eletrônica da mesma e provocando uma queda na doação de densidade eletrônica na ligação σ do átomo de carbono com o átomo de ferro(II) baixo spin, Fe (LS). Com a queda da densidade eletrônica neste último, ele tende a doar menos elétrons de volta na forma de ligação π (retrodoação) com os orbitais π^* do grupo CN. Em decorrência deste fato, a população eletrônica nos orbitais antiligantes do CN diminui fazendo com que aumente a ordem de ligação $\text{C}\equiv\text{N}$, aumentando a constante de força e aumentando assim o valor do número de onda do modo de deformação axial do grupo CN (ν_{CN}), conforme a relação dada pela fórmula 2 ^{31, 32}.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{M}} \quad \text{Fórmula 2}$$

Sendo: ν o valor do número de onda, k a constante de força e M a massa reduzida.

3.1.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X DOS FILMES DE PB

O resultado do tratamento dos espectros obtidos pela técnica de XPS, das amostras com pós-tratamento a 10 e 50 mV.s^{-1} , revelou que as diferenças entre as duas amostras são mínimas, exceto pela presença do sinal referente à linha de fotoemissão K2p. Este sinal foi observado no espectro de alta resolução da região do C1s, no qual aparece uma componente em torno de 292 eV. Este sinal se mostra mais acentuado para a amostra pós-tratada em velocidade de varredura menor (figura 14) e condiz com a formação da espécie solúvel de PB, como já reportado na seção dos resultados de AFM (3.1). Entretanto, espectros de alta resolução na região do pico referente ao K2p deverão ser obtidos no futuro para uma melhor análise e compreensão destes resultados.

Figura 14 - Espectros de XPS. Componente referente ao K2p (290 eV) mais intensa para amostra de PB pós-tratada a 10 mV.s^{-1} (a).

A figura 15 ilustra os espectros obtidos nas regiões das linhas de fotoemissão do C1s, N1s, Fe2p 3/2 e In 3d (linha preta), bem como as componentes do ajuste de curva feitos para cada um dos espectros (linhas coloridas). Os espectros pertencem à amostra de PB pós-tratada a 10 mV.s^{-1} e ângulo de coleta de fotoelétrons de 90° com a superfície.

Figura 15 – Espectro de XPS nas regiões: a) C1s, b) N1s, c) Fe2p 3/2 e d) In 3d (amostra de PB pós-tratada a 10 mV.s^{-1}).

Os espectros de alta resolução na região das linhas C1s e N1s nas duas amostras apresentaram picos assimétricos e a presença de picos satélites de menor intensidade. Os picos principais da linha de fotoemissão do C1s e N1s aparecem nos mesmos valores de energia de ligação, em 285,2 e 398,0 eV respectivamente, condizentes com o mostrado na literatura para PB. Entretanto, o perfil da linha de fotoemissão do C1s e N1s mostra mudança de forma de linha que foi interpretado após o ajuste de curvas com funções Voigt como sendo devido à presença de componentes nesta região, inicialmente atribuídos como picos “shake-up”.

A tabela 4 traz os valores das distâncias entre os picos do ajuste presentes em maiores valores de energia de ligação (“shake-up”) e o pico principal das análises da região referentes ao C1s e N1s. A diferença de energia dos picos 2 e 3 em relação ao pico principal para ambos os elementos são muito próximos (1,2 e 2,6 eV para C1s e 1,5 e 2,7 eV para o N1s, respectivamente). Este fato indica que estes picos “shake-up” são referentes aos fotoelétrons que perdem parte de sua energia cinética para excitar uma transição eletrônica interbanda no material. Segundo o diagrama de densidade de estados (DOS) reportado para o PB, estas transições seriam do tipo interbanda ⁴.

Tabela 4 - Tabela contendo as distâncias entre os picos das componentes dos picos do C1s e N1s.

<u>Elemento</u>	<i>Pico 1 (Principal)</i>	<i>Pico 2-1</i>	<i>Pico 3-1</i>	<i>Pico 4-1</i>
<u>C 1s</u>	285,2	1,2	2,6	4,0
<u>N 1s</u>	398,0	1,5	2,7	-----

O espectro do item c da figura 15 ilustra a presença de um multipletto entre 710 e 714 eV, o qual é um indicativo da presença de íons Fe^{III} (HS) ³³. Do contrário, se fosse obtido um pico principal com a presença de apenas uma cauda em energia de ligação maiores ter-se-ia apenas íons Fe^{II} (LS). Os multipletos são característicos de metais de transição que possuem alto spin, ou seja, elétrons da camada eletrônica *d* desemparelhados, propiciando a formação dos multipletos no espectro de XPS ^{34, 35}. Uma outra atribuição possível para a presença destes picos menores é a existência de uma

espécie de valência mista entre o In, proveniente do substrato, e o ferricianeto.

A presença da linha de fotoemissão In3d no espectro de fotoemissão dos filmes induz ao pensamento de que houve difusão desta espécie da interface com o ITO para o interior do filme de PB. Isto porque a profundidade máxima a partir da qual um fotoelétron é detectado no XPS convencional é de 100 Å ³⁶. Lembrando que a espessura do filme é maior que 100 Å, como estimada pela altura dos grãos obtidas através das imagens de AFM, tabela 3. Desta forma, surge a seguinte pergunta: “Será que o índio presente no óxido que recobre a placa de vidro pode formar uma nova fase constituída por um análogo ao azul da Prússia contendo este elemento ?”

Para responder esta pergunta foram feitas análises em que o tubo coletor de elétrons estava à 90° em relação à superfície da amostra e outra em um ângulo mais rasante, à 60°. A tabela 5 demonstra os valores entre as razões atômicas calculadas para as análises feitas a 90° e 60°. A comparação dos dados revela que os elementos presentes no filme de PB não sofreram alterações, visto que os valores das razões atômicas calculadas possuem valores muito próximos nos dois ângulos analisados. Porém, a razão atômica entre os elementos índio e ferro possui uma diferença significativa, uma vez que o valor da razão atômica à 90° é cerca de quatro vezes maior do que o valor obtido à 60°.

Tabela 5 - Tabela contendo razões atômicas dos elementos presentes na amostra de ITO+PB pós-tratado a 10 mV.s^{-1} .

Razões atômicas	N/Fe	C/Fe	O/Fe	In/Fe
Fenil. 90 °	4,740	15,734	8,273	<u>0,827</u>
Fenil. 60 °	5,226	16,375	7,169	<u>0,229</u>

Este fato indica que o elemento índio está concentrado nas camadas mais internas do filme, o que é esperado uma vez que ele provém da interface com o ITO. Os picos de fotoemissão da linha $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, ilustrado na figura 16, para a amostra pós-tratada a 10 mV.s^{-1} e obtidos nos dois ângulos analisados apresentaram uma forma assimétrica que foi ajustada com um par de dubletes do tipo Voigt (gaussiana e lorentziana), sendo que os valores de energia de ligação obtidos para as duas componentes $3d_{5/2}$ foram 445,1 eV.

Figura 16 - Espectros de XPS. Componente referente ao K2p (290 eV) mais intensa para amostra de PB pós-tratada a 10 mV.s^{-1} (a).

O aparecimento de dois dubletes indica que há a presença de duas espécies químicas distintas no filme, com proporção aproximada de 80 e 20 %. A componente $3d_{5/2}$ para os compostos $\text{In}(\text{OH})_3$ e In_2O_3 são 445,2 e 444,7 eV respectivamente ³⁷, desta forma pode-se concluir que a espécie em maior concentração é de $\text{In}(\text{OH})_3$, enquanto a espécie em menor proporção não pode ser atribuída de forma inequívoca, pois não foi achado na literatura espécies de índio com tão alto valor de energia de ligação. Uma tentativa de atribuição deste pico pode ser feito ao elemento In no filme de PB substituindo o Fe (HS) e o alto valor de energia de ligação poderia ser atribuído ao efeito de estado final (polarização) da rede de PB que seria menos eficiente na blindagem da carga positiva gerada pela foto-ionização do elemento índio. Este fato também poderia explicar um dos satélites observados nos espectro de C1s e N1s e a dependência da sua forma de linha com a

profundidade. Assim, os satélites das linhas de fotoemissão do C1s e do N1s teriam uma dupla origem:

- a) processos de shake-up causados por excitação interbanda,
- b) formação de espécies de valência mista do In com o ferricianeto.

3.2 REATIVIDADE ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE PB SOBRE ITO FRENTE ESPÉCIES QUÍMICAS CONTENDO O GRUPO FOSFATO

3.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS FILMES DE PB NA PRESENÇA DOS COMPOSTOS CONTENDO GRUPO FOSFATO

Após serem feitos os experimentos de pós-tratamento e estabilidade dos filmes de PB, a reatividade eletroquímica dos filmes foi estudada frente a três diferentes compostos contendo grupos fosfato: fenilfosfato e fitato e o próprio fosfato. Estes compostos foram escolhidos em função do seu volume molecular, acidez e denticidade. Por denticidade entenda-se a capacidade de se ligar por mais um átomo coordenado ao metal, o que caracteriza um quelato.

Para os três sistemas estudados o procedimento adotado foi o mesmo, como já descrito na seção de procedimento experimental. O conjunto de voltamogramas obtidos nos três sistemas é similar e os resultados do sistema contendo fosfato está representado na Figura 17-a.

Figura 17 - Eletroquímica do filme de PB na presença de fosfato: a) voltametria cíclica e b) gráfico das cargas dos picos anódico e catódico em função do logaritmo da concentração de fosfato.

A queda de corrente dos picos anódico e catódico (representado pela figura 17-b) diminuem linearmente conforme o aumento da concentração de fosfato, inibindo assim a eletroatividade do filme de PB. Acredita-se que os compostos fosfato e fenilfosfato interajam fracamente com a superfície através de ligações físicas, formando assim uma fina camada sobre o filme e inibindo o sinal eletroquímico e sendo ambos lixiviados após a retirada e lavagem do eletrodo logo após os ensaios eletroquímicos. Esta conclusão está baseada na ausência do sinal referente ao fósforo na análise de XPS da amostra de fenilfosfato, como será abordado na seção 3.4.2. Já com o filme de PB na presença de fitato temos uma interação forte deste composto com o filme de PB, ocorrendo a corrosão do filme, como será mostrado nas próximas seções.

3.2.2 MEDIDAS DE NANOBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO NA PRESENÇA DE FITATO

Como visto na introdução, o fitato possui grande afinidade por alguns cátions metálicos como o ferro (III), formando complexos estáveis termodinamicamente através do efeito quelato com constantes de estabilidade de aproximadamente 10^{18} para o Fe^{3+} e aproximadamente 10^{11} para o Fe^{2+} demonstrando a alta afinidade por estes cátion, porém tendo claramente a preferência pelo Fe^{3+} . Deve-se lembrar que o cátion Fe^{3+} está presente no filme de azul da Prússia, possibilitando assim a formação deste tipo de quelato. Partindo-se do princípio que a formação deste complexo pudesse ocorrer superficialmente, como indicam os dados de constante de estabilidade citados, a mesma continuaria e induziria à uma corrosão do filme de azul da Prússia. Conseqüentemente, seria observada uma queda na resposta eletroquímica deste material bem como uma queda na massa do filme devido a dessorção de fitato de ferro formado. Os resultados de nanobalança de cristal de quartzo confirmam esta hipótese, como será demonstrado a seguir

A figura 18-a ilustra os voltamogramas da amostra de PB na presença de solução de fitato. O primeiro voltamograma (linha preta) é referente ao branco, ou seja, ao filme de PB na ausência do fitato. Já os demais voltamogramas referem-se àqueles obtidos nas várias concentrações de fitato presentes na solução de análise; as concentrações finais obtidas dentro da cela eletroquímica estão representadas nas legendas internas da figura. A

escala de corrente foi corrigida de forma que os valores obtidos foram divididos pela área eletroativa do eletrodo ($1,32 \text{ cm}^2$). A figura 18-b demonstra a variação de massa do filme decorrente ao processo eletroquímico ocorrido no sistema. Os valores de massa demonstrados na escala vertical também foram corrigidos, tendo em vista que o sinal registrado pela nanobalança é a variação de frequência de oscilação do cristal de quartzo, que multiplicado pelo valor $-56,12 \text{ ng.cm}^{-2}$ nos fornece a variação de massa real do sistema.

Figura 18 - Voltamogramas (a) e variações de massas (b) do filme de PB na presença de fitato.

Como se pode observar na curva de massa referente ao filme inorgânico na ausência de fitato (linha preta do gráfico da figura 18-b) conforme se oxida o filme há a perda de massa do sistema referente ao processo oxidativo, no qual o cátion potássio deixa o interior do filme indo para o seio da solução e em contrapartida temos a entrada de água no filme, como descrito na

literatura ^{12,38}. Bruckenstein e colaboradores ¹² obtiveram uma razão molar média entre água e cátion potássio de aproximadamente 0,5; porém afirmam que a transferência de água não é fortemente acoplada ao potássio e que o valor da razão molar média obtida por eles varia conforma a velocidade de varredura, pH e concentração de eletrólito. O perfil de massa calculado na figura 19-a foi obtido a partir da Lei de Faraday (fórmula 3) e a partir dos voltamogramas da figura 19-a, no qual integrando-se a área sob a curva voltamétrica e dividindo-se pela constante de Faraday (F) se obtém o perfil do número de moléculas de potássio em função do potencial.

$$F = \frac{q}{N}$$

Fórmula 3

Onde **F** é a constante de Faraday (96.845 C.mol⁻¹), **q** é a carga obtida da voltametria cíclica e **N** o número de mols envolvidos no processo eletroquímico.

Para estes cálculos, levou-se em conta que apenas cátions de potássio e moléculas de água participaram do processo eletroquímico envolvido. Esta afirmação se baseia no fato de que nenhum ânion, que não o ferricianeto, foi detectado por XPS (vide seção 3.4) como por exemplo os íons cloreto do eletrólito suporte.

Figura 19 - Variação do número de mols em função do potencial aplicado para: a) potássio, e água.

O cálculo da variação de mols de água em função do potencial foi feito a partir das curvas de variação total de massa da (figura 18-b) subtraindo-se a variação do número de mols de potássio (figura 19-a), sendo neste último levado em conta a massa molar do elemento potássio (39 g.mol^{-1}). O conjunto de curvas obtidas na figura 19-b é a variação de massa de água dividida pela massa molecular da água (18 g.mol^{-1}).

Figura 20 - Comparação da variação de número de mols: a) sem fitato, b) 1.10^{-6} M e c) 1.10^{-4} M .

Observa-se na figura 20 uma histerese presente nas curvas que representam a variação de número de mols de água que entra e sai do filme e que aumenta conforme a concentração de fitato em solução aumenta. Também é possível constatar um alargamento na curva que representa a contribuição de cátions potássio na troca de massas do filme, sendo este alargamento maior para uma concentração intermediária (1.10^{-6} M de fitato) e que ainda se mantém, porém menos enfatizada, na concentração mais alta de 1.10^{-4} M de fitato em solução. Assim podemos concluir que na presença de fitato o processo tem influência na troca de massa do sistema, impossibilitando a utilização do modelo adotado para o filme na ausência de fitato; ou seja, existe a participação de outras espécies que não somente o cátion potássio e água.

O comportamento observado na queda do valor total de massa trocada pelo sistema, vide figura 18-b, ressalta a hipótese apresentada no início desta sub-seção que indicava a corrosão do filme de PB pela adsorção de fitato, uma vez que os resultados referentes aos outros dois compostos (fosfato e fenilfosfato) demonstraram que a queda de massa é muito menos pronunciada.

3.2.3 ESPECTROELETROQUÍMICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVELHO DOS FILMES DE PB NA PRESENÇA DOS COMPOSTOS CONTENDO GRUPO FOSFATO

Quando o fitato é introduzido no sistema, independente de sua concentração observa-se um padrão de mudança mais monotônico em comparação com os resultados apresentados para o filme de PB. Ou seja, a banda positiva que aparece na região de 3.110 cm^{-1} sofre um pequeno deslocamento para maiores números de onda na medida em que oxidamos o filme, conforme ilustrado na Figura 21-a. Este deslocamento é observado mais claramente em baixas concentrações de fitato e parece indicar perda de água do filme. Outro comportamento que corrobora com esta hipótese é o fato de que a intensidade da banda aumenta conforme aumentamos a concentração de fitato, como ilustrado na Figura 21-b, onde temos um exemplo do aumento na intensidade da banda na região de 3.150 cm^{-1} para um mesmo potencial aplicado de 0 V e diferentes concentrações de fitato na solução em que o filme de azul da Prússia está imerso.

Figura 21 – Espectroscopia de absorção na região de infravermelho: a) filme de PB na presença de baixa concentração de fitato em vários potenciais; b) filme de PB com potencial de 0 V em várias concentrações de fitato.

Ressalta-se que a escala vertical da Figura 21-a não deve ser levada em conta, pois os espectros foram deslocados nesta ordenada a fim de se obter uma melhor visualização da variação do comprimento de onda das diversas bandas presentes no gráfico. Os dados da figura 21-b não foram deslocados.

Na presença de fosfato, verifica-se na região entre 3.600 a 2.600 cm^{-1} um comportamento cíclico de dependência das bandas do espectro vibracional em função da concentração de fosfato (figura 22). Contrariamente ao comportamento do filme de PB na presença de fitato, em solução 10^{-8} M de fosfato há uma banda negativa em 3.147 cm^{-1} (figura 22-a) a qual diminui de intensidade na medida em que se deslocou no sentido de potenciais mais anódicos, indicando que uma espécie química é formada com a oxidação. Porém esta região do espectro vibracional em que aparece esta banda está acima do esperado para a deformação axial de grupo O-H de

hidrogenofosfato ^{29, 39} e muito baixa para ser o modo de deformação axial do grupo O-H tanto da água líquida como a de cristalização ³⁸. Walker e Richmond ⁴⁰ estudaram a influência da ligação de hidrogênio na interface água-vapor e atribuíram o aparecimento de componentes vibracionais em 3.200 cm^{-1} referentes a uma banda de sobretom do modo de deformação angular da molécula de água formando ligação de hidrogênio, o que poderia justificar a baixa intensidade desta banda no dado espectro.

Figura 22 –Espectros na região de infravermelho: a) filme de PB na presença de baixa concentração de fosfato em vários potenciais; b) filme de PB com potencial de 0 V em várias concentrações de fosfato.

Da mesma forma como discutido anteriormente para o fitato, há a presença de uma banda positiva em torno de 3.070 cm^{-1} para concentrações variando entre 5.10^{-7} M até 1.10^{-4} M que denota a formação de uma rede de ligações de hidrogênio no filme de PB ⁴¹ devido à perda de água pelo filme. Há uma nova singularidade no espectro contendo 6.10^{-4} M de fosfato, onde

uma banda negativa aparece em 3.150 cm^{-1} e que poderia ser explicado do mesmo modo apresentado anteriormente para baixa concentração de fosfato (solução 1.10^{-8} M).

Vale ressaltar que nas figuras 21-b e 21-b foram utilizados os espectros baseados no potencial 0 V, porém nos demais potenciais analisados, variando-se as concentrações, o comportamento das bandas foi muito próximo ao ilustrado nestas figuras.

Não foi possível realizar uma análise do espectro vibracional do sistema na presença de fenilfosfato, pois nesta região do espectro a banda presente ultrapassou o limite de absorção do espectro, impossibilitando sua análise.

Comparando-se a região do cianeto (de 2.000 a 2.180 cm^{-1}) na presença e na ausência de fosfato, o comportamento das bandas nesta região é similar sendo que a figura 23-a ilustra esta região conforme a variação de concentração de fosfato em potencial 0 V. Na figura 23-b, a qual ilustra a região do cianeto na presença de fitato em solução, pode-se observar que o comportamento das bandas começa a ter uma diferença significativa a partir da concentração 1.10^{-4} M de fitato e atinge seu ápice na concentração mais alta de 6.10^{-4} M . Nesta concentração mais alta, o espectro obtido possui um comportamento bem distinto dos demais e observa-se o aparecimento de uma banda positiva em 2.091 cm^{-1} e um ombro em 2.052 cm^{-1} , indicando assim a perda de ferrocianeto do filme de PB por corrosão. Este processo provavelmente envolve num primeiro estágio a quimissorção do fitato ao átomo de Fe (HS), seguida da dessorção do fitato de ferro e

também de ferrocianeto e assim sucessivamente, dando prosseguimento à corrosão do filme.

Figura 23 – Comparação dos espectros no potencial 0 V e em várias concentrações: a) na presença de fosfato e b) na presença de fitato.

Como não foi observado este mesmo comportamento nem na presença de fosfato, nem fenilfosfato, acreditasse que seja necessário a quelação do átomo de Fe (HS) pelo grupo fosfato do fitato para que o mecanismo de corrosão do filme ocorresse.

3.2.4 XPS DO FILME DE PB APÓS CONTATO COM FENILFOSFATO

Da mesma forma como o resultado obtido na seção de procedimentos experimentais (seção 2.5.4.1), a análise do espectro de alta resolução na região do C1s para a amostra que esteve em contato com o fenilfosfato indica

a ausência deste composto na amostra analisada, o qual estaria supostamente ligado sobre o filme de azul da Prússia. Isto se deve ao mesmo fato da ausência da sujeira, pois deveríamos observar um ajuste de curvas diferente para a análise à 60° em relação à 90°, pois teríamos uma componente referente aos carbonos do fenilfosfato ou mesmo uma diferença significativa na razão percentual entre as componentes, a qual não foi constatada. Outro fato, ainda mais convincente, que comprova que o fenilfosfato não está coordenado sobre o filme é a ausência do sinal do elemento fósforo (P2p), que deveria aparecer na região entre 133 e 135 eV do espectro de XPS. Sendo assim, o fenilfosfato quando em contato com o filme de PB na voltametria cíclica deve estar fracamente adsorvido no filme e deve desorver do filme em potencial de circuito aberto. Desta forma podemos usar os espectros obtidos para caracterizar os filmes de PB pós-tratado em HCl/KCl 0,1M a 10mV.s^{-1} , condição esta que leva a uma melhor estabilização do filme de PB sobre ITO/vidro, ver seção 2.5.5.

4. CONCLUSÕES

O único parâmetro fixo para o pós-tratamento dos filmes de azul da Prússia depositados potenciostaticamente sobre eletrodo ITO é a baixa velocidade de varredura, que leva a formação do PB “solúvel” e a um filme composto de grãos maiores, com altura média de 110 nm. O pH do eletrólito suporte usado no pós-tratamento deve ser escolhido em função do meio no qual o eletrodo revestido com PB será utilizado, não há uma única solução como sugerida em alguns trabalhos da literatura.

Os estudos de espectroeletroquímica de absorção na região do infravermelho e de nanobalança de cristal de quartzo demonstraram que moléculas de água incorporam o filme de PB enquanto cátions de potássio são expulsos conforme oxidamos o filme. No processo de redução é observado justamente o contrário, expulsão de água e incorporação de cátions potássio, confirmando os resultados demonstrados na literatura.

Constatou-se que na presença de fitato, o filme de PB sofre corrosão via formação de espécie quelato do fitato com o ferro alto spin presente no filme de PB, fato este também identificado na espectroeletroquímica de absorção na região do infravermelho. Já os compostos fenilfosfato e fosfato interagem fracamente com o filme de PB, formando uma película passivadora na superfície do filme inibindo assim o sinal eletroquímico e dessorvendo em potencial de circuito aberto.

Os resultados frente à fosfato e fenilfosfato demonstram a viabilidade da utilização de filmes de PB em biosensores contendo enzimas do tipo hidrolases de monoéster fosfórico (EC.3.1.3), bem como em sensores químicos de fosfatos compostos orgânicos e inorgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.ROCHA, R.C.; TOMA, H.E. Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. **Química Nova**, v. 25, p. 624-638, 2002.
- 2.VARMA, C.M. Mixed-valence compounds. **Reviews of Modern Physics**, v. 48, p. 219-238, 1976.
- 3.KEGGIN, J.F.; MILES, F.D. Structures and formula of the Prussian blue and related compounds. **Nature**, v. 137, p. 577-578, 1936.
- 4.WOJDEL, J.C.; MOREIRA, P.R., BROMLEY, S.T.; ILLAS, F. On the prediction of the crystal and electronic structure of mixed-valence materials by periodic density functional calculations: the case of Prussian blue. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, p. 044-713 , 2008.
- 5.ITAYA, K.; ATAKA, T.; TOSHIMA, S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p. 4767-4772, 1982.
- 6.ITAYA, K.; UCHIDA, I.; NEFF, V.D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, p. 162-168, 1986.
- 7.LUNDGREN, C.A.; MURRAY, R.W. Observations on the composition of Prussian blue films and their electrochemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 933-939, 1988.
- 8.DEAKIN, M.R.; BYRD, H. Prussian blue coated quartz crystal microbalance as a detector for electronative catins in aqueous solution. **Analytical Chemistry**, v. 61,p. 290-295, 1989.
- 9.FELDMAN, B.J.; MELROY, O.R. Ion flux during electrochemical charging of Prussian blue films **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 234, p. 213-227, 1987.

10. ZADRONECKI, M.; WRONA, P.K.; GALUS, Z. Study of growth and the electrochemical behavior of Prussian blue films using electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, p. 620-627, 1999.
11. RICCI, F.; PALLESHI. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian blue modified electrodes. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 21, p. 389-407, 2005.
12. KIM, K.; JUREVICIUTE, I.; BRUCKENSTEIN, S. Electrochemical quartz crystal microbalance studies of anion and pH effects on water fluxes accompanying redox switching of Prussian blue. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 4133-4140, 2001.
13. OGURA, K.; NAKAYAMA, K.; NAKAOKA, K. Electrochemical quartz crystal microbalance and in situ infrared spectroscopic studies on the redox reaction of Prussian blue. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 474, p. 101-106, 1999.
14. YI, I.; KIM, J.; CHOI, Y.J.; KANG, C.J.; KIM, Y. A disposable biosensor with Prussian blue deposited electrode. **Microelectronic Engineering**, v. 83, p. 1594-1597, 2006.
15. FERREIRA, M.; FIORITO, P.A.; OLIVEIRA JUNIOR, O.N.; TORRESI, S.I.C. Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared with the Layer-by-Layer (LbL) adsorption technique. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 19, p. 1611-1615, 2004.
16. ITAYA, K.; SHIBAYAMA, K.; AKAHOSHI, H.; TOSHIMA, S. Prussian-blue-modified electrodes: An application for a stable electrochromic display device. **Journal of Applied Physics**, v. 53, p. 804-805, 1982.
17. SHIOZAKI, H.; KAWAMOTO, T.; TANAKA, H.; HARA, S.; TOKUMOTO, M.; GOTOH, A.; SATOH, T.; ISHIZAKI, M.; KURIHARA, M.; SAKAMOTO, M. Electrochromic thin film fabricated using a water-dispersible ink of Prussian blue nanoparticles. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, p. 1241-1244, 2008.
18. BILLINGTON, D.C. **The inositol-phosphates**. New York, VCH, 1993.

- 19.OBATA, T. Phytic acid suppresses 1-methyl-4-phenilpyridinium ion-induced hydroxyl radical generation in rat striatum. **Brain Research**, v. 978, p. 241-244, 2003.
- 20.GRASES, F.; GARCIA-FERRAGUT, L.; COSTABAUZÁ, A. Study of the early stages of renal stones formation: experimental model using urothelium of pig urinary bladder. **Urological Research**, v. 24, p. 305-311, 1996.
- 21.MCKENZIE, K.J.; MARKEN, F.; OYAMA, M.; GARDNER, C.E.; MACPHERSON, J.V. Electrochemistry in the presence of mesoporous TiO₂ phytate nanofilms. **Electroanalysis**, v.16, p. 89-96, 2004.
- 22.RODRIGUES-FILHO, U.P.; VAZ, S.; FELICÍSSIMO, M.P.; SCARPELLINI, M.; CARDOSO, D.R.; VINHAS, R.C.J.; LANDERS, R.; SCHEIDER, J.F.; MCGARVEY, B.R.; ANDERSEN, M.L.; SKIBSTED, L.H. Heterometallic manganese/zinc-phytate complex as a model compound for metal storage in wheat grains. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 99, p. 1973-1982, 2005.
- 23.DONLEY, C.; DUNPHY, D.; PAINE, D.; CARTER, C.; NEBESNEY, K.; LEE, P.; ALLOWAY, D.; ARMSTRONG, N.R. Characterization of indium-tin oxide interfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of a chemisorbed probe molecule: effect of surface pretreatment conditions. **Langmuir**, v. 18, p. 450-457, 2002.
- 24.HAMANN, C.H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. New York: Wiley-VCH, 1998. p. 224.
- 25.SCOFILED, J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 8, p. 129-137, 1976.
- 26.HAGHIGHI, B.; SHAMS, N.; GORTON, L. Effect of various deposition techniques, electrode materials and posttreatment with tetrabutylphosphonium salts on the electrochemical behavior and stability of various Prussian blue modified electrodes. **Electroanalysis**, v. 19, p. 1921-1932, 2007.

27.TANSEL, B.; SAGER, J.; RECTOR, T.; GARLAND, J.; STRAYER, R.; LEVINE, L.; ROBERTS, M.; HUMMERICK, M.; BAUER, J. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes. **Separation and Purification Technology**, v. 51, p. 40-47, 2006.

28.COLLINS, K.D.; NEILSON, G.W.; ENDERBY, J.E. Ions in water: Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure. **Biophysical Chemistry**, v. 128, p. 95-104, 2007.

29.COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. Boston: Academic Press, 1990, p. 210-211.

30.LEZNA, R. O.; ROMANOLI, R.; TACCONI, N.R.; RAJESHWAR, K. Cobalt hexacyanoferrate: Compound stoichiometry, infrared spectroelectrochemistry and photoinduced electron transfer. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 3612-3621, 2002.

31.COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. Boston: Academic Press, 1990. p. 10.

32.TOMA, E. E. **Cianoferratos: correlação de estruturas, reatividade e intervalência**. 1979. 208 f. Tese (Livre Decência) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979.

33.GROSVENOR, A.P.; KOBE, B.A.; BIESINGER, M.C.; McIntyre, N.S. Investigation of multiplet splitting o Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, p. 1564-1574, 2004.

34.GUPTA, R.P.; SEN, S.K. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**; v. 10, p. 71-77, 1974.

35.GUPTA, R.P.; SEN, S.K. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels II. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**; v. 12, p. 15-19, 1975.

36.NASCENTE, P. A. P. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 17, p. 15-22, 1998.

37.X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America USA. Disponível em: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. Acesso em: 01 set. 2008.

38.NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination chemistry. **New York: John Wiley**, 1986, p. 288.

39.KÄHN, M.; MATHIAS, G.; KÖTTING, C.; NONELLA, M.; SCHLLITTER, J.; GERWERT, K.; TAVAN, P. J. IR spectra os phosphate íons in aqueos solution: Predictions of a DFT/MM approach compared with observations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, p. 6186-6194, 2004.

40.WALKER, D.S.; RICHMOND, G.L. Understanding the effects of hydrogen bonding at the vapor-water interface: Vibracional sum frequency spectroscopy of H₂O/HOD/D₂O mixtures studied using molecular dynamics simulations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 8321-8330, 2007.

41.OHNO, K.; OKIMURA, M.; AKAI, N.; KATSUMOTO, Y. The efect of cooperative hydrogen bonding on the OH stretching-band shift for water clusters studied by matrix-isolation infrared spectroscopy and density functinal theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.7, p. 3005-3014, 2005