

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**Filmes Automontados de Quitosana/Metalofalocianinas:
Caracterização e Aplicação em Sensores**

José Roberto Siqueira Junior

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. *OK*

USP/IFSC/SBI

**São Carlos
2006**



Siqueira Junior, José Roberto
Filmes Automontados de Quitosana/Metalofalocianinas:
Caracterização e Aplicação em Sensores / José Roberto Siqueira
Junior – São Carlos, 2006.

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de
São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto
de Química de São Carlos-Universidade de São Paulo,
2006.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.

1. Filmes Automontados. 2. Quitosana. 3. Metalofalocianinas 4.
Dopamina. 5. Sensores. I. Título.



Fone (16) 3373-9589 - Fax (16) 3373-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOSÉ ROBERTO SIQUEIRA JÚNIOR, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 24/04/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior (Orientador e Presidente)

Prof. Dra. Ana Maria de Guzzi Plepis – IQSC / USP

Prof. Dra. Wania da Conceição Moreira - UFSCar

Dedicatória

*Aos meus queridos Pais José Roberto e Cleusa,
ao meu irmão Paulo e
à minha namorada Jeniffer*

Agradecimentos

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

- Ao meu orientador, Prof. Osvaldo Novais de Oliveira Jr., por ter me aceito como seu orientado e pela orientação. Agradeço pela amizade e pelo apoio e confiança demonstrados em meu trabalho;
- Ao Xuxa por me guiar na realização desse trabalho, por toda ajuda e ensinamentos dados durante esse período e pela amizade e confiança demonstrada em meu trabalho;
- À Débora Balogh pela paciência em me ensinar as “noções básicas” de como trabalhar em um laboratório de química e ao Toni pela ajuda e sugestões dadas para realização desse trabalho;
- Ao Casé por ter me ensinado e ajudado a fazer as medidas de micro-Raman. Agradeço pela acolhida em Presidente Prudente.
- Ao Frank pelos primeiros ensinamentos e por toda ajuda dada, mesmo estando em Portugal, em eletroquímica;
- Ao meu amigo Luli pelas “aulas” de eletroquímica, pelas sugestões e ajuda para realização deste trabalho;
- Aos amigos Angelo, Felipe, Luciano, Caio e Thiago B. por estarem sempre me ajudando e tirando minhas dúvidas no laboratório e pela amizade;
- À Karen e ao Jarem pelas discussões, sugestões e dúvidas tiradas em relação às medidas eletroquímicas. Agradeço por toda ajuda e atenção dada;
- Aos meus amigos Royal, Higor e Vitor pelas caronas e pelas sugestões e discussões sobre eletroanalítica;
- Aos meus grandes amigos de república Luli, Angelo e Léo. Agradeço por todo apoio e principalmente pela amizade;
- Ao meu grande amigo Rogério pela amizade desde os tempos de cursinho e ao meu primo e grande amigo Carlos pela amizade;

- Especialmente aos meus pais por todo apoio, carinho, confiança, incentivo e amor. Sem vocês eu não teria chegado até aqui. Agradeço ao meu irmão Paulo pela amizade e pelo suporte na parte de informática;
- À Jeniffer pelo amor, carinho, paciência e compreensão demonstrada em nossos dois anos de namoro. Agradeço por estar sempre ao meu lado me incentivando;
- À todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho;
- Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

***P*ublicações Originadas no Período de Mestrado**

Publicação em Revistas Científicas

- Frank N. Crespilho, Valtencir Zucolotto, José R. Siqueira Jr., Carlos J. L. Constantino, Francisco C. Nart and Osvaldo N. Oliveira Jr., *Immobilization of Humic Acid in Layer-by-Layer Nanostructured Films*, ***Environmental Science & Technology***, vol. 39, nº 14, 2005.
- Frank N. Crespilho, Valtencir Zucolotto, José R. Siqueira Jr., Antônio J. F. Carvalho, Francisco C. Nart and Osvaldo N. Oliveira Jr. *Using electrochemical data to obtain energy diagrams for layer-by-layer films from metallic phthalocyanines*. **Submetido à *Electrochimica Acta***.

Divulgação em Reuniões Científicas

- Siqueira Jr., J.R., Gasparotto, L.H.S., Zucolotto, V., Oliveira Jr., O.N, *Eletrodo modificado com filme LbL de quitosana/ftalocianina de níquel para detecção de dopamina*, **29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2006.**
- Siqueira Jr., J.R., Gasparotto, L.H.S., Crespilho, F.N., Zucolotto, V., Carvalho, A.J.F., Oliveira Jr., O.N, *Eletrodos modificados com filme automontado de quitosana e ftalocianina de níquel para detecção de dopamina e ácido ascórbico*, **VIII Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais (SICEM), São Carlos, 2005.**
- Siqueira Jr., J.R., Gasparotto, L.H.S., Crespilho, F.N., Zucolotto, V., Carvalho, A.J.F., Oliveira Jr., O.N, *Filmes automontados nanoestruturados contendo ftalocianina de níquel para aplicação em sensores biológicos*, **2º Workshop da Rede Sul-Americana de Nanobiotecnologia em Sistemas Biomiméticos, Florianópolis, 2005.**
- Siqueira Jr., J.R., Crespilho, F.N., Carvalho, A.J.F., Cordeiro, M.R., Moreira, W.C., Balogh, D.T., Zucolotto, V., Oliveira Jr., O.N, *Fabricação e caracterização de nanocompósitos eletroativos contendo ftalocianinas metálicas*, **XVIII Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, Santos, 2005.**
- Crespilho, F.N, Siqueira Jr.,J.R., Zucolotto, V., Carvalho, A.J.F., Oliveira Jr., O.N, Nart, F.C., *Propriedades eletroquímicas de filmes automontados de metaloftalocianinas e quitosana*, **28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2005.**

- **Siqueira Jr., J.R., Crespilho, F.N., Carvalho, A.J.F., Cordeiro, M.R., Moreira, W.C., Balogh, D.T., Zucolotto, V., Oliveira Jr., O.N.,** *Fabricação e Caracterização de Filmes Automontados Nanoestruturados a base de Ftalocianinas Metálicas, IV Workshop do Instituto do Milênio, Atibaia, 2005.*
- **Caio O. Hayasaka ,Valtencir Zucolotto, Katia R.P. Daghasanli, José Roberto Siqueira Jr., Pietro Ciancaglini, Osvaldo N. Oliveira Jr.,** *Biossensores a base de antígeno/anticorpo produzidos pela técnica de automontagem, IV Workshop do Instituto do Milênio, Atibaia, 2005.*
- **Siqueira Jr., J.R., Carvalho, A.J.F., Cordeiro, M.R., Moreira, W.C., Zucolotto, V., Balogh, D.T., Oliveira Jr., O.N.** *Organic-Inorganic Hybrid films incorporating Chitosan and Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine, III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Foz do Iguaçu, 2004.*
- **Crespilho, F., Siqueira Jr., J.R., Zucolotto, V., Oliveira Jr., O.N.** *Layer-by-Layer Nanofilms Incorporating Humic Acids and Polyelectrolytes, III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Foz do Iguaçu , 2004.*

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Resumo	xiv
Abstract	xv
Capítulo 1 – Introdução	1
Referências	3
Capítulo 2 – Filmes Automontados	5
2.1 – Histórico	5
2.2 – Processos de adsorção em filmes automontados	7
2.2.1 – Filmes automontados contendo polieletrólitos altamente carregados	7
2.2.2 – Filmes Automontados contendo polieletrólitos parcialmente carregados	8
2.2.3 – Filmes Automontados adsorvidos via interações secundárias ..	9
2.2.4 – Filmes Automontados adsorvidos via interações específicas ..	10
2.3 – Revisão da literatura sobre filmes automontados	10
2.3.1 – Filmes automontados contendo azobenzeno e azopolímeros para aplicação em dispositivos ópticos	11
2.3.2 – Fabricação de filmes automontados para aplicação em dispositivos foto/eletroluminescentes	14
2.3.3 – Filmes automontados utilizados em biossensores	15
2.3.4 – Filmes automontados empregados em sensores	16
2.3.5 – Filmes automontados de uma miscelânea de materiais	20
2.4 – Referências	21
Capítulo 3 – Materiais Utilizados e Métodos Experimentais	26
3.1 – Materiais Utilizados	26
3.1.1 – Quitosana	27

3.1.2 – Metaloftalocianinas	32
3.2 – Procedimentos Experimentais	37
3.2.1 – Fabricação dos filmes automontados de quitosana e metaloftalocianina	37
3.2.1 – Caracterização dos filmes automontados de quitosana e metaloftalocianina	39
3.3 – Referências.....	41
Capítulo 4 – Análises Espectroscópicas	44
4.1 – Cinética de Crescimento do Filme Automontado.....	44
4.2 – Espectros das soluções e dos filmes automontados	47
4.3 – Espectroscopia de Infravermelho.....	51
4.4 – Micro-Espectroscopia Raman.....	58
4.5 – Referências.....	62
Capítulo 5 – Caracterização Eletroquímica	63
5.1 – Introdução.....	63
5.2 – Resultados.....	65
5.2.1 – Voltametria Cíclica.....	65
5.2.2 – Diagrama de Energia.....	73
5.3 – Referências.....	78
Capítulo 6 – Detecção de Dopamina por medidas Eletroquímicas	79
6.1 – Introdução.....	79
6.2 – Resultados.....	79
6.2.1 – Determinação Voltamétrica de Dopamina	79
6.2.2 – Determinação Voltamétrica de Ácido Ascórbico.....	87
6.2.3 – Determinação Voltamétrica de Dopamina e Ácido Ascórbico simultaneamente.....	90
6.3 – Referências.....	93
Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões	95
7.1 – Conclusões.....	95
7.2 – Sugestões para trabalhos futuros	96

Lista de Figuras

- Figura 2.1** – Representação esquemática de um filme fino por automontagem proposto por Decher e colaboradores.....6
- Figura 2.2** – Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem.....6
- Figura 3.1** – Estrutura química dos materiais usados na fabricação dos filmes automontados: (a) Metaloftalocianina Tetrassulfonada de Ferro e (b) Quitosana com grau de desacetilação de 85%.....27
- Figura 3.2** – Estrutura química da celulose, quitina e quitosana.....28
- Figura 3.3** – Representação esquemática da obtenção e preparação da quitina e quitosana.....29
- Figura 3.4** – Representação esquemática do procedimento experimental de formação de filmes automontados de quitosana/metaloftalocianina39
- Figura 4.1** – Curva de crescimento da ABS máxima média em função do tempo de imersão do substrato na solução de NiTsPc em pH 4.....46
- Figura 4.2** – Espectros de absorção de UV-VIS das soluções, em pH 4, das metaloftalocianinas e quitosana.....47
- Figura 4.3** – Espectros de absorção na região do UV-VIS para filmes automontados de (a) QNiTsPc, (b) QCuTsPc e (c) QFeTsPc, em pH 4, com diferentes números de bicamadas.....49
- Figura 4.4** – Absorção no pico das bandas mais intensas dos filmes automontados de (a) QNiTsPc, (b) QCuTsPc e (c) QFeTsPc versus número de bicamadas.....50
- Figura 4.5** – 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.....52
- Figura 4.6** – Espectros de FTIR para os sistemas de (a) NiTsPc e (b) CuTsPc, contendo quitosana pura, pastilha de KBr e filmes automontados em pH 4 e 7 com 25 bicamadas medidos nos modos de transmissão e reflexão.....55
- Figura 4.7** – Espectros micro-Raman para os sistemas (a) CuTsPc, (b) NiTsPc e (c) FeTsPc, contendo ① e ② filmes automontados em pH 4 e 7 com 25 bicamadas, respectivamente e ③ filme *cast* das metaloftalocianinas puras. Medidos em laser de 785 nm.....59

- Figura 5.1** – Voltamograma cíclico com diferentes velocidades de varredura em filme automontado de QNiTsPc contendo 5 bicamadas. *Inset*: relação linear entre pico de corrente anódica e a velocidade de varredura. 66
- Figura 5.2** – Voltamograma cíclico com diferentes velocidades de varredura em filmes automontados de contendo 5 bicamadas de (a) QCuTsPc e (b) QFeTsPc. *Inset* em (a) mostra a relação linear entre I_{pc} e v68 e 69
- Figura 5.3** – Voltamogramas cíclicos de filmes automontados de QNiTsPc contendo diferentes números de bicamadas para velocidades de varredura de (a) 20 mV s^{-1} e (b) 50 mV s^{-1} 70
- Figura 5.4** – Voltamograma cíclico contendo 20 ciclos com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} de um eletrodo de 10 bicamadas de filme automontado de QNiTsPc. 72
- Figura 5.5** – Voltamogramas cíclicos para os eletrodos contendo filmes automontados de (a) QCuTsPc e (b) QFeTsPc. 72
- Figura 5.6** – Voltamograma cíclico de um filme automontado de 10 bicamadas de QNiTsPc utilizado para estimar o valor do potencial inicial de oxidação (E'_{ox}). 74
- Figura 5.7** – Espectro eletrônico de um filme automontado de 10 bicamadas de QNiTsPc utilizado para estimar o valor da energia de gap (E_g). 76
- Figura 5.8** – Diagrama de níveis de energia para o filme automontado de QNiTsPc. 77
- Figura 6.1** – Voltamogramas cíclicos para (a) ITO puro e filmes automontados de (b) QCuTsPc, (c) QFeTsPc e (d) QNiTsPc com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ para diferentes concentrações de DA. 81
- Figura 6.2** – Efeito eletrocatalítico na oxidação da dopamina provocado pelo eletrodo contendo filme de QNiTsPc. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 82
- Figura 6.3** – Relação entre I_{pA} e C obtidos na aplicação dos filmes automontados para detecção de DA. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 83
- Figura 6.4** – Voltamogramas cíclicos para diferentes velocidades de varredura na presença de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DA para eletrodos de (a) QCuTsPc, (b) QFeTsPc e (c) QNiTsPc. 85
- Figura 6.5** – Relação linear entre I_{pA} e $v^{1/2}$ na presença de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DA para os três filmes automontados. 86
- Figura 6.6** – Resposta eletroquímica dos eletrodos de (a) QNiTsPc, (b) QCuTsPc e (c) QFeTsPc, após lavagem. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 87

Figura 6.7 – Voltamogramas cíclicos para eletrodos contendo (a) ITO puro e filmes automontados de (b) QNiTsPc, (c) QCuTsPc e (d) QFeTsPc para diferentes concentrações de AA. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 88

Figura 6.8 – Relação entre I_{pA} e C obtidos na aplicação dos filmes automontados para detecção de AA. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 90

Figura 6.9 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) QNiTsPc - $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, (b) QCuTsPc - $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e (c) QFeTsPc - $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ para determinação de AA e DA misturados. 91 e 92

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Especificações das metalofalocianinas (MTsPc).....	26
Tabela 3.2 – Descrição das soluções para preparação dos filmes automontados de quitosana/metalofalocianina.....	38
Tabela 4.1 – Parâmetros da equação 4.1 obtidos do ajuste da curva da figura 4.1.....	46
Tabela 4.2 – Espessura média por bicamada dos filmes automontados.....	51
Tabela 4.3 – Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de FTIR do sistema FeTsPc da figura 4.5.	54
Tabela 4.4 – Freqüências do modo de vibração atribuídas ao estiramento SO_3^- das metalofalocianinas para os três sistemas.	56
Tabela 4.5 – Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de FTIR do sistema NiTsPc da figura 4.6 (a).....	57
Tabela 4.6 – Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de FTIR do sistema CuTsPc da figura 4.6 (b).....	58
Tabela 4.7 – Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de micro-Raman dos sistemas (a) CuTsPc, (b) NiTsPc e (c) FeTsPc da figura 4.7.....	60
Tabela 5.1 – Parâmetros obtidos para o filme de QNiTsPc.....	76
Tabela 6.1 – Equações de calibração e coeficiente de correlação (R) dos eletrodos para determinação de DA.	83
Tabela 6.2 – Concentrações limites para detecção de DA.....	84
Tabela 6.3 – Potenciais de oxidação de AA para diferentes eletrodos.....	89
Tabela 6.4 – Equações de calibração, coeficientes de correlação (R) e limites de detecção (LD) dos eletrodos para determinação de AA.	90

Resumo

Este trabalho descreve a fabricação de filmes nanoestruturados de quitosana (Q) e metaloftalocianinas tetrassulfonadas de níquel (NiTsPc), cobre (CuTsPc) e ferro (FeTsPc) pela técnica de automontagem. A formação dos filmes foi monitorada por espectroscopia na região do UV-vis, focalizando a absorbância da banda Q das metaloftalocianinas. A absorção aumentou linearmente com o número de bicamadas, indicando que a quantidade de metaloftalocianina adsorvida no filme é a mesma a cada bicamada depositada. A espessura média por bicamada variou entre 1,1 e 1,3 nm. Interações específicas nos filmes automontados foram analisadas por espectroscopia FTIR, nos modos de transmissão e reflexão, e Micro-Espectroscopia Raman, evidenciando a formação de interações iônicas entre grupos sulfônicos (SO_3^-) da metaloftalocianina e grupos amina (NH_3^+) protonados da quitosana. Medidas de voltametria cíclica mostraram que os filmes de QNiTsPc sobre ITO são eletroativos, possuindo um par redox estável, reversível e bem definido em 0,80 V e 0,75 V, respectivamente. A corrente de pico anódica aumentou linearmente com a velocidade de varredura, indicando que a reação eletroquímica é controlada por um mecanismo de transferência de carga na superfície do eletrodo via saltos de elétrons (*electron hopping*). Entretanto, os filmes automontados de QCuTsPc e QFeTsPc apresentaram comportamentos instáveis e irreversíveis devido à possível formação de espécies agregadas adsorvidas no ITO. A partir dos resultados de voltametria cíclica e UV-vis determinaram-se os parâmetros de energia de gap (E_g), eletroafinidade (EA) e potencial de ionização (IP), mostrando que a energia de transição necessária do nível HOMO para o LUMO foi de 1,7 eV. Os eletrodos com filmes automontados foram utilizados como sensores de dopamina (DA) e ácido ascórbico (AA). Para ambos analitos, as concentrações utilizadas variaram de 5×10^{-6} a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. O filme de QNiTsPc apresentou atividade eletrocatalítica, alterando o potencial de oxidação da DA de 1,44 V, em ITO puro, para 0,76 V. Para os filmes de QCuTsPc e QFeTsPc, esse fenômeno não foi observado. O limite de detecção (LD) de DA e a AA foi obtido usando a equação de calibração de cada eletrodo, sendo da ordem de 10^{-5} mol L⁻¹. O eletrodo com filme de QNiTsPc apresentou maior sensibilidade para ambos analitos. A seletividade dos eletrodos foi testada em soluções contendo AA e DA em diferentes proporções. A distinção entre os picos de oxidação do AA e DA não ocorreu para o filme automontado de QNiTsPc, devido ao efeito eletrocatalítico na oxidação da DA. Por outro lado, os filmes de QCuTsPc e QFeTsPc apresentaram comportamento seletivo, distinguindo os picos de oxidação destes analitos. A seletividade apresentada pelo filme de QCuTsPc iniciou-se para concentrações de DA três vezes menor que AA e para o filme de QFeTsPc foi dez vezes menor que a de AA.

Abstract

This work describes the fabrication of nanostructured films with the layer-by-layer (LbL) technique using chitosan (Q) and metallophthalocyanines of nickel (NiTsPc), copper (CuTsPc) and iron (FeTsPc). The film growth was monitored with UV-vis spectroscopy, focusing on the Q-band of the metallophthalocyanines. The absorption increased linearly with the number of bilayers, thus pointing to the same amount of phthalocyanine being adsorbed in each bilayer. The average thickness per bilayer varied between 1.1 and 1.3 nm. Specific interactions in the LbL films were analysed with FTIR in transmission and reflection modes and Raman micro-Spectroscopy, which confirmed ionic interactions between the phthalocyanine sulfonic groups (SO_3^-) and the chitosan amine groups (NH_3^+). Cyclic voltammograms showed that QNiTsPc LbL films on ITO are electroactive, with a well-defined, stable and reversible redox pair at 0.80 V and 0.75 V. The anodic peak current increased linearly with the scan rate, characteristic of electrochemical reactions controlled by electron hopping on the electrode surface. In contrast, CuTsPc and FeTsPc LbL films showed unstable and irreversible behaviour, probably due to adsorbed aggregated species on ITO. From the UV-VIS. data and cyclic voltammograms, the energy gap (E_g), electroaffinity (EA) and ionization potential (IP) were determined, leading to a HOMO-LUMO energy difference of 1.7 eV. Electrodes with LbL films were used for detecting dopamine (DA) and ascorbic acid (AA), in the concentration range from 5×10^{-6} to 1.5×10^{-4} mol L⁻¹. QNiTsPc LbL films showed electrocatalytic activity, by shifting the oxidation potential of DA from 1.44 V (for bare ITO) to 0.76 V. This did not occur with QCuTsPc and QFeTsPc LbL films. The limit of detection (LD) of DA and AA was obtained using the calibration equation for each electrode, being of the order to 10^{-5} mol L⁻¹. Electrodes made with QNiTsPc LbL films were the most sensitive. The selectivity of the electrodes was tested by using solutions containing DA and AA in different proportions. There was no distinction between AA and DA oxidation peaks for QNiTsPc LbL films, because of their electrocatalytic effect. On the other hand, using QCuTsPc and QFeTsPc LbL films one could distinguish between the two analytes. Distinction was made possible with QCuTsPc LbL films and DA concentrations three times less than the concentration of AA, while for QFeTsPc LbL films it was possible to distinguish DA concentrations ten times less than that of AA.

Capítulo 1 – Introdução

Novas fronteiras na ciência dos materiais incluem o desenvolvimento de materiais que sejam flexíveis na obtenção e implementação de estruturas em escala nanométrica, fornecendo acesso a sistemas nanoestruturados a custos relativamente baixos. A manipulação de materiais com controle no nível molecular é interessante para nanociência e nanotecnologia, pois permite que sejam fabricados dispositivos com propriedades únicas. Um entendimento dessa manipulação na nanoescala tem guiado vários avanços [1,2]. Muitos métodos de fabricação de filmes finos têm sido utilizados, incluindo deposição química e física a partir de vapores, montagem de colóides e epitaxia com feixes moleculares [1]. Essas técnicas geralmente requerem ambientes bem controlados e equipamentos sofisticados, tornando-as muito caras. Além disso, existem limitações quanto aos materiais que podem ser empregados, principalmente se forem desejadas heteroestruturas com materiais orgânicos e inorgânicos. Duas técnicas que se destacam para fabricação de filmes ultrafinos, sem tais limitações, são as de automontagem [3-8] e Langmuir-Blodgett (LB) [9,10]. Elas permitem elevado grau de controle na arquitetura supramolecular, como espessura e ordenamento dos filmes, uma vez que os filmes são construídos seqüencialmente, camada por camada [2,11]. Devido à espessura extremamente reduzida de cada camada as interações entre essas são

maximizadas, fazendo com que propriedades específicas de materiais diferentes possam ser conjugadas e manipuladas em escala nanométrica.

A técnica de automontagem por adsorção física é versátil e de baixo custo para formação de filmes ultrafinos via adsorção alternada de espécies carregadas positiva e negativamente em soluções aquosas e vem sendo empregada para uma variedade de materiais, cujas propriedades ópticas, elétricas, eletroquímicas e biológicas podem ser estudadas [2,3,11]. Nos últimos anos, o Grupo de Polímeros Bernhard Gross, do Instituto de Física de São Carlos (IFSC – USP), tem estudado uma série de sistemas nanoestruturados produzidos pelas técnicas LB e automontagem [2,11], utilizando polímeros contendo azobenzeno e/ou polímeros contendo azopolímeros, materiais biológicos, polímeros condutores e não condutores e compostos de coordenação. No caso de sistemas contendo polímero e compostos de coordenação, o interesse está em montar eletrodos modificados e explorar suas propriedades eletroquímicas para aplicação de sensores específicos contendo material biológico.

Neste trabalho, a técnica de automontagem foi utilizada na fabricação de três sistemas nanoestruturados contendo um polímero natural, a quitosana, com compostos de coordenação, as metalofteralocianinas tetrassulfonadas de níquel, cobre e ferro. Nos três sistemas, por meio de técnicas de caracterização apropriadas, verificou-se a formação de interações moleculares específicas entre os materiais, possíveis somente através desta técnica. Estudaram-se, também, as propriedades eletroquímicas através do comportamento redox das metalofteralocianinas imobilizadas no filme automontado. Com base nos resultados obtidos, estes

sistemas foram aplicados como eletrodos modificados na detecção de dopamina e ácido ascórbico, verificando os efeitos da sensibilidade e de eletrocatalise do eletrodo.

Nesta dissertação, os assuntos abordados estão dispostos da seguinte forma:

- **capítulo 2:** a técnica de automontagem e revisão da literatura sobre sistemas nanoestruturados obtidos por esta técnica;
- **capítulo 3:** materiais utilizados, procedimento experimental e revisão da literatura sobre áreas em que os materiais utilizados são aplicados;
- **capítulo 4:** resultados e discussão do estudo de interações moleculares dos filmes automontados;
- **capítulo 5:** resultados e discussão das propriedades e caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados com filme automontado;
- **capítulo 6:** resultados e discussão das detecções de dopamina e ácido ascórbico;
- **capítulo 7:** conclusões do trabalho e propostas para trabalhos futuros

As referências bibliográficas serão colocadas no final de cada capítulo de acordo com o tema abordado.

Referências

- [1] HAMMOND, P. T., *Adv. Mater.*, v.16, nº 15, p.1271, 2004.
- [2] FERREIRA, M., ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., OLIVEIRA JR., O. N., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, v.10, p.1-25, 2004.
- [3] ZUCOLOTTO, V. "Compostos Poliméricos Nanoestruturados de Azocorantes, Ftalocianinas e Polímeros Luminescentes". *Tese de Doutorado*. USP-SC/IFSC, Cap. 1, p.1-4, 2003.

- [4] DECHER, G., HONG, J.D., SCHMITT, J., *Thin Solid Films*, v.210/211, p.831,1992.
- [5] LVOV, Y., DECHER,G., MÖHWALD, H., *Langmuir*, v.9, p.481, 1993.
- [6] DECHER, G., *Science*, v.277, p.1232, 1997.
- [7] OLIVEIRA JR., O.N., HE, J-A., ZUCOLOTTO, V., BALASUBRAMANIAN, S., LI, L., NALWA H.S., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. Layer-by-layer polyelectrolyte films for electronic and photonic applications. IN: KUMAR, J., NALWA, H.S. *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications*, 1st Ed. Los Angeles, CA, American Scientific Publishers, v.1, Cap. 1, p.1-37, 2002.
- [8] PATERNO, L. G., MATTOSO, L. H., OLIVEIRA Jr., O. N., *Quim Nova*, v.24, nº 2, p.228, 2001.
- [9] BLODGETT, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, v.56, p.495, 1934.
- [10] DYNAROWICZ-LATKA, P., DHANABALAN A., OLIVEIRA JR., O. N., *Advances in Colloid and Interface Science*, v.91, p.221, 2001.
- [11] OLIVEIRA Jr., O. N., RIUL Jr., A., FERREIRA, M., ZUCOLOTTO, V., LEITE, V. B. P., "Polímeros na era da nanotecnologia: controle molecular em filmes nanoestruturados", Material Didático da IX Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica 11 a 16 de julho de 2004, Salvador, Bahia.

Capítulo 2 – Filmes Automontados

2.1 – Histórico

A técnica de automontagem por adsorção física, em inglês denominada *Layer-by-layer* (LbL), tem como principal vantagem a simplicidade dos aparatos experimentais para a fabricação dos filmes. A princípio, a técnica pode ser utilizada para o recobrimento de superfícies de qualquer forma ou tamanho. A técnica precursora para a automontagem por adsorção física foi a automontagem baseada em adsorção química (geralmente através de ligações covalentes), proposta por Sagiv e colaboradores [1,2] no início da década de 1980. Este processo, embora ainda utilizado, apresenta desvantagens, tais como a necessidade de síntese de moléculas com funcionalidades específicas para a construção das camadas, que é forte limitante do método. Para superar essas limitações, Decher e colaboradores [3-5] propuseram um novo método de obtenção de filmes finos por automontagem. Este princípio de adsorção já havia sido empregado por Iler e colaboradores [6], nos anos 60, mas não houve grande repercussão. Ao invés da adsorção química entre as camadas, a técnica descrita por Decher baseia-se em interações físicas (eletrostáticas) de camadas com cargas de sentido contrário. Desta forma, pode-se adsorver alternadamente polieletrólitos catiônicos e aniônicos sobre substratos sólidos como mostrado na figura 2.1.

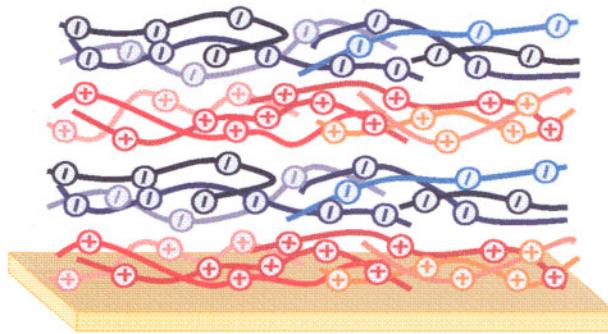


Figura 2.1 – Representação esquemática de um filme fino por automontagem proposto por Decher e colaboradores.

Ao contrário da técnica utilizada por Sagiv, nenhuma ligação covalente precisa ser formada na construção das bicamadas. Um substrato sólido carregado, por exemplo, negativamente, é imerso na solução catiônica, de maneira que uma camada do polícatión adsorva na superfície do substrato. Em seguida, o substrato é imerso na solução aniônica, promovendo a adsorção do poliânion na camada previamente adsorvida de polícatión. Obtém-se assim uma bicamada, sendo que a repetição do processo permite a fabricação de filmes finos compostos por quantas camadas forem desejadas. A Figura 2.2 ilustra o processo de adsorção das bicamadas em filmes automontados.

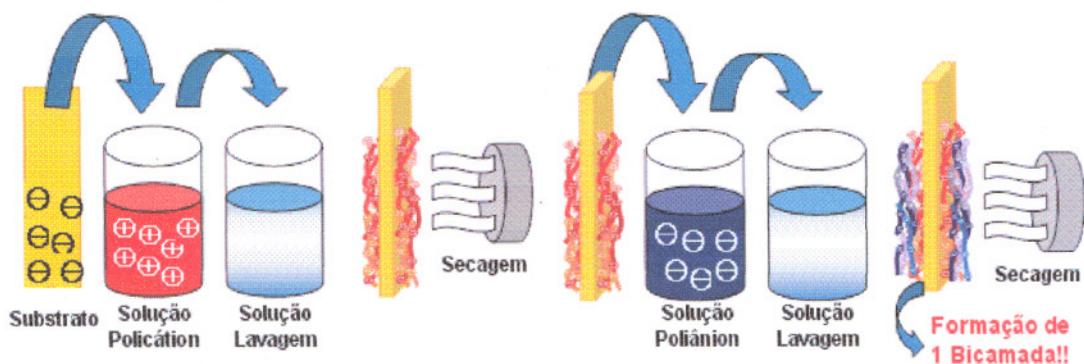


Figura 2.2 – Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem.

Nos últimos dez anos, áreas relacionadas a nanociência e nanotecnologia beneficiaram-se com o advento da técnica de automontagem. De maneira geral, pode-se estimar o grande potencial de aplicação da técnica de automontagem pela variedade dos tipos de materiais empregados, que incluem polieletrólitos, polímeros com corantes [7,8], materiais biológicos [9,10] e materiais cerâmicos [11,12]. Essa variedade de materiais que podem ser empregados proporciona diversas características aos filmes automontados, que podem ser classificados com base no mecanismo responsável pela adsorção, como discutido na próxima seção.

2.2 – Processos de adsorção em filmes automontados

De acordo com a literatura [13,14], existem quatro tipos de filmes automontados, que diferem quanto ao processo de adsorção das camadas:

- 1) Adsorção por interações iônicas em polieletrólitos altamente carregados;
- 2) Com interações iônicas em polieletrólitos parcialmente carregados;
- 3) Através de ligações secundárias como pontes de hidrogênio ou interações hidrofóbicas, ou em conjunto com interações eletrostáticas;
- 4) Através de interações específicas.

2.2.1 – Filmes automontados contendo polieletrólitos altamente carregados

A adsorção neste tipo de filme deve-se às interações iônicas (eletrostáticas), obtendo-se camadas altamente estáveis. A maioria dos

filmes produzidos desta forma segue os trabalhos iniciais descritos por Decher [4,5]. A adsorção é autolimitada, ou seja, ela termina quando ocorre um equilíbrio entre as forças. Essas forças são devidas às interações eletrostáticas entre as cargas da camada previamente depositada e das cargas presentes na solução da camada a ser depositada. O alto grau de repulsão entre as cargas presentes nos materiais leva à formação de multicamadas extremamente finas (da ordem de 1 nm de espessura) e bastante homogêneas. As multicamadas são formadas devido à forte compensação de cargas quando uma camada de polieletrólito é depositada sobre outra de sinal contrário, sendo confirmada por medidas de potencial zeta em filmes produzidos com poli(vinil imidazol) (PVI) e poli(ácido acrílico) (PAA) [15]. A natureza da multicamada dos filmes automontados foi estudada por Lösche et al [16] em sistemas contendo poli(estireno sulfonado) (PSS) e poli(alilamina hidrocloreada) (PAH), através de medidas de reflexão de nêutrons. Observou-se que o aumento da rugosidade devido ao número de bicamadas faz aparecer uma quantidade maior de sítios disponíveis à adsorção, resultando no aumento da espessura de cada bicamada adsorvida. Porém, este aumento satura após um certo número de bicamadas devido à interpenetração das camadas adjacentes.

2.2.2 – Filmes Automontados contendo polieletrólitos parcialmente carregados

Neste tipo de filme a adsorção também ocorre por interações iônicas, porém a utilização de polieletrólitos fracos faz com que a espessura das camadas depositadas varie até uma ordem de grandeza em comparação ao

item anterior. Tal diferença ocorre porque o número de cargas ao longo das macromoléculas pode variar quando o pH das soluções de polieletrólitos fracos como PAA ou PAH é ajustado. Park *et al* [17] mostraram que a espessura média das camadas em filmes automontados de PAH e PAA pode variar de 0,25 nm até 8 nm, com apenas uma pequena variação do pH das soluções. Em outro trabalho contendo filmes de PAH, Zucolotto *et al* [18] mostraram que a espessura média de cada bicamada variou de 1 nm a 24 nm, ao alterar o pH das soluções numa faixa de 4 a 10.

2.2.3 – Filmes Automontados adsorvidos via interações secundárias

O processo de adsorção neste tipo de filmes não ocorre devido somente às forças iônicas, mas também pode ocorrer inteiramente através de ligações de hidrogênio, interação de Van der Waals ou hidrofóbicas, ou em conjunto com interações iônicas. Os primeiros a sugerir que filmes automontados poderiam ser produzidos via interações por ligações de hidrogênio foram Stockton e Rubner [19]. Em outro trabalho Stockton e Rubner [20] produziram filmes automontados de polianilina (PANI), com outros polímeros não iônicos, como poli(vinil pirrolidona) (PVP), poli(vinil álcool) (PVA), poli(acrilamida) (PAAm), poli(óxido de etileno) (PEO) e mostraram que a adsorção de polianilina nesses sistemas só ocorria se houvesse grupos que formam ligações de hidrogênio com os grupos amina e imina da polianilina.

2.2.4 – Filmes Automontados adsorvidos via interações específicas

Este tipo de filme é bastante incomum, porém, é interessante mencioná-lo, pois o mecanismo de adsorção das bicamadas é completamente diferente dos outros citados. A adsorção de multicamadas a partir de avidina e poliamina funcionalizada com biotina foi relatada por Anzai et al. [21]. Fortes e específicas interações entre a biotina e a avidina permitiram a adsorção alternada e o crescimento das multicamadas, mesmo quando esses materiais estivessem ambos positivamente carregados. Neste caso, as repulsões eletrostáticas foram superadas pelas interações específicas entre avidina e a poliamina contendo biotina. Outro tipo de interação específica na fabricação de filmes automontados foi relatado por Shimazaki et al. [22] que utilizou poli[2-(9-carbazol) etil metacrilato] e poli[2-[(3,5-dinitrobenzoi)oxil]etil metacrilato]. Esses polímeros possuem grupos laterais com caráter doador e aceitador de elétrons respectivamente e quando produziram filmes automontados sobre substratos recobertos com ouro, obtiveram multicamadas com interações de transferência de carga.

2.3 – Revisão da literatura sobre filmes automontados

Os filmes automontados têm sido aplicados em muitas áreas, dentre as quais enfatizamos aquelas que envolvem principalmente nanotecnologia [23], diodos emissores de luz [24-26], óptica e ópticaeletrônica [27], óptica não-linear [28], entrega controlada de fármacos [29], sensores analíticos [30], sensores para gases [31,32], biossensores [33]. A seguir, é apresentada uma revisão dos principais sistemas estudados em filmes automontados, com suas propriedades e aplicações.

2.3.1 – Filmes automontados contendo azobenzeno e azopolímeros para aplicação em dispositivos ópticos

Polímeros que contêm azobenzeno, ou azopolímeros, incorporam um cromóforo de azobenzeno ligado covalentemente à cadeia polimérica. A principal característica do grupo azobenzeno e seus derivados é a de possuir duas conformações moleculares com energias distintas, as formas *cis* e *trans*. A forma *trans* é termodinamicamente mais estável, sendo, portanto, a forma predominantemente adotada pelos cromóforos à temperatura e luz ambiente. No entanto, ao se aplicar uma radiação com energia apropriada, o equilíbrio é alterado, formando um maior número de isômeros *cis*. Esses isômeros *cis* são estáveis a baixas temperaturas e no escuro, mas tendem a reverter lentamente à forma *trans*. Este processo é denominado fotoisomerização. Devido às propriedades de fotoisomerização, os azopolímeros podem ser aplicados em dispositivos ópticos e eletro-ópticos, para chaveamento óptico [34], armazenamento óptico [35], fotoinscrição de grades de relevo [36], hologramas [37], moduladores ópticos [38] e motores monomoleculares [39].

- **Armazenamento óptico ou memória óptica**

A birrefringência opticamente induzida pode ser explorada em polímeros contendo cromóforos, como memória óptica [40]. A técnica experimental consiste em incidir luz linearmente polarizada na amostra, induzindo a orientação espacial dos cromóforos do polímero. Quando a luz polarizada é aplicada sobre a amostra, os cromóforos são promovidos da conformação *trans* para a conformação *cis*, de maior energia. Após um

tempo retornam à conformação *trans*, por relaxação térmica ou mesmo por fotoindução, de forma que a indução óptica *trans-cis* implica em ciclos *trans-cis-trans*, e ao fazê-lo podem adotar qualquer orientação. Aqueles cromóforos que se orientarem com o momento de dipolo perpendicular à direção de polarização da luz incidente (feixe de escrita) não mais serão afetados, pois nesta situação a interação com a luz é mínima ou zero. Assim, após vários ciclos de isomerização *trans-cis-trans*, haverá um excesso de cromóforos orientados perpendicularmente à polarização do laser, que causa a birrefringência (processo de escrita). Quando a fonte de luz é desligada, ocorre relaxação molecular. Entretanto, um número considerável de moléculas mantém sua orientação, obtendo-se assim um padrão de birrefringência estável (armazenamento). Esta birrefringência é detectada pela mudança na transmitância de um feixe de luz fraco (feixe de leitura), que passa através de polarizadores cruzados, podendo ser eliminada pela incidência de luz circularmente polarizada ou aquecimento da amostra.

Uma série de azopolímeros tem sido explorada como memória óptica em filmes automontados, cujas características mais importantes do armazenamento óptico nesses filmes é o longo tempo de escrita (tempo necessário à orientação dos cromóforos), geralmente uma ordem de grandeza maior do que para filmes do tipo *cast* ou Langmuir-Blodgett. Este longo tempo é devido à maior dificuldade de isomerização e reorientação dos cromóforos em virtude das interações eletrostáticas entre as camadas do filme [41]. Além dessas interações, observa-se que os processos de fotoisomerização e armazenamento óptico em filmes automontados são

fortemente influenciados por parâmetros como força iônica das soluções de partida, tipo e estrutura do polímero e espessura dos filmes [42].

- **Fabricação de grades de relevo superficiais**

A fotoinscrição de grades de relevo superficiais foi descrita inicialmente por dois grupos simultaneamente: O grupo liderado pelo Prof. S. Tripathy [43] em Lowell, EUA, e o grupo liderado pela Profa. A. Natansohn, do Canadá [44]. Ambos relataram a formação de grades de relevo com grande amplitude em filmes do tipo *spin-coated* de polímeros acrílicos, epoxi ou estirênicos, contendo grupos de azobenzeno ligados covalentemente à cadeia, como grupos laterais. A inscrição de grades é feita incidindo-se dois feixes de laser na superfície dos filmes, de modo que um padrão de interferência seja criado nesta superfície, à temperatura ambiente.

A maioria dos azopolímeros susceptíveis a fotoinscrição de grades de relevo possui temperatura de transição vítrea, T_g , muito acima da temperatura ambiente, entre 100 e 190°C. Este aspecto torna ainda mais interessante o processo de fotoinscrição de grades. Acredita-se que a fotoisomerização molecular seja responsável por uma diminuição local da viscosidade do polímero (plastificação), que aliado a uma força originada pelo gradiente do campo eletro-óptico [45] induzido na amostra, são responsáveis pelo movimento em larga escala das cadeias poliméricas. A formação de grades de relevo tem sido explorada não só em polímeros amorfos, mas também em sistemas contendo cristais líquidos poliméricos [46], compósitos poliméricos do tipo *guest-host* contendo corantes de

azobenzeno de baixo peso molecular [47], filmes Langmuir-Blodgett [48], filmes automontados [49] e *sol-gel* [50].

2.3.2 – Fabricação de filmes automontados para aplicação em dispositivos foto/eletroluminescentes

Alguns polímeros condutores destacam-se pela facilidade de síntese, alta estabilidade química ou possibilidade de utilização em dispositivos eletrônicos. Este é o caso das polianilinas (PANI), polipirróis (PPY), ou ainda do poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV). Uma das aplicações tecnológicas mais atraentes para esses polímeros condutores, em especial o PPV, tem sido em dispositivos emissores de luz, em que se exploram suas propriedades de fotoluminescência e/ou eletroluminescência. O processo de fotoluminescência ocorre através da fotoexcitação de elétrons do orbital HOMO para o orbital LUMO, que depois podem se recombinar em um segmento da cadeia, formando um éxciton singleto, e decair emitindo um fóton. O Prof. Michael Rubner, do *Massachusetts Institute of Technology* - MIT, USA [51], foi pioneiro na utilização de PPV como camada ativa em filmes automontados. Seus trabalhos mostraram ser possível a adsorção de camadas de PPV e de polieletrólitos convencionais ou com outros polímeros conjugados a partir de um polímero precursor do PPV, o poli(cloreto de *p*-xileno tetrahidrotiofeno) (PTHT), usado como policátion. Após a etapa de deposição, o PTHT era convertido termicamente em PPV a temperaturas por volta de 200°C, sob vácuo. Desde então, em vários trabalhos foram produzidos dispositivos eletroluminescentes de PPV utilizando as técnicas de automontagem e LB [52]. No Grupo de Polímeros Bernhard Gross, foram

produzidos filmes de PPV utilizando-se PTHH (polication) em conjunto com um sal sulfônico de cadeia estendida, dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBS). A vantagem da utilização do DBS na construção das bicamadas está no fato de que os filmes podem ser convertidos a temperaturas por volta de 100°C, muito abaixo dos valores encontrados na literatura, em trabalhos que utilizam polieletrólitos convencionais em conjunto com PTHH. Um interesse particular é a possibilidade de orientar as moléculas do filme, permitindo que a emissão luminosa seja controlada [53,54].

2.3.3 – Filmes automontados utilizados em biossensores

Filmes automontados contendo materiais biológicos imobilizados são interessantes pela possível aplicação em biossensores e biotecnologia [55,56]. A versatilidade da técnica de automontagem permite que proteínas ou outras moléculas biológicas sejam imobilizadas nestes filmes, preservando a atividade biológica, como demonstrado por Lvov et al [57]. Materiais biológicos têm sido incorporados em filmes automontados, como enzimas, sistemas anticorpo-antígeno, peptídeos e nucleotídeos [58]. Essa variedade é possível porque proteínas solúveis em água possuem excesso de cargas na superfície. A desnaturação tende a ser minimizada durante o processo de imobilização, uma vez que a deposição ocorre em condições ótimas de pH e força iônica das soluções.

Os biossensores são a aplicação mais promissora ao imobilizar proteínas ou outras moléculas biológicas em filmes automontados. Filmes automontados contendo glicose oxidase (GOX) [59] são exemplos comuns de biossensores para detecção de glicose através de medidas

espectroscópicas ou eletroquímicas. O mecanismo envolvido nessas reações mostra que o produto da reação entre glicose (presente na solução eletrolítica) e a enzima imobilizada no filme automontado depositado sobre um eletrodo é detectado por uma variação da corrente de oxi-redução do sistema. O processo é reversível, de maneira que os eletrodos contendo as enzimas podem ser utilizados mais de uma vez.

2.3.4 – Filmes automontados empregados em sensores

Filmes automontados têm sido extensivamente empregados como sensores de vapor [60]. Os primeiros trabalhos foram relatados por Ferguson et al. [61], que descreveram o uso de filmes contendo camadas esfoliadas de um silicato mineral (Laponita RD) alternada com poli(dialildimetilamônia clorada) (PDAC) em sensores de umidade. Ao absorver água, houve um aumento significativo na espessura das camadas, analisadas via microbalança de quartzo. A umidade relativa variando de 0 a 88% pôde ser monitorada pelo sensor com filme automontado.

Devido às vantagens de produzir filmes em nanoescala, Claus et al. [62,63] desenvolveram sensores de umidade baseados em métodos de detecção óptica. A multicamada formada com polieletrólitos alternados com nanopartículas de ouro [62] e um cromóforo antrapiridona (Poli R-478) [63] foi montada na face final de uma fibra óptica e desempenhou a função de cavidade óptica nano interferométrica. A última seção comportou-se como um interferômetro nanométrico de Fabry-Perot, onde espelhos foram formados por diferentes índices de refração entre diferentes meios ópticos em sua extremidade. Assim, mudanças na reflexão dos filmes automontados

causadas pela variação da umidade puderam ser detectadas, dentro de uma faixa de 11,3% a 100% com tempos de resposta da ordem de 1,5s [62].

Sensores baseados em medidas elétricas foram relatados como detectores de umidade em trabalhos de Wang et al. [64] e Li et al. [65]. Mudanças na capacitância [64] ou na resistência elétrica [65] de filmes automontados contendo polieletrólitos isolantes de polianilina foram empregados para detectar umidade e vapores de NO_2 e NH_3 .

Em contraste com os filmes automontados empregados como sensores de umidade não seletivos ou não específicos, trabalhos recentes mostraram o uso desses filmes como sensores seletivos de vapores orgânicos. Este conceito foi empregado por Swanson et al. [66] com filmes automontados de calixareno e ciclodextrina. Parâmetros como o número de camadas, o material utilizado e a arquitetura do filme, afetaram a sensibilidade deste sistema para um conjunto de vapores. Por exemplo, a sensibilidade ao percloroetileno de filmes contendo PDAC/calixareno aumentou com o número de camadas de calixareno, enquanto que a sensibilidade ao filme de tetracloreto de carbono e 1,1,1-tricloroetano permaneceu praticamente a mesma, como comprovado por experimentos de superfície de onda acústica (SAW). A seletividade dos sensores pôde ser explicada em termos de interações entre vapor e filme, que foi altamente dependente no caráter hidrofóbico/hidrofílico das multicamadas. Foi alcançada uma sensibilidade da ordem de dez a cem ppm dependendo do vapor detectado.

O segredo para alcançar a seletividade está na escolha apropriada de materiais para fabricar filmes automontados. Neste contexto, as estruturas porosas em escala nanométrica presentes nos dendrímeros tornaram-se de

especial interesse em aplicações onde a difusão das moléculas é necessária para sensores seletivos. Em vários trabalhos [67-71], Vossmeier et al. utilizaram dendrímeros como blocos para filmes automontados porosos, na detecção de vapores específicos. Os elementos de sensor continham nanopartículas de ouro imobilizadas com diferentes tipos de dendrímeros em eletrodos interdigitados. O vapor era detectado através de medidas de resistência elétrica. Uma alta seletividade pôde ser alcançada nos sensores que continham dendrímeros com caráter hidrofílico, anfifílico ou hidrofóbico apropriado [67,68] ou de diferentes gerações (1 a 5) [69,71]. A condutividade elétrica foi fornecida pelas nanopartículas de ouro. A seletividade baseada na afinidade da superfície química dos dendrímeros [67,68] foi analisada usando três tipos de dendrímeros: dendrímero polifenileno (PPh) (hidrofóbico), poli(propilenomina) (PPI) G4 (anfifílico) e poli(amidoamina) (PAMAM) G3 (hidrofílico). A detecção de vapor foi realizada pelo monitoramento de mudanças na condutividade elétrica do filme na presença de tolueno, 1-propanol ou vapor d'água. O mecanismo de sensoriamento foi atribuído ao efeito de inchaço do filme na presença do solvente, que aumentou a distância de tunelamento entre as nanopartículas de ouro, diminuindo assim a condutividade do filme. Isso explica a alta seletividade dos filmes, uma vez que a inchaço depende da afinidade entre solvente e dendrímero.

Nanopartículas de ouro incorporadas em filmes automontados sobre substratos de ITO também foram empregadas por Yu et al. [72] como sensor eletroquímico de NO, com sensibilidade da ordem de 0,1 mM. Nanopartículas de ouro funcionalizadas com 4-(dimetilamina)piridina (DMAP-

AUNP) foram adsorvidas em multicamadas com poli(alilamina hidrocloreada)/poli(sódio 4-estireno sulfonado) (PAH/PSS).

A fabricação de filmes sensíveis a oxigênio foi relatada por Galé et al. [73] e McShane et al. [74]. Os filmes continham um corante fluorescente de rutênio imobilizado juntamente com polieletrólitos sobre lâminas de quartzo ou fibras ópticas. A detecção de oxigênio foi realizada via experimentos de fluorescência, que variava quando os filmes eram expostos a baixas concentrações de O₂ (da ordem de 10⁻⁶ mol L⁻¹) [70], de maneira reversível.

Mesmo filmes automontados de polieletrólitos convencionais como PAH e PAA podem ser usados na detecção de fumaça, com experimentos de microbalança de quartzo, onde a quantidade de partículas de fumaça adsorvidas nos filmes foi registrada em função do tempo [75]. A sensibilidade pôde ser alterada com o ajuste da composição das bicamadas de PAH/PAA [75]. Os filmes puderam ser reutilizados após completa dessorção das moléculas de fumaça através de banhos em água quente por poucos minutos.

Resultados recentes do Grupo de Polímero Bernhard Gross mostraram a viabilidade de utilizar eletrodos de ITO modificados com filmes automontados de polianilina e ftalocianinas [30] na detecção eletroquímica [76] de dopamina (DA) e ácido ascórbico (AA), duas substâncias de interesse biológico. A detecção foi feita por medidas de voltametria cíclica. Quando DA e AA estavam presentes na solução eletrolítica, dois novos picos apareciam, referentes ao processo de oxidação da DA e AA, respectivamente. O processo era completamente reversível após lavagem do eletrodo devido à alta estabilidade do filme automontado no substrato.

Por fim, as principais vantagens em se utilizar filmes automontados em sensores, de vapor ou analíticos, estão na alta sensibilidade e resposta rápida em comparação com sensores produzidos por outras técnicas de fabricação de filmes finos e materiais de *bulk* [60]. Outras importantes vantagens são: i) possibilidade de combinar materiais em nanoestruturas para sensores específicos; ii) controle da arquitetura molecular, que permite explorar o contato íntimo entre os componentes do sensor; iii) pequena quantidade de material necessária para produção dos filmes.

2.3.5 – Filmes automontados de uma miscelânea de materiais

Além dos filmes automontados já citados, há diversos outros sistemas em que esses filmes vêm sendo pesquisados, entre os quais destacamos [14]:

- Filmes automontados contendo nanopartículas;
 - Nanopartículas em filmes de matriz polimérica;
 - Nanoestruturas de compósitos orgânico/inorgânico;
 - Nanopartículas magnéticas;
 - Nanopartículas metálicas;
 - Óxidos;
 - Pontos quânticos;
- Filmes automontados de aluminossilicatos;
- Filmes automontados de sistemas organometálicos;
- Filmes automontados contendo dendrímeros.

2.4 – Referências

- [1] NETZER, L., SAGIV, J., *J. Am. Chem. Soc.*, v.105, p. 674, 1983.
- [2] NETZER, L., ISCOVICI, R., SAGIV, J., *Thin Solid Films*, v.99, p. 235, 1983.
- [3] DECHER G., HONG, J. D. , SCHMITT, J., *Thin Solid Films*, v.210/211, p. 831, 1992.
- [4] LVOV, Y., HAAS H., DECHER,G., MÖHWALD, H., *J. Phys. Chem.*, v.97, p. 12835, 1993.
- [5] LVOV, Y., DECHER, G., MÖHWALD, H., *Langmuir*, v.9, p. 481, 1993.
- [6] ILER, R., *J. Colloid Interface Sci.*, v. 21, p. 569, 1996.
- [7] ARIGA, K., LVOV, Y., KUNITAKE, T., *J. Am. Chem. Soc.*, v.119, p. 2224, 1997.
- [8] HE, J.A., SAMUELSON, L., LI, L., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K., *Langmuir*, v.14, p. 1674, 1998.
- [9] LVOV, Y., ARIGA, K., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., *Thin Solid Films*, v.284, p. 797, 1996.
- [10] ONDA, M., LVOV, Y., ARIGA, K., KUNITAKE, T., *Jpn J. Appl. Phys* 2, v.36, L1608, 1997.
- [11] LVOV, Y., ARIGA, K., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., *Langmuir*, v.12, p. 3038, 1996.
- [12] LVOV, Y., ARIGA, K., ONDA, M., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., *Langmuir*, v.13, n.23, p. 6195, 1997.
- [13] OLIVEIRA JR., HE, J-a, ZUCOLTTO, V., BALASUBRAMANIAN, S., LI, NALWA, H.S.,KUMAR, J.,TRIPATHY, S.K., IN: KUMAR, J., NALWA, H.S., *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications*, 1st Ed. Los Angeles, CA, American Scientific Publishers, 2002. v.1, Cap. 1, p. 1-37.
- [14] FERREIRA, M., ZUCOLOTO, V., FERREIRA, M., OLIVEIRA JR., O. N., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 10, p. 1-25, 2004.
- [15] HOOGEVEEN, N.G., COHEN-STUART, M. A., FLEER, G. F., BÖHMER, M.R., *Langmuir* v.12, p.3675, 1996.
- [16] LÖSCHE, M., SCHMITT, J., DECHER, G., BOUWMAN, W.G., KJAER, K., *Macromolecules*, v.32, p.8893, 1998.

- [17] PARK, S.Y., BARRETT, C.J., RUBNER, M.F., MAYES, A.M., *Macromolecules*, v.34, p.3384, 2001.
- [18] ZUCOLOTTO, V., STRACK, P.J., SANTOS, F.R., BALOGH, D.T., CONSTANTINO, C.J.L., MENDONÇA, C.R., OLIVEIRA JR., O.N., *Thin Solid Films*, v.453-454, p.110, 2004.
- [19] STOCKTON, W.B., RUBNER, M.F., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v.328, p.257 1994.
- [20] STOCKTON, W.B., RUBNER, M.F., *Macromolecules* v.30, p.2717, 1997.
- [21] ANZAI, J., KOBAYASHI, Y., NAKAMURA, N., NISHIMURA, M., HOSH, T., *Langmuir*, v.15, p.221, 1999.
- [22] SHIMAZAKI, Y., MITSUISHI, M., ITO, S., YAMAMOTO, M., *Langmuir*, v.13, p.1385, 1997.
- [23] ZUCOLOTTO, V., BARBOSA-NETO, N.M., RODRIGUES JR., J.J., CONSTANTINO, C.J.L., ZÍLIO, S.C., MENDONÇA, C.R., AROCA, R.F., OLIVEIRA JR., O.N., *J. Nanoscience and Nanotechnology*, v.4, p.855, 2004.
- [24] FOU, A. C.; ONITSUKA, O.; FERREIRA, M.; RUBNER, M. F.; HSIEH, B. R., *J. Appl. Phys.* v.79, p.7501, 1996.
- [25] ONITSUKA, O.; FOU, A. C.; FERREIRA, M.; HSIEH, B. R.; RUBNER, M. F., *J. Appl. Phys.*, v.80, p.4067, 1996.
- [26] ONODA, M.; YOSHINO, K.; *J. Appl. Phys.*, v.78, p.4456, 1995.
- [27] HE J-A., BIAN S.P., LI L., KUMAR J., TRIPATHY S.K., SAMUELSON L.A. *Appl. Phys. Lett.*, v.76, p.3233, 2000.
- [28] LVOV, Y.; YAMADA, S.; KUNITAKE, T.; *Thin Solid Films*, v.300, p.107, 1997.
- [29] KHOPADE, A.J. AND CARUSO, F., *Biomacromolecules*, v.3, p.1154, 2000.
- [30] ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., CORDEIRO, M.R., CONSTANTINO, C.J.L., MOREIRA, W.C., OLIVEIRA JR., O.N., *Sensors and Actuators B*, v.113, p.809, 2006.
- [31] PATERNO, L. G., *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1999.

- [32] RAPOSO, M. *Tese de Doutorado*, Interunidades Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 1999.
- [33] LVOV, Y.; ARIGA, K.; ICHINOSE, I.; KUNITAKE, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, v.117, p.6117, 1995.
- [34] MAACK, J., AHUJA, R. C., MOBIUS, D., TACHIBANA, H., MATSUMOTO, M., *Thin Solid Films*, v. 242, p.122, 1994.
- [35] NATANSOHN, A., ROCHON, P., BARRET, C., HAY, A., *Chem. Mater.*, v.7, p.1612, 1995.
- [36] LEE, T. S., KIM, D. Y., JIANG, X. L., LI, L., KUMAR, J., TRIPATHY, S. K., *Macromol. Chem. Phys.*, v.198, p.2279, 1997.
- [37] ITOH, M., HARADA, K., MATSUDA, H., OHNISNI, S., PARFENOV, A., TAMAOKI, N., YATAGAI, T., *J. Phys. D, Appl. Phys.*, v.31, p.463, 1998.
- [38] SAIBI, R. L., NAKATANI, K., DELAIRE, J. A., DUMONT, M., SEKKAT, Z., *Chem. Mater.*, v.5, p.229, 1993.
- [39] HUGEL, T., HOLLAND, N. B., CATTANI, A., MORODER, L., SEITZ, M., GAUB, H. E., *Science*, v.296, p.1103, 2002.
- [40] NATANSOHN, A., ROCHON, P., GOSSELIN, J., XIE, S., *Macromolecules*, v.25, p.2268, 1992.
- [41] ZUCOLOTTI, V., MENDONÇA, C. R., DOS SANTOS JR., D. S., BALOGH, D. T., ZILIO, S. C., OLIVEIRA JR., O. N., CONSTANTINO, C. J. L., AROCA, R. F., *Polymer*, v.43, p.4645, 2002.
- [42] ZUCOLOTTI, V., STRACK, P. J., SANTOS, F. R., BALOGH, D. T., CONSTANTINO, C. J. L., MENDONÇA, C. R., OLIVEIRA JR., O. N., 453-454C, 110, 2004.
- [43] KIM, D. Y., TRIPATHY, S. K., LI, L., KUMAR, J., *Appl. Phys. Lett.*, v.66, p.1166, 1995.
- [44] ROCHON, P., BATALLA, E., NATANSOHN, A., *Appl. Phys. Lett.*, v.66, p.136, 1995.
- [45] KUMAR, J., LI, L., JIANG, X. L., KIM, D. Y., LEE, T. S., TRIPATHY, S., *Appl. Phys. Lett.*, v.72, p.2096, 1998.
- [46] RAMANUJAM, P. S., HOLME, N. C. R., HVILSTED, S., *Appl. Phys. Lett.*, v.68, p.1329, 1996.
- [47] YAMAMOTO, T., YONEYAMA, S., TSUTSUMI, O., KANAZAWA, A., SHIONO, T., IKEDA, T., *J. Appl. Phys.*, v.88, p.2215, 2000.

- [48] MENDONÇA, C. R., DHANABALAN, A., BALOGH, D. T., MISOGUTI, L., SANTOS JR., D. S., PEREIRA-DA SILVA, M. A., GIACOMETTI, J. A., ZILIO, S. C., OLIVEIRA JR., O. N., *Macromolecules*, v.32, p.1493, 1999.
- [49] ZUCOLOTTO, V., HE, J-A., CONSTANTINO, C., BARBOSA NETO, N. M., RODRIGUES JR., J. J., MENDONÇA, C. R., ZÍLIO, S. C., LI, L., AROCA, R. F., OLIVEIRA JR., O. N., KUMAR, J., *Polymer*, v.44, p.6129, 2003.
- [50] FREY, L., DARRACQ, B., CHAPUT, F., LAHLIL, K., JONATHAN, J. M., ROOSEN, G., BOILOT, J. P., LEVY, Y., *Opt Commun.*, v.173, p.11, 2000.
- [51] FERREIRA, M., RUBNER, M. F., *Macromolecules*, v.28, p.7107, 1995.
- [52] MATTOUSSI, H., RADZIŁOWSKI, L. H., DABBOUSI, B. O., THOMAS, E. L., BAWENDI, M. G., RUBNER, M. F., *J. Appl. Phys.*, v.83, p.7965, 1998.
- [53] MARLETTA, A., CASTRO, F. A., BORGES, C. A. M., OLIVEIRA JR., O. N., FARIA, R. M., GUIMARÃES, F. E. G., *Macromolecules*, v.35, p.9105, 2002.
- [54] OLIVATI, C. A., FERREIRA, M., CAZATI, T., BALOGH, D. T., GUIMARÃES, F. E. G., OLIVEIRA JR. O. N., FARIA, R. M. *Chem. Phys. Lett.*, v.381, p.404, 2003.
- [55] LVOV, Y., DECHER, G.; *Crystall. Reports*, v.39, p.628, 1994.
- [56] LVOV, Y., ARIGA, K.; ICHINOSE, I.; KUNITAKE, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, v.117, p.6117, 1995.
- [57] LVOV, Y., KATSUHIKO, A., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., *J. Am. Chem. Soc.*, v.117, p.6117, 1995.
- [58] MOTESHAREI, K., GHADIRI, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, v.119, p.11306, 1997.
- [59] FERREIRA, M., FIORITO, P. A., OLIVEIRA JR., O. N., TORRESI, S. I. C., *Biosensors and Bioelectronics*, v.19, p.1161, 2004.
- [60] OLIVEIRA JR., ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., MATTOSO, L. H. C., RIUL JR., A., *Supramolecular Engeneering of Conducting Materials*, 2005.
- [61] KLEINFELD, E.R., FERGUSON, G.F., *Chem. Mater.*, v.7, p.2327, 1995.

- [62] ARREGUI, F.J., COOPER, K.L., LIU, Y., MATIAS, I.R., CLAUS, R.O., *IEICE Trans. Electro.*, E83-C, 360, 2000.
- [63] ARREGUI, F.J., LIU, Y., MATIAS, I.R., CLAUS R.O., *Sens. Actuators B*, v.59, p.54, 1999.
- [64] LI, D., JIANG, Y., LI, Y., YANG, X., LU, L., WANG, X., *Mat. Sci Eng.*, v.11, p.117, 2000.
- [65] LI, D., JIANG, Y., ZHIMING, W., CHEN, X., Li, Y., *Sens. Actuators B*, v.66, p.125, 2000.
- [66] YANG, X., JOHNSON, S., SHI, J., HOLESINGER, T., SWANSON, B., *Sens. Actuators B*, v.45, p.87, 1997.
- [67] KRASTEVA, N., BESNARD, I., GUSE, B., BAUER, R.E., MULLEN, K., YASUDA, A., VOSSMEYER, T., *Nano Letters*, v.2, p.551, 2002.
- [68] VOSSMEYER, T., GUSE, B., BESNARD, I., BAUER, R.E., MÜLLEN, K., YASUDA, A., *Adv. Mater.*, v.14, p.238, 2002.
- [69] KRASTEVA, N., GUSE, B., BESNARD, I., YASUDA, A., VOSSMEYER, T., *Sens. Actuators B*, v.92, p.137, 2003.
- [70] JOSEPH, Y., BESNARD, I., ROSENBERGER, M., GUSE, B., NOTHOFFER, H-G., WESSELS, J.M., WILD, U., KNOP-GERICKE, A., SU, D., SCHLÖGL, R., YASUDA, A., VOSSMEYER, T., *J. Phys. Chem. B*, v.107, p.7406, 2003.
- [71] JOSEPH, Y., KRASTEVA, N., BESNARD, I., GUSE, B., ROSENBERGER, M., WILD, U., KNOP-GERICKE, A., SCHLÖGL, R., KRUSTEV, R., YASUDA, A., VOSSMEYER, T., *Faraday Discuss.*, v.125, p.77, 2004.
- [72] YU, A., LIANG, Z., CHO, J., CARUSO, F., *Nano Letters*, v.3, p.1203, 2003.
- [73] CHANGE-YEN, D.A., LVOV, Y., MCSHANE, M.J., GALE e BRUCE K., *Sens. Actuators B*, v.87, p.336, 2002.
- [74] GRANT, P.S., MCSHANE, M. J., *IEEE Sensors Journal*, v.3, p.139, 2003.
- [75] YAMADA, M., SHIRATORI, S.S., *Sens. Actuators B*, v.64, p.124, 2000.
- [76] CRESPILO, F. N., ZUCOLOTTI, V., SIQUEIRA Jr., J. R., CONSTANTINO, C. J. L., NART, F., OLIVEIRA Jr, O. N., *Environ. Sci. Technol.*, v.39, p.5385, 2005.

Capítulo 3 – Materiais Utilizados e Métodos Experimentais

3.1 – Materiais Utilizados

Os materiais utilizados como polieletrólitos na fabricação dos filmes automontados deste trabalho foram a quitosana (Q) e metaloftalocianinas tetrassulfonadas de níquel (NiTsPc), cobre (CuTsPc) e ferro (FeTsPc). Suas estruturas químicas são mostradas na figura 3.1. A quitosana comercial de camarão com 1200 Cps de viscosidade e grau de desacetilação de 85% foi adquirida pela Galena Química Ltda – Brasil e as metaloftalocianinas também foram adquiridas comercialmente pela Aldrich. A tabela 3.1 mostra as especificações de rótulo das metaloftalocianinas.

Tabela 3.1 – Especificações das metaloftalocianinas (MTsPc).

MTsPc	Especificações de rótulo
NiTsPc	<i>Nikel(II) phthalocyaninetetrasulfonic acid, tetrasodium salt / 274909-25G</i>
CuTsPc	<i>Copper(II) phthalocyanine-3, 4', 4'', 4'''-tetrasulfonic acid, tetrasodium salt / 245356-5G</i>
FeTsPc	<i>Iron(III) phthalocyanine-4, 4', 4'', 4'''-tetrasulfonic, monosodium salt, compound with oxygen, hydrate / 45,252-1</i>

Ambos materiais têm sido objeto de pesquisa para diversas aplicações, sendo uma em comum na fabricação de filmes automontados. A seguir, uma

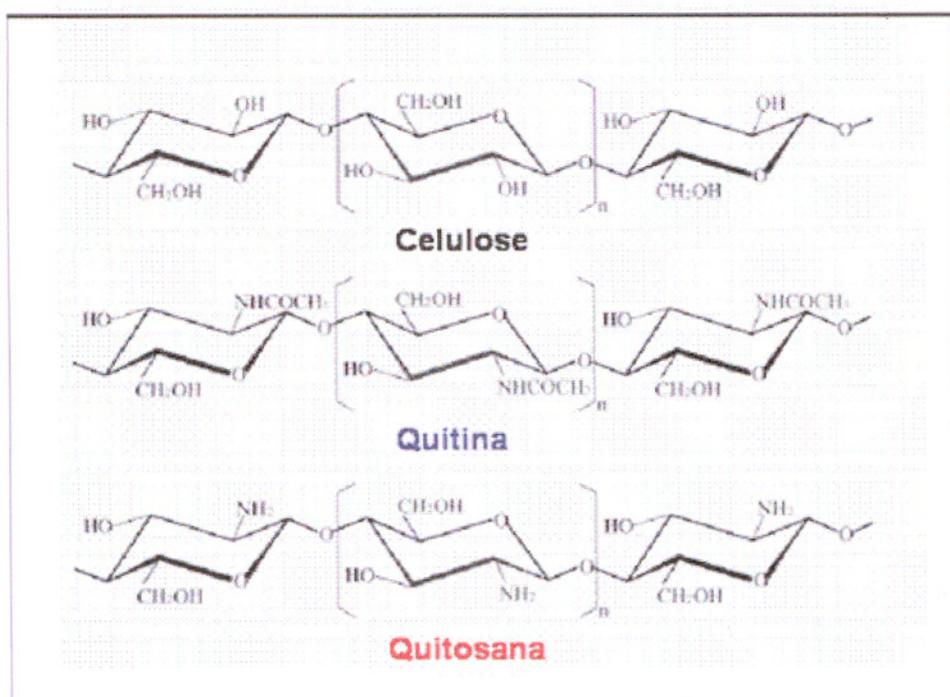


Figura 3.2 – Estrutura química da celulose, quitina e quitosana.

A quitosana, em meio ácido, é um polieletrólito natural e possui a estrutura linear de um polissacarídeo contendo grupos *N*-acetil-glicosamina. Tanto quitosana como quitina possuem a mesma estrutura química, constituída por uma série de copolímeros lineares de 2-acetamida-2-deoxi-D-glicopiranosose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose (D-glicosamina), respectivamente [1-3]. A diferença estrutural entre elas está na substituição do grupo acetoamida da quitina por grupos amina da quitosana, como mostrado na figura 3.2. Outras diferenças entre elas são determinadas pelo grau de acetilação e pela solubilidade [1,2]. O grau de acetilação representa a proporção de unidades *N*-acetil-D-glicosamina em relação ao número total de unidades. A quitosana é solúvel em solução de ácido diluído, enquanto a quitina é insolúvel. Quitosanas formam uma classe de polímeros parcialmente desacetilados, com grau de desacetilação acima de 30%. Na

desacetilação, partes das ligações N-acetil do polímero são rompidas com formação de unidades que contêm um grupo amínica livre. As aplicações e características das quitosanas dependem do grau de desacetilação e tamanho da cadeia. Podem ser obtidas por desacetilação homogênea, em solução de *N,N*-dimetilacetamida-LiCl e por desacetilação heterogênea em meio alcalino. O método mais comum para obtenção da quitosana é através da desacetilação da quitina em solução alcalina, onde o processo de desacetilação típico envolve o uso de solução aquosa de NaOH (5% a 50%), temperaturas moderadas (25° C a 115° C) e tempos variáveis (30min a 24h) [1]. Uma representação esquemática na obtenção e preparação da quitina e da quitosana é mostrada na figura 3.3.

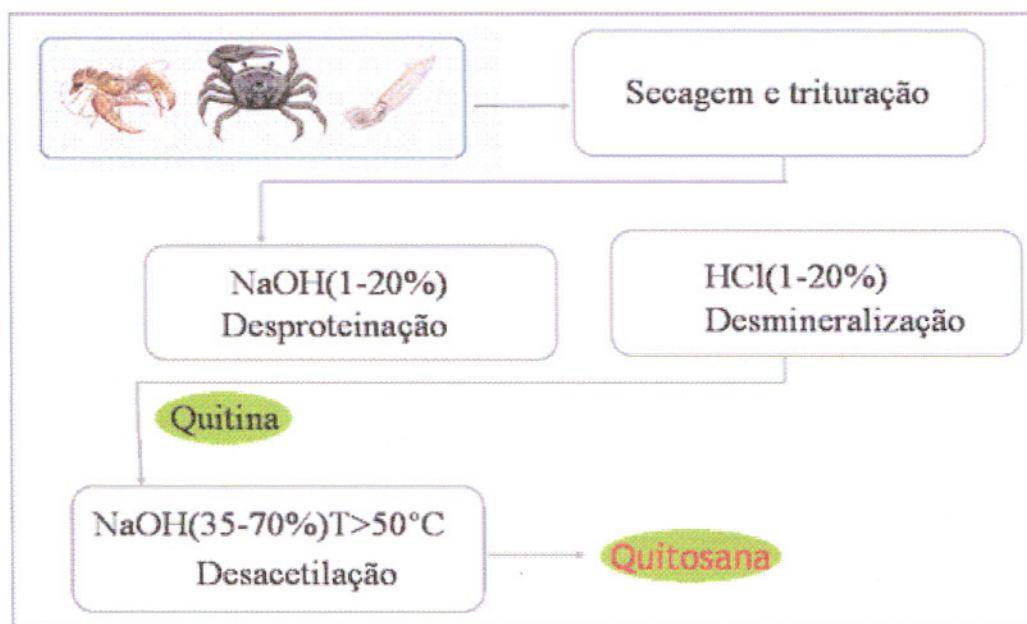


Figura 3.3 – Representação esquemática da obtenção e preparação da quitina e quitosana.

O grau de acetilação, a distribuição de cargas ao longo da cadeia e a massa molar da quitosana, são responsáveis por todas suas propriedades físico-químicas como solubilidade, viscosidade e comportamento

polieletrólítico [2]. Em solução aquosa ácida de quitosana, há uma alta densidade de grupos amino protonados, $\text{pH} \sim 3$, que abstraem íons hidrogênio do meio, fazendo com que possua carga iônica positiva, tornando-a um polícatión hábil para interagir com poliânions tais como proteínas, corantes e polímeros [2].

Devido a sua versatilidade de manuseio em diversas formas (filmes, membranas, gel, entre outras), a quitosana é utilizada em diversas aplicações [4], dentre as quais:

- Tratamento de água através da remoção de óleo e íons metálicos;
- Em cosméticos para pele e cabelo;
- Na indústria alimentícia como estabilizante de gordura, preservação e conservação;
- Em biomateriais para medicina e odontologia;
- Na saúde como agente absorvedor de gorduras, redutor de colesterol, regeneração tecidual (pele, ossos), sistema de liberação de drogas e como agente antimicrobiano.

A utilização de quitosana em filmes automontados tem aumentado nos últimos anos, para aplicações biológicas e sensores. O primeiro trabalho de filme automontado contendo quitosana foi feito por Lvov [5], em 1998, quando a utilizou com sulfato de cloridrina e o poliestireno sulfônico (PSS) como poliânions. Eles observaram um comportamento distinto em relação à adsorção de outras macromoléculas, devido à força iônica das soluções, o que proporcionou filmes com espessura controlável em função da quantidade de sal adicionada. Filmes automontados de quitosana e

poli(alilamina hidroclorada) (PAH) foram aplicados em membranas para estudo de transporte de gases e líquidos. O filme foi feito sobre membranas de poli(acriloamida) e polietileno tereftalato, e influenciou significativamente o transporte de gases e líquidos, o que dependia do número de bicamadas depositadas [6].

Em aplicações biológicas, devido a sua biocompatibilidade filmes automontados de quitosana foram utilizados no estudo da coagulação do sangue. Tais filmes continham quitosana e sulfato de dextrana, este conhecido por possuir atividade anticoagulante [7]. Thierry et al descreveram filmes de quitosana com poli(ácido hialúrico) depositados sobre *stents* de níquel colocados em porcos [8]. O principal resultado foi a possibilidade de entrega controlada de fármacos para combater a trombose, o que não é possível para a superfície metálica do *stent* sem o filme [8].

Aplicações em sensores de filmes automontados contendo quitosana têm sido uma das áreas de pesquisa do Grupo de Polímeros Bernhard Gross. Estes filmes foram usados em sensores de paladar e na detecção de organofosforados [9,10]. Neste último caso, a quitosana serviu de suporte apropriado para a imobilização de uma enzima, detectando concentrações de 10^{-9} mol L⁻¹ de um organofosforado. O filme continha as cinco primeiras bicamadas de poli(tiofeno-3 ácido acético) (PTA), um polímero fluorescente, e quitosana. Na última camada foi depositada a enzima organofosfato hidrolase (OPH). A eficiência do sensor foi analisada usando o paraoxon, um organofosforado, como analito. A interação do paraoxon com a enzima OPH causa a diminuição da fluorescência do filme, permitindo que este analito seja detectado com boa velocidade e sensibilidade [10].

A utilização da quitosana em sensores de paladar, conhecido como língua eletrônica, vem sendo estudada principalmente devido às conhecidas propriedades complexantes da quitosana com diversos analitos [11]. Estes sensores são baseados na resposta de espectroscopia de impedância em filmes finos e são capazes de diferenciar líquidos compostos por misturas complexas. Eletrodos interdigitados de ouro contendo filme automontado de quitosana com PSS foram utilizados como unidades sensitivas na língua eletrônica. Um arranjo com 2 unidades, compostos por um filme automontado de quitosana e um sensor com eletrodos de ouro, foi capaz de diferenciar soluções constituídas pelos paladares básicos (salgado, doce, amargo e azedo) em limites bem inferiores aos que a língua humana conseguiria detectar. Outras medidas mostraram que este sensor também é capaz de diferenciar vinhos de acordo com a vinícola, safra e marca. Outra característica é que a resposta dos sensores é reversível após lavagem em água [9].

Outra área de pesquisa envolvendo filmes automontados de quitosana inclui o azopolímero PS119 para gerar birrefringência fotoinduzida e formação de grades de relevo de superfície [12].

3.1.2 – Metalofalocianinas

A metalofalocianina é um composto de coordenação, geralmente semicondutor, com alta estabilidade térmica e atividade redox bem definida [13]. É utilizada em aplicações eletroquímicas, sensores de gás, eletrodos para catálise, memória óptica, células fotovoltaicas e de combustível, dispositivos eletrocromáticos, diodos emissores de luz (LEDs) e como agentes

fotodinâmicos para terapia do câncer [13-15]. Foi descoberta por acidente em 1907 por Braun e Tchemiac ao examinar as propriedades da cianobenzamida proveniente da reação de ftalimida e anidrido acético. Após aquecimento, resfriamento, dissolução em álcool e filtração, foi encontrada certa quantidade de uma substância azul, a *o*-cianobenzamida, esta substância certamente era a ftalocianina [16]. A palavra ftalocianina é derivada do grego *naphtha* (*rock oil*) e cianina (azul escuro). O termo ftalocianina foi usado pela primeira vez pelo Professor Linstead do *Imperial College of Science and Technology*, Londres, em 1933, para descrever uma classe de compostos orgânicos. A estrutura da ftalocianina foi determinada somente vinte e cinco anos depois, através das pesquisas do Professor Linstead e análises de difração de raios X por Robertson [16].

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 metaloftalocianina ou ftalocianina metálica [17,18]. De um a dezesseis átomos de hidrogênio periférico dos quatro anéis benzênicos da molécula de ftalocianina têm sido substituídos por átomos halogênios e por grupos orgânicos e inorgânicos, formando as ftalocianinas substituídas [16-19].

A fabricação de filmes finos de ftalocianinas traz a vantagem de proporcionar filmes sólidos, em que a espessura e arquitetura molecular podem ser controladas para aplicações específicas [20]. Devido à solubilidade limitada da maioria das ftalocianinas metálicas, pesquisadores têm empregado técnicas de deposição a vapor para fabricação de filmes. No

entanto, pesquisas estão sendo feitas na preparação de filmes ultrafinos de ftalocianinas substituídas utilizando a técnica LB e automontagem. Filmes de ftalocianinas fabricados pela técnica LB já são conhecidos desde algumas décadas [21-23]. Recentemente a técnica de automontagem também vindo sendo utilizada, o que se tornou possível com a incorporação de grupos sulfonados nas metaloftalocianinas.

O primeiro trabalho com metaloftalocianinas em filmes automontados foi de Lütt et al [24], usando metaloftalocianina tetrassulfonada de níquel (NiTsPc) e cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDDA). Nesse trabalho, o crescimento das multicamadas foi monitorado por espectroscopia UV-vis, em que apareceram diferenças significativas na espessura entre filmes depositados sobre silício e vidro [24]. A espessura do filme sobre silício foi 2 nm por bicamada, para as primeiras bicamadas, diminuindo para 0,8 nm após terem sido depositadas 40 bicamadas. Já a espessura dos filmes depositados sobre vidro foi 1 nm por bicamada, mantendo-se constante com o número de bicamadas. Esta diferença implica que a NiTsPc foi adsorvida de forma que ficasse ortogonal ao plano do substrato de silício durante as primeiras bicamadas [24]. Em trabalho subsequente, Li et al [25] apresentaram estudo detalhado sobre as propriedades ópticas de filmes automontados de PDDA/NiTsPc. Análises de raios X indicaram espessura de 1,1 nm por bicamada, com rugosidade de superfície de 0,2-0,7 nm (rms). Tais valores de espessura foram usados em medidas de elipsometria, para obter um índice de refração de 1,6 a 1,8 para os filmes.

Li et al [26] também avaliaram o uso desses filmes em dispositivos retificadores, com a intenção de reduzir a barreira Schottky na interface

metal/semicondutor. Através de caracterização I-V, foi verificado que dispositivos contendo camadas com atividade orgânica não mostram comportamento de Schottky, mas sim uma relação de potência com dependência da corrente sobre a voltagem. Esta pesquisa abriu a possibilidade de explorar filmes automontados de metalofalocianinas em dispositivos eletroluminescentes.

Li et al [27,28] estudaram as propriedades eletrônicas de superfícies condutoras modificadas com filmes automontados de diferentes polieletrólitos com NiTsPc. Analisaram as mudanças na função trabalho de um substrato de vidro modificado com ITO quando a NiTsPc era depositada juntamente com PDDA [27] ou viologênio oligomérico [28]. Os filmes foram caracterizados por FTIR e difração de raios X. A função trabalho foi obtida usando o método de Kelvin. Medidas por FTIR mostraram uma orientação preferencial para ambos PDDA e NiTsPc em filmes cast em comparação com materiais de bulk. Esta mesma orientação foi encontrada nos filmes automontados, onde a NiTsPc aparece orientada com o anel macrociclo paralelo a superfície do substrato. Os espectros de FTIR também confirmaram a presença de interações específicas entre os grupos SO_3^- e Me_2N^+ em 1227 e 1200 cm^{-1} , que atuaram como forças de ligação entre PDDA e NiTsPc. As medidas de Kelvin mostraram que a função trabalho da superfície podia ser alterada de 500 para 100mV , dependendo se a camada mais externa fosse PDDA ou NiTsPc para qualquer número de bicamadas depositadas.

O controle das propriedades na superfície através de engenharia molecular também foi demonstrado em [28], com sistemas contendo NiTsPc,

semicondutor do tipo p, alternada com viologênios que são aceitadores de elétrons. O objetivo era controlar a função trabalho e as características fotovoltaicas dos filmes automontados desses 2 componentes, o que de fato foi obtido com a função de trabalho variando de 450 para 100 mV, dependendo se a última camada depositada era viologênio ou NiTsPc, respectivamente. Esses resultados são consistentes com aqueles mencionados da referência [27]. Além disso, quando uma camada de viologênio era depositada sobre ITO, a resposta fotovoltaica diminuía de 200 mV para 105 mV em 350 nm. Ao adicionar uma camada de NiTsPc no filme, aproximadamente 30 mV da resposta fotovoltaica era recuperada. Entretanto, este efeito se repetia com a deposição de uma bicamada adicional de viologênio e NiTsPc, fazendo com que o efeito fotovoltaico diminuísse a cada adição de bicamada.

O método de Kelvin e a espectroscopia de fotovoltagem de superfície também foram empregados em outro trabalho de Li et al [29] para estudo de efeitos fotovoltaicos e eletrônicos de filmes automontados de PDDA e NiTsPc depositados sobre ITO e TiO₂. Como esperado, a diferença da função trabalho dos filmes foi aproximadamente 300 mV, dependendo se a última camada era de PDDA ou NiTsPc. As medidas de espectroscopia de fotovoltagem de superfície [29] mostraram que o efeito da camada final não é significativo para filmes PDDA/NiTsPc depositados sobre ITO. No entanto, há um efeito maior para um filme PDDA/NiTsPc sobre TiO₂, especialmente para excitação com energias acima daquela do gap.

As propriedades eletroquímicas de filmes automontados de metaloftalocianinas tetrassulfonadas de cobalto (CoTsPc) e ferro (FeTsPc)

foram investigadas por Lvov et al [30] e Zucolotto et al [31,32], respectivamente. Nestes trabalhos, filmes automontados foram usados como eletrodos modificados para análises eletroquímicas. Lvov [30] investigou o fenômeno de transporte de íons dentro dos filmes, mostrando que o processo redox é controlado por difusão para filmes de até 5 bicamadas. Nos dois sistemas acima [30-32], era esperado que as interações dos polieletrólitos catiônicos ocorressem com os grupos sulfônicos, SO_3^- , das metaloftalocianinas tetrassulfonadas. Porém, interações específicas não usuais entre filmes automontados de PAH/FeTsPc foram observadas entre o centro metálico da ftalocianina e grupos NH_2 desprotonados do polycation PAH [31].

Mencione-se que, no momento, metaloftalocianinas tetrassulfonadas vêm sendo empregadas no Grupo de Polímeros para formar filmes com vários polycations condutores, como PAH, POMA e PANI, e não condutores, como PAMAM, gomas e especificamente neste trabalho com quitosana. Em todos os casos há interesse em obter eletrodos modificados para sensores eletroquímicos de substâncias contendo material biológico, como o neurotransmissor dopamina e ácido ascórbico [33].

3.2 – Procedimentos Experimentais

3.2.1 – Fabricação dos filmes automontados de quitosana e metaloftalocianina

Foram fabricados filmes automontados de quitosana (Q) e metaloftalocianinas tetrassulfonadas de níquel (NiTsPc), cobre (CuTsPc) e ferro (FeTsPc). As concentrações das soluções para fabricação dos filmes,

seus respectivos pH e tempo de deposição são mostrados na tabela 3.2, onde MTsPc representa os três tipos de metalofalocianinas.

Tabela 3.2 – Descrição das soluções para preparação dos filmes automontados de quitosana/metalofalocianina.

Solução	Concentração	pH	Tempo de deposição
Quitosana	1,0 g/L	4,0 e 7,0	5 min
MTsPc	0,5 g/L	4,0 e 7,0	5 min
Sol. Lavagem	Mili-Q	4,0 e 7,0	10 s

Os filmes automontados foram todos preparados sob as mesmas condições, depositados sobre substratos de vidro, silício, vidro metalizado com ouro e ITO. A escolha do substrato dependia da técnica de caracterização a ser usada para o filme automontado. Os substratos de vidro foram limpos e hidrofílicos seguindo-se o método RCA [34] de banho básico/ácido. Para os substratos de ITO utilizou-se somente o banho básico do método RCA [34]. Os substratos de silício foram limpos fervendo-os em álcool isopropílico e os substratos de vidro metalizados com ouro foram obtidos por sputtering em uma máquina evaporadora.

Os filmes automontados foram preparados manualmente, com a imersão dos substratos por 5 min em béqueres contendo as soluções de quitosana e das metalofalocianinas, respectivamente, com posterior secagem em fluxo de nitrogênio. A figura 3.4 mostra uma representação esquemática de como foram preparados os filmes automontados para os sistemas quitosana/metalofalocianinas. O número de bicamadas depositadas para formação do filme variou de acordo com as técnicas de caracterização que serão expostas adiante.

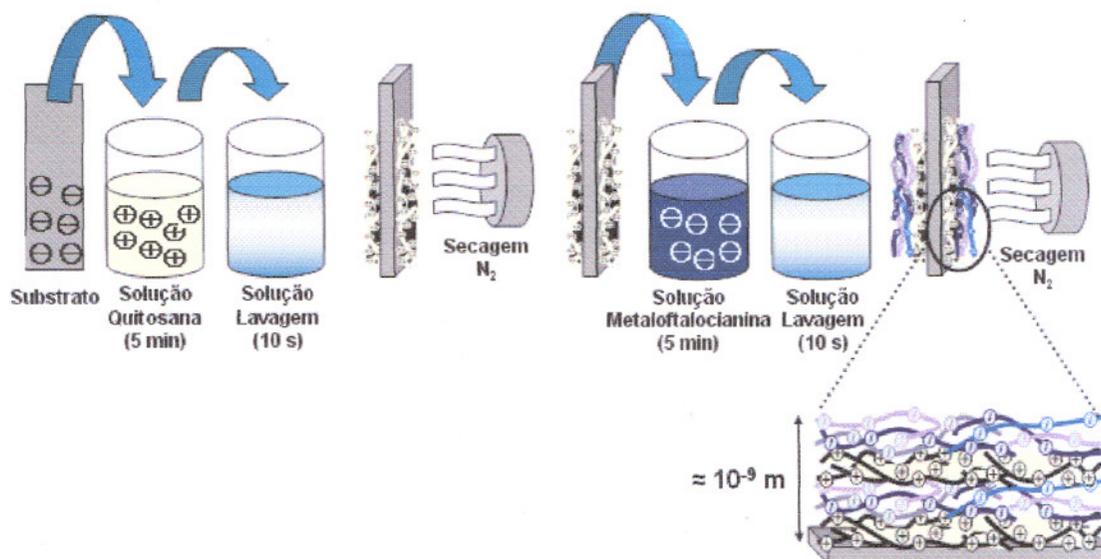


Figura 3.4 – Representação esquemática do procedimento experimental de formação de filmes automontados de quitosana/metaloftalocianina.

3.2.1 – Caracterização dos filmes automontados de quitosana e metaloftalocianina

Foram usadas as seguintes técnicas de caracterização:

- **Espectroscopia UV-vis**

O crescimento dos filmes automontados, produzidos em pH 4, foi monitorado a cada duas bicamadas depositadas por espectroscopia UV-vis utilizando um espectrofotômetro Hitachi U-2001. Foram medidas as absorvâncias dos filmes até a 20ª bicamada para os filmes de QNiTsPc e QCuTsPc até a 10ª bicamada para o filme de QFeTsPc.

- **Espectroscopia de Infravermelho**

Análises por espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas no modo de transmissão para filmes automontados, produzidos em pH 4 e 7, em substrato de silício e pelo modo reflexão para filmes em

substrato de vidro metalizado com ouro, ambos contendo 25 bicamadas. Para os dois modos preparou-se pastilhas de KBr das metalofalocianinas para servir de referência, além de um filme cast de quitosana, em pH 4, medido pelo modo de reflexão. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Nicolet 470 Nexus usando gás nitrogênio sobre a amostra.

- **Micro-Espectroscopia Raman**

Medidas de espectroscopia Raman foram obtidas com espectrógrafo micro-Raman Renishaw com laser de dois comprimentos de onda: 785 e 514,5 nm. Este equipamento possui um microscópio Leica e um estágio XYZ automático que permite coletar espectros ponto por ponto com resolução espacial de ca. $1 \mu\text{m}^2$ e resolução espectral de ca. 3 cm^{-1} . Os filmes utilizados nas medidas de micro-Raman foram os mesmos das medidas de FTIR no modo de reflexão.

- **Perfilometria**

Medidas de espessura dos filmes foram realizadas por perfilometria com um perfilômetro Talystep Taylor-Hobson. As medidas foram obtidas fazendo-se um sulco no filme até atingir a superfície do substrato. Durante a medida uma sonda percorre a superfície medindo o desnível entre o sulco e a vizinhança do filme, determinando assim sua espessura.

- **Voltametria Cíclica**

Medidas eletroquímicas foram obtidas por voltametria cíclica usando um potenciostato EG&G PAR M280 a temperatura ambiente (20–25°C) em

filmes automontados, produzidos em pH 4, sobre ITO como eletrodo modificado de trabalho, contendo 5, 10, 15 e 20 bicamadas em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 50, 75 e 100 mV/s). Foi utilizado um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl em 10 mL de solução eletrolítica de HCl $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

3.3 – Referências

- [1] MARCOS, C. A., “Preparação de Matrizes Porosas Quitosana/Clorexidina para utilização como Biomaterial”. Dissertação de Mestrado. USP-SC/IQSC, Cap. 1, p.4-10, 2004
- [2] OLIVEIRA, R. A., “Avaliação do efeito antimicrobiano in vitro de Quitosana e da associação Quitosana/Clorexidina sobre saliva e *Streptococcus mutans*”. Dissertação de Mestrado. USP-SC/IQSC, Cap. 1, p.22-29, 2004
- [3] dos SANTOS Jr., D. S., “Filmes Automontados e Langmuir Blodgett de Compostos Azoaromáticos”. Tese de Doutorado. USP-SC/IFSC, Cap. 4, p.80-91, 2005
- [4] KUMAR, M.N.V.R., *Reactive & Functional Polymers*, v.46, p.1-27, 2000
- [5] LVOV, Y., ONDA, M., ARIGA, K., AND KUNITAKE, T., *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, v.9, p.345, 1998.
- [6] KRASEMANN, L. AND TIEKE, B., *Materials Science & Engineering C- Biomimetic and Supramolecular Systems*, v.8-9, p.513, 1999.
- [7] SERIZAWA, T., YAMAGUCHI, M., MATSUYAMA, T., AND AKASHI, M., *Biomacromolecules*, v.1, p.306, 2000.
- [8] THIERRY, B., WINNIK, F.M., MERHI, Y., SILVER, J., AND TABRIZIAN, M., *Biomacromolecules*, v.4, p.1564, 2003.
- [9] dos SANTOS Jr., D.S., RIUL Jr., A., MALMEGRIM, R.R., FONSECA, F.J., OLIVEIRA Jr., O.N., AND MATTOSO, L.H.C., *Macromolecular Bioscience*, v.3, p.591, 2003.
- [10] CONSTANTINE, C.A., MELLO, S.V., DUPONT, A., CAO, X.H., DOS SANTOS, D.S., OLIVEIRA, O.N., STRIXINO, F.T., PEREIRA, E.C., CHENG, T.C., DEFRANK, J.J., AND LEBLANC, R.M., *Journal of the American Chemical Society*, v.125, p.1805, 2003.

- [11] KRAJEWSKA, B., *Enzyme And Microbial Technology*, v.35, p.126, 2004.
- [12] CAMILO, C.S., DOS SANTOS Jr., D.S., RODRIGUES, J.J., VEGA, M.L., CAMPANA, S.P., OLIVEIRA Jr., O.N., AND MENDONCA, C.R., *Biomacromolecules*, v.4, p.1583, 2003.
- [13] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., *Phthalocyanines – Properties and Applications*, v.1, John Wiley & Sons, Inc, 1989.
- [14] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., *Phthalocyanines – Properties and Applications*, v.2, John Wiley & Sons, Inc, 1989.
- [15] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., *Phthalocyanines – Properties and Applications*, v.3, John Wiley & Sons, Inc, 1989.
- [16] LIU, Y., ZHU, D., *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Solid Thin Films and Layers*, v.4, p.405, Cap.8, 2001.
- [17] HANACK, M., SUBRAMANIAN, L. R., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Charge Transfer Salts,, Fullerenes and Photoconductors*, v.1, p.687, Cap.13, 1997.
- [18] KASUGA, K., TSUTSUI, M., *Some New Developments in the Chemistry of Metallophthalocyanines, Coordination Chemistry Reviews*, v.32, p.67, 1980.
- [19] GUILLAUD, G., SIMON, J., GERMAIN, J. P., *Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors, Coordination Chemistry Reviews*, v.178-180, p.1433, 1998.
- [20] FERREIRA, M., ZUCOLOTTI, V., FERREIRA, M., OLIVEIRA JR., O. N., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, v.10, p.1-25, 2004.
- [21] AROCA, R., BOLOURCHI, H., BATTISTI, D., NAJAFI, K., *Langmuir*, v.9, p.3138, 1993.
- [22] GAFFO, L., CONSTANTINO C. J. L., MOREIRA, W. C., AROCA, R. F., OLIVEIRA JR., O. N., *Langmuir*, v.18, p.3561, 2002.
- [23] TSUCHIDA, M., TSUJITA, W., MAJIMA, Y., IWAMOTO, M., *Coll. Surfaces A*, v.198, p.729, 2002.
- [24] LÜTT, M., FITZSIMMONS, M. R., LI, D. Q., *J. Phys. Chem. B*, v.102, p.400, 1998.
- [25] LI, D. Q., LÜTT, M., FITZSIMMONS, M. R., SYNOWICKI, R., HAWLEY, M. E., BROWN, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, v.120, p.8797, 1998.

- [26] LI, D. Q., BISHOP, A., GIM, Y., SHI, X. B., FITZSIMMONS, M. R., JIA, Q. X., *Appl. Phys. Lett.*, v.73, p.2645, 1998.
- [27] LI, L. S., WANG, R., FITZSIMMONS, M., LI, D. Q., *J. Phys. Chem. B*, v.104, p.11195, 2000.
- [28] LI, L. S., LI, A. D. Q., *J. Phys. Chem. B*, v.105, p.10022, 2001
- [29] LI, L. S., JIA, Q. X., LI, A. D. Q., *Chem. Mater.*, v.14, p.1159, 2002.
- [30] LVOV, Y. M., KAMAU, G. N., ZHOU, D.-L, RUSLING, J. F., *J. Coll. Int. Sci.*, v.212, p.570, 1995.
- [31] ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., CORDEIRO, M. R., CONSTANTINO, C. J. L., BALOGH, D. T., ZANATTA, A. R., MOREIRA, W. C., OLIVEIRA JR., O. N., *J. Phys. Chem. B*, v.107, p.3733, 2003.
- [32] ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., CORDEIRO, M. R., CONSTANTINO, C. J. L., MOREIRA, W. C., OLIVEIRA JR., O. N., *Synthetic Metals*, v.137, p.909, 2003.
- [33] ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., CORDEIRO, M.R., CONSTANTINO, C.J.L., MOREIRA, W.C., OLIVEIRA Jr., O.N., *Sensors and Actuators B*, v.113, p.809, 2006.
- [34] KERN, W., *Semiconductor Internationali*, 94, Ap. 1984.

Capítulo 4 – Análises Espectroscópicas

4.1 – Cinética de Crescimento do Filme Automontado

Um dos aspectos mais importantes para a fabricação de filmes automontados refere-se ao tempo envolvido no processo de adsorção das moléculas em solução sobre o substrato. Descobrir o tempo necessário para uma completa adsorção de um material ao substrato é importante, pois otimiza o processo de fabricação dos filmes e evita desperdício de material. Para isso, realiza-se um estudo de cinética de adsorção de uma camada de material ao substrato. Esse estudo foi realizado para dois filmes automontados de QNiTsPc, monitorando-se o crescimento da quarta camada de NiTsPc por espectroscopia na região do UV-vis, tomando-se como base a banda de absorção mais intensa desta ftalocianina. A deposição foi feita para vários intervalos de tempos de imersão, seguidos por uma etapa de lavagem e outra de secagem em fluxo de nitrogênio.

Estudos sobre cinética de adsorção já foram realizados no Grupo de Polímeros Bernhard Gross para camadas de filmes contendo POMA [1] e Maco-co-DR13 [2]. O modelo proposto para o processo de adsorção usados nestes dois casos é expresso na equação 4.1:

$$A = k_1 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right] + k_2 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)^n \right] \quad \text{eq. 4.1}$$

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 primeira ordem para tempos característicos por volta de 10 s, enquanto a segunda exponencial por apresentar o parâmetro t^n é conhecida como equação de Johnson-Mehl-Avrami [1]. O tempo característico deste segundo processo é da ordem de 100 a 300 s.

A interpretação no nível molecular do processo de adsorção não é trivial, porém, 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 para o segundo processo, considerado lento, corresponde à etapa de rearranjo estrutural das moléculas adsorvidas ao substrato, buscando minimizar as energias de ligação [2]. A figura 4.1 mostra a curva de crescimento da absorvância máxima em função do tempo de imersão do substrato para a 4ª camada de NiTsPc. Os valores apresentados representam a média aritmética dos valores para os dois filmes utilizados.

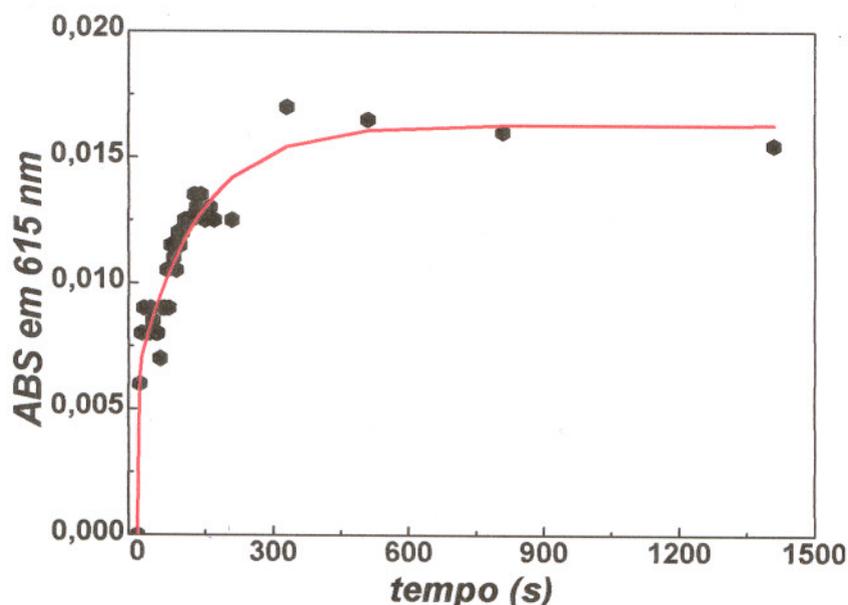


Figura 4.1 – Curva de crescimento da ABS máxima média em função do tempo de imersão do substrato na solução de NiTsPc em pH 4.

O processo de adsorção tende à saturação após aproximadamente 210 s de imersão. Os parâmetros da equação 4.1 que melhor descreve o ajuste da curva estão apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros da equação 4.1 obtidos do ajuste da curva da figura 4.1.

k_1	τ_1	k_2	τ_2	n
0,006	2,1	0,01	109,0	0,8

Os valores dos parâmetros k e τ estão próximos aos obtidos para a deposição de POMA [1] e Maco-co-DR13 [2], no entanto, o valor de n aproxima-se do valor obtido para o Maco-co-DR13 ($n = 1$). Isso sugere que o mecanismo de adsorção é praticamente o mesmo para as duas etapas, ou seja, trata-se de um processo rápido onde há disponibilidade de muitos sítios de ancoramento no substrato, ocorrendo assim a adsorção de muitas moléculas [2].

Baseados na curva de crescimento da figura 4.1, o tempo de imersão do substrato na solução de NiTsPc para fabricação dos filmes automontados foi de 300 s (5 min). Esse tempo de imersão também foi utilizado nas soluções de FeTsPc e CuTsPc.

4.2 – Espectros das soluções e dos filmes automontados

A figura 4.2 mostra os espectros de UV-vis das soluções aquosas de metalofteralocianinas tetrassulfonadas de cobre (CuTsPc), ferro (FeTsPc), níquel (NiTsPc) e quitosana (Q). As três metalofteralocianinas apresentam duas bandas distintas de absorção em seus espectros. A primeira está entre 300 e 400 nm, referente à banda B, e a segunda entre 600 e 700 nm é referente à banda Q [3]. A banda Q foi a região do espectro monitorada para observação do crescimento dos filmes automontados, pois a quitosana não apresenta absorção nesta região.

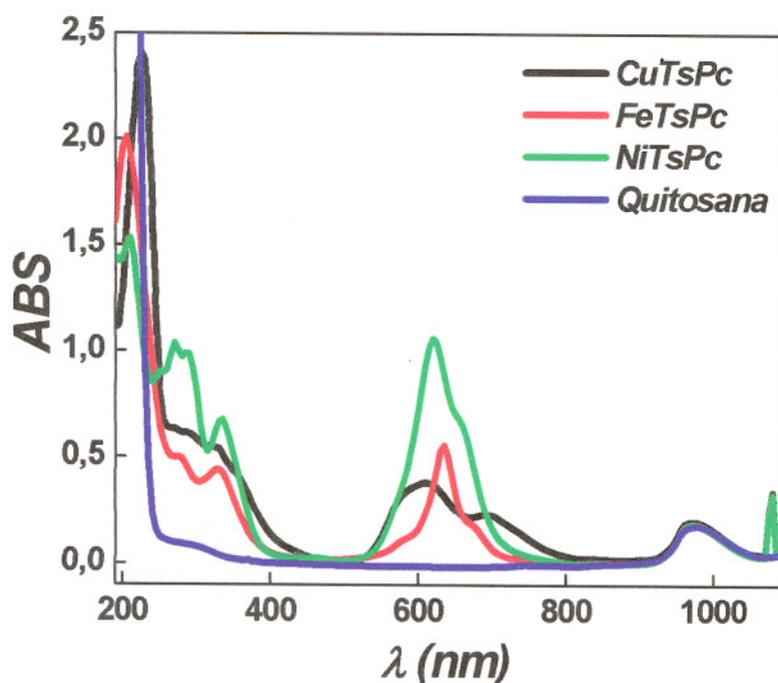


Figura 4.2 – Espectros de absorção de UV-vis das soluções, em pH 4, das metalofteralocianinas e quitosana.

Para as soluções das metalofteralocianinas, as absorvâncias mais intensas da banda Q são devidas à predominância das espécies diméricas sobre as espécies monoméricas. A solução de NiTsPc apresenta intensa absorvância em 620 nm devido a espécies diméricas e um pequeno ombro em 655 nm referente às espécies monoméricas [3]. A intensa absorvância da solução de FeTsPc está em 635 nm, característico de espécies diméricas e um pequeno ombro em 675 nm referente às espécies monoméricas [3]. Já a solução de CuTsPc mostra duas bandas intensas em 610 nm e 690 nm devido às espécies diméricas e monoméricas, respectivamente [3].

A figura 4.3 mostra o crescimento da absorvância dos filmes automontados de (a) QNiTsPc, (b) QCuTsPc e (c) QFeTsPc de acordo com a quantidade de bicamadas depositadas. Os perfis dos espectros dos filmes automontados são semelhantes às de suas respectivas soluções de metalofteralocianinas. No entanto, nota-se nos filmes um deslocamento de suas bandas de absorção em relação aos espectros de suas respectivas soluções. No filme de QNiTsPc a banda referente às espécies diméricas foi deslocada de 620 nm para 615 nm, enquanto que a das espécies monoméricas foi deslocada de 655 nm para 670 nm. No filme de QFeTsPc a banda de absorção referente às espécies diméricas foi deslocada de 635 nm para 645 nm, enquanto que no filme de QCuTsPc as bandas de absorção referentes às espécies diméricas e monoméricas foram deslocadas respectivamente de 610 e 690 nm para 617 e 692 nm. Esses deslocamentos são um indicativo de possíveis interações moleculares entre a quitosana e as metalofteralocianinas ou mais provavelmente podem estar relacionados ao empilhamento (configuração π -stacking) adotado pelas moléculas das

metaloftalocianinas em conformação face a face nos filmes automontados [4]. Note que em quase todos os casos, houve deslocamento para o vermelho, característico de formação de agregados do tipo J [2].

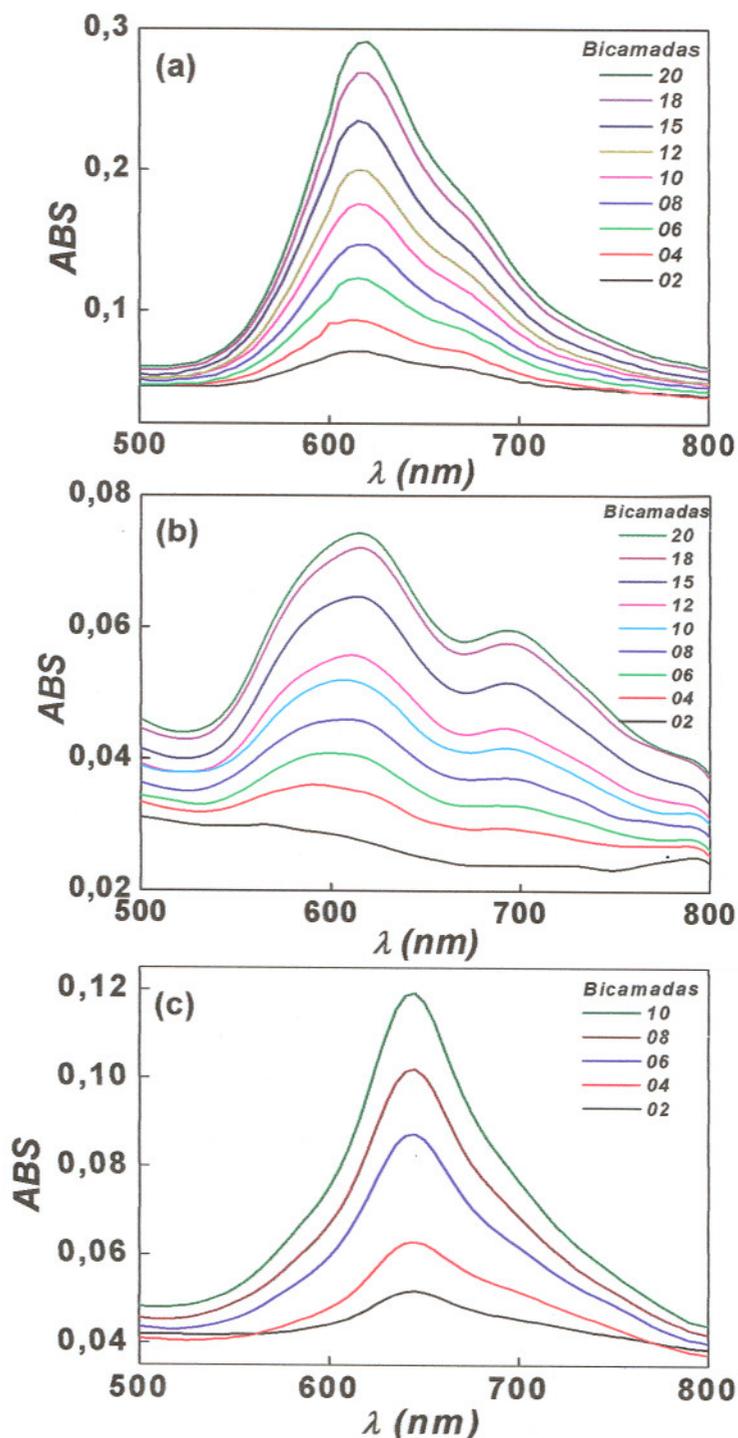


Figura 4.3 – Espectros de absorção na região do UV-vis para filmes automontados de (a) QNiTsPc, (b) QCuTsPc e (c) QFeTsPc, em pH 4, com diferentes números de bicamadas.

A figura 4.4 mostra que a absorbância das bandas mais intensas dos filmes automontados aumenta com o número de bicamadas de forma linear. Os crescimentos seqüenciais desses três filmes indicam que a quantidade de metaloftalocianina adsorvida no filme é a mesma a cada bicamada depositada [4,5].

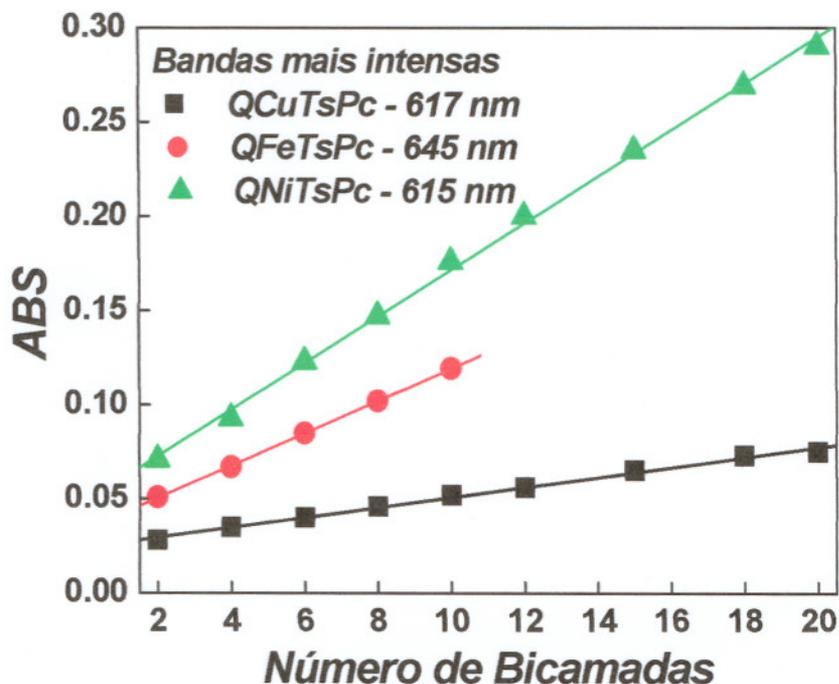


Figura 4.4 – Absorção no pico das bandas mais intensas dos filmes automontados de (a) QNiTsPc, (b) QCuTsPc e (c) QFeTsPc versus número de bicamadas.

As espessuras médias por bicamada desses filmes, obtidas por perfilometria, são apresentadas na tabela 4.2. Para os filmes de QNiTsPc e QFeTsPc, são iguais aos encontrados por Zucolotto et al [4] em filmes automontados de PAH/FeTsPc e próximos aos encontrados por Lütt et al [6] em filmes automontados de PDAC/NiTsPc, que foi de 10 Å por bicamada. A espessura para o filme de QCuTsPc foi ligeiramente maior, mas compatível com os outros filmes.

Tabela 4.2 – Espessura média por bicamada dos filmes automontados.

Filme automontado	Espessura média por bicamada (Å)
<i>QNiTsPc</i>	11
<i>QCuTsPc</i>	13
<i>QFeTsPc</i>	11

4.3 – Espectroscopia de Infravermelho

As caracterizações espectroscópicas vibracionais dos filmes automontados de quitosana/metaloftalocianinas foram realizadas por FTIR nos modos de transmissão e reflexão, cujo objetivo era encontrar interações específicas entre a quitosana e as metaloftalocianinas. Como descrito no capítulo 3 (seção 3.2.1), os filmes automontados continham 25 bicamadas depositados em substratos de silício e vidro metalizado com ouro para medidas nos modos de transmissão e reflexão, respectivamente. A figura 4.5 mostra em seqüência os seguintes espectros de FTIR para o sistema de FeTsPc:

1. Filme *cast* de quitosana medido no modo reflexão;
2. Pastilha de KBr de FeTsPc medido no modo transmissão;
3. Filme automontado de QFeTsPc, construído a partir de solução com pH 4, medido no modo transmissão;
4. Filme automontado de QFeTsPc, construído a partir de solução com pH 4, medido no modo reflexão;
5. Filme automontado de QFeTsPc, construído com solução em pH 7, medido no modo reflexão.

Os espectros para os filmes automontados apresentaram deslocamento da banda em 1033 cm^{-1} do espectro da pastilha de KBr de FeTsPc para 1023 ,

1027 e 1025 cm^{-1} , respectivamente. Essa banda em 1033 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos grupos sulfônicos (SO_3^-) das metalofteralocianinas tetrassulfonadas [4,5]. Tal deslocamento se deve a interações iônicas entre os grupos sulfônicos (SO_3^-) da FeTsPc com grupos protonados amina da quitosana (NH_3^+) que atuam como força de ligação entre a quitosana e a FeTsPc. Como esperado, a energia diminui porque os grupos sulfônicos têm liberdade restringida pelas interações eletrostáticas. Esse resultado é semelhante aos obtidos por Zucolotto et al. em medidas de FTIR para filmes automontados de PANI/CuTsPc [5] e PAH/FeTsPc [4]. A interação pode estar associada com a arquitetura nanoestruturada do filme automontado devido ao contato íntimo entre os componentes do filme.

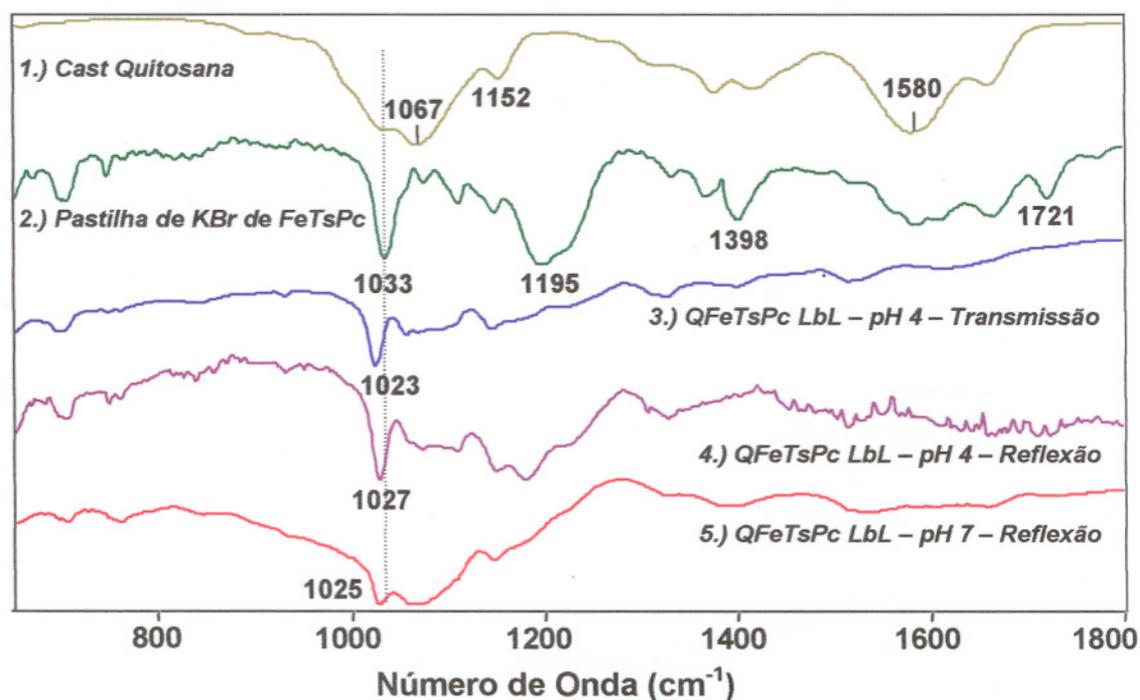


Figura 4.5 – Espectros de FTIR para quitosana pura, pastilha de KBr de FeTsPc e de filmes automontados de QFeTsPc em pH 4 e 7 com 25 bicamadas medidos nos modos de transmissão e reflexão.

A intenção ao preparar os filmes automontados com diferentes pHs (4 e 7) era a de verificar diferenças entre as interações da quitosana com a FeTsPc. Uma diferença significativa está na banda em 1195 cm^{-1} do espectro da FeTsPc pura que também é atribuída ao estiramento dos grupos SO_3^- desta metaloftalocianina. Nota-se que 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. Outras bandas referentes a esse mesmo estiramento aparecem na região entre 1050 e 1070 cm^{-1} dos espectros, mas estes estiramentos para os filmes automontados são menos intensos e possuem pouco ou nenhum deslocamento em relação com o espectro da FeTsPc pura.

Outra possível interação seria entre o átomo metálico com grupos NH_2 não protonados da quitosana presentes em maior quantidade para pH 7. Esse tipo de interação também foi relatado por Zucolotto et al [4] ao mostrar que ocorre a coordenação de grupos NH_2 não protonados da PAH em pH 8 com o centro metálico da FeTsPc. No entanto esse tipo de interação não foi observado para o filme de QFeTsPc. A atribuição das demais bandas dos espectros da FeTsPc é apresentada na tabela 4.3.

Os espectros dos filmes automontados não apresentaram nenhuma orientação preferencial sobre substrato, o que é evidenciado pela similaridade entre os resultados de reflexão e transmissão das bandas em

700 e 750 cm^{-1} e em 1100 e 1150 cm^{-1} , atribuídos à deformação angular C-H fora do plano e no plano da metaloftalocianina, respectivamente. Assim, sugere-se que as moléculas estão dispostas isotropicamente no filme. Uma orientação preferencial foi obtida em espectros medidos no modo reflexão por Zucolotto et al [4] para filmes automontados de PAH/FeTsPc, onde concluiu-se que as moléculas de FeTsPc estavam orientadas perpendicularmente ao substrato devido à grande diferença entre as intensidades das bandas em 1120 e 1070 cm^{-1} e das bandas entre 700 e 800 cm^{-1} para os dois modos usados.

Tabela 4.3 – Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de FTIR do sistema FeTsPc da figura 4.5.

Atribuição	Quitosana Cast	FeTsPc Pastilha	QFeTsPc pH 4 Transm.	QFeTsPc pH 4 Reflexão	QFeTsPc pH 7 Reflexão
Vibração Macroциclo		635			
Vibração Macroциclo		646			
Deformação angular C-H		705	698	704	704
Deformação angular C-H		746	749	748	748
Respiração Anel Pc		760	760	760	760
Vibração Macroциclo			837		
Fe-Pc			928	930	931
Estiramento C-N	1030				
Estiramento SO_3		1033	1023	1027	1025
Estiramento SO_3		1055	1054	1055	1055
Estiramento C-N	1068				
Estiramento SO_3		1073	1068	1072	1070
Deformação angular C-H		1109	1107	1108	
Deformação angular C-H		1147	1143	1146	1145
Estiramento C-N	1152				
Estiramento SO_3		1195		1178	
Estiramento Pirrol		1331	1327	1328	1324
Estiramento Isoindol		1364			
Deformação angular C-H	1375				
Estiramento Isoindol		1399	1399		1397
Deformação angular C-H	1415				
Deformação angular N-H	1580				
C=C, C=N		1585			
Estiramento Pirrol					
Deformação angular N-H	1660				1659
Estiramento Benzeno		1664			
Fe – ligante axial		1721			

A figura 4.6 mostra a mesma seqüência de espectros de FTIR mostrados na figura anterior, porém, para os sistemas de (a) NiTsPc e (b) CuTsPc.

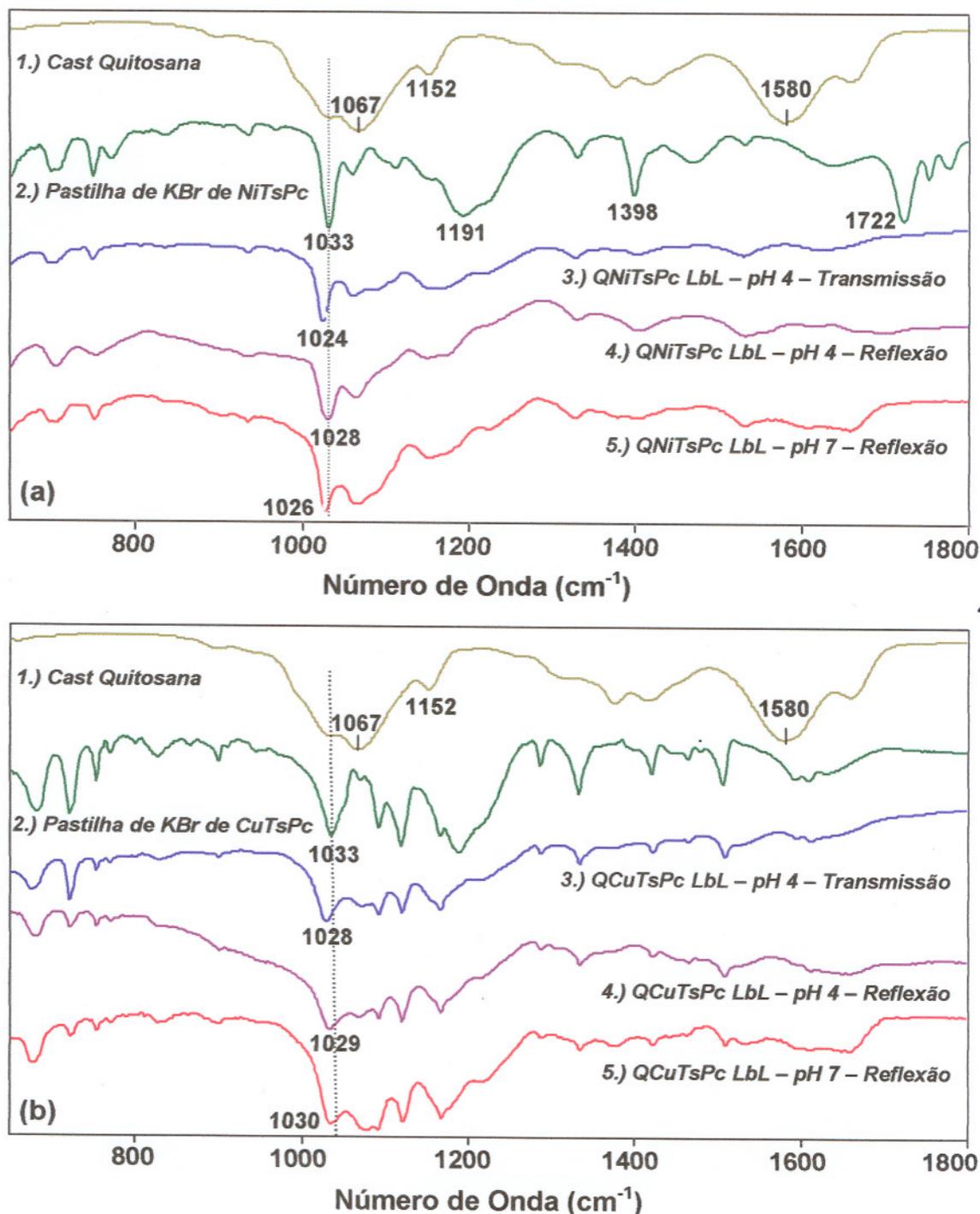


Figura 4.6 – Espectros de FTIR para os sistemas de (a) NiTsPc e (b) CuTsPc, contendo quitosana pura, pastilha de KBr e filmes automontados em pH 4 e 7 com 25 bicamadas medidos nos modos de transmissão e reflexão.

Em (a), também se nota a interação que apareceu no sistema FeTsPc, com deslocamento da banda atribuída ao estiramento do grupo sulfônico (SO_3^-) em 1033 cm^{-1} da NiTsPc pura em relação aos filmes automontados, cujos valores estão apresentados na tabela 4.4. As bandas entre 1059 e 1065 cm^{-1} e em 1191 cm^{-1} também são atribuídas a esse estiramento. Diferentemente dos espectros do filme de FeTsPc, a banda em 1191 cm^{-1} do espectro de NiTsPc pura não é observada para os filmes automontados. No entanto, em (b), para os espectros do sistema CuTsPc, todas as bandas atribuídas ao estiramento SO_3^- são notadas para a CuTsPc pura e filmes automontados. As atribuições das bandas, com o deslocamento da banda em 1033 cm^{-1} da CuTsPc pura, aparecem na tabela 4.4. Nota-se que a banda em 1188 cm^{-1} do espectro da CuTsPc pura foi deslocada para 1167 cm^{-1} nos espectros dos filmes automontados para ambos modos de medição e pHs.

Tabela 4.4 – Frequências do modo de vibração atribuídas ao estiramento SO_3^- das ftalocianinas para os três sistemas.

	Modo de vibração do grupo sulfônico - SO_3^- - (cm^{-1})		
MTsPc	Pastilha de KBr	Filme automontado Modo transmissão	Filme automontado Modo reflexão*
<i>FeTsPc</i>	1033	1023	1027 e 1025
<i>NiTsPc</i>	1033	1024	1028 e 1026
<i>CuTsPC</i>	1033	1028	1030 e 1029

* filmes automontados em pHs 4 e 7 respectivamente

Estes dois sistemas não apresentaram, assim como para a FeTsPc, uma orientação preferencial sobre os substratos e nenhum tipo de interação específica envolvendo os seus centros metálicos. A atribuição das demais

bandas dos espectros da NiTsPc e da CuTsPc é apresentada nas tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente.

Tabela 4.5 – Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de FTIR do sistema NiTsPc da figura 4.6 (a).

Atribuição	Quitosana Cast	NiTsPc Pastilha	QNITsPc pH 4 Transm.	QNITsPc pH 4 Reflexão	QNITsPc pH 7 Reflexão
<i>Deformação angular C-H</i>		700	695		699
<i>Deformação angular C-H</i>		707		705	
<i>Deformação angular C-H</i>		749	749	752	750
<i>Respiração Anel Pc</i>		770			
<i>Vibração Macro ciclo Ni-Pc</i>		832			
		935	935	935	934
<i>Estiramento C-N</i>	1030				
<i>Estiramento SO₃</i>		1033	1024	1028	1026
<i>Estiramento SO₃</i>		1060	1059	1063	1065
<i>Estiramento C-N</i>	1068				
<i>Deformação angular C-H</i>		1150	1148	1148	1150
<i>Estiramento C-N</i>	1152				
<i>Estiramento SO₃</i>		1191			
<i>Estiramento Pirrol</i>		1330	1328	1329	1328
<i>Deformação angular C-H</i>	1375				
<i>Deformação angular C-H</i>	1415				
<i>Estiramento Isoindol</i>		1398	1401	1402	1402
<i>Estiramento Isoindol</i>		1469			
<i>C=C, C=N Estiramento Pirrol</i>		1532	1530	1531	1532
<i>Deformação angular N-H</i>	1580				
<i>Deformação angular N-H</i>	1660				1657
<i>Estiramento Benzeno</i>		1637			
<i>Ni – ligante axial</i>		1722			

Tabela 4.6 – Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de FTIR do sistema CuTsPc da figura 4.6 (b).

Atribuição	Quitosana Cast	CuTsPc Pastilha	QCuTsPc pH 4 Transm.	QCuTsPc pH 4 Reflexão	QCuTsPc pH 7 Reflexão
Deformação angular C-H		682	678	680	678
Deformação angular C-H		722	721	721	723
Deformação angular C-H		753	753	754	753
Respiração Anel Pc		770	770	770	770
Vibração Macro ciclo		827	827	825	828
Cu-Pc		945			
Estiramento C-N	1030				
Estiramento SO_3		1033	1028	1030	1029
Estiramento C-N	1068				
Estiramento SO_3		1069	1071	1069	1072
Estiramento SO_3		1090	1092	1093	1092
Deformação angular C-H		1118	1119	1119	1120
Estiramento C-N	1152				
Estiramento SO_3		1188	1167	1167	1167
Estiramento Pirrol		1331	1333	1334	1334
Deformação angular C-H	1375		1375	1375	1376
Deformação angular C-H	1415				
Estiramento Isoindol		1419	1421	1422	1422
Estiramento Isoindol		1464	1465	1467	1467
C=C, C=N		1505	1507	1507	1507
Estiramento Pirrol					
Deformação angular N-H	1580				
Deformação angular N-H	1660				1660
Estiramento Benzeno		1609	1612	1612	1611

4.4 – Micro-Espectroscopia Raman

Os filmes automontados com 25 bicamadas usados para as medidas de FTIR no modo reflexão foram utilizados em medidas de micro-Raman, com lasers de 785 nm e 514,5 nm. A figura 4.7 mostra os espectros de micro-Raman para os sistemas de (a) CuTsPc, (b) NiTsPc e (c) FeTsPc e quitosana pura, usando-se o laser de 785 nm. Para todos a seqüência de espectros é:

1. Filme automontado em pH 4;
2. Filme automontado em pH 7;
3. Filme cast da ftalocianina.

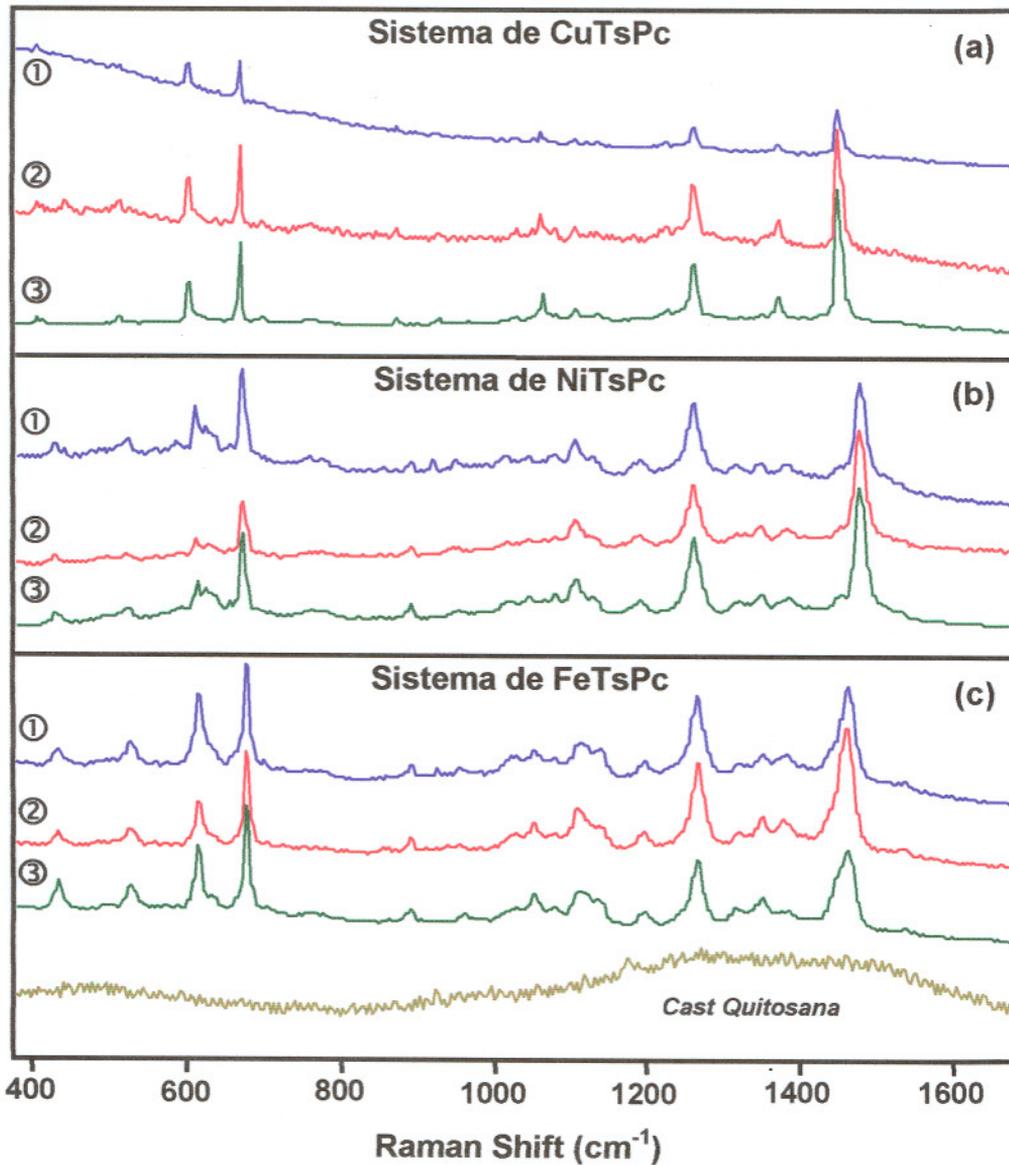


Figura 4.7 – Espectros micro-Raman para os sistemas (a) CuTsPc, (b) NiTsPc e (c) FeTsPc, contendo ① e ② filmes automontados em pH 4 e 7 com 25 bicamadas, respectivamente e ③ filme cast das metaloftalocianinas puras. Medidos em laser de 785 nm.

As atribuições das bandas dos espectros de micro-Raman da figura 4.7 estão apresentadas na tabela 4.7 para os sistemas de CuTsPc, NiTsPc e FeTsPc respectivamente.

Tabela 4.7 – Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de micro-Raman dos sistemas (a) CuTsPc, (b) NiTsPc e (c) FeTsPc da figura 4.7.

(a)	Atribuição	CuTsPc Cast	QCuTsPc pH 4	QCuTsPc pH 7
	<i>Deformação Isoindol</i>	446	447	446
	<i>Vibração Macroциclo</i>	542	542	542
	<i>Vibração Macroциclo</i>	624	624	624
	<i>Vibração Macroциclo</i>	685	685	685
	<i>Respiração Benzeno</i>	879	879	878
	<i>Deformação angular C-H</i>	932	932	931
	<i>Estiramento SO₃</i>	1135	1136	
	<i>Estiramento Pirrol</i>	1267	1267	1268
	<i>Estiramento Isoindol</i>	1362		1362
	<i>Estiramento Isoindol</i>	1384	1384	1384
	<i>C=C, C=N Estiramento Pirrol</i>	1467	1467	1468

(b)	Atribuição	NiTsPc Cast	QNiTsPc pH 4	QNiTsPc pH 7
	<i>Deformação Isoindol</i>	469	467	468
	<i>Vibração Macroциclo</i>	551	551	551
	<i>Vibração Macroциclo</i>	633	632	632
	<i>Vibração Macroциclo</i>	690	689	690
	<i>Respiração Benzeno</i>	895	895	894
	<i>Deformação angular C-H</i>	957	952	950
	<i>Deformação angular C-H</i>	1021	1018	1018
	<i>Estiramento SO₃</i>	1048	1046	1047
	<i>Estiramento SO₃</i>	1134	1134	1134
	<i>Estiramento SO₃</i>	1196	1195	1195
	<i>Estiramento Pirrol</i>	1268	1268	1267
	<i>Estiramento Pirrol</i>	1327	1323	1327
	<i>Estiramento Isoindol</i>	1359	1357	1357
	<i>Estiramento Isoindol</i>	1395	1394	1394
	<i>C=C, C=N Estiramento Pirrol</i>	1499	1498	1497

(c)	Atribuição	FeTsPc Cast	QFeTsPc pH 4	QFeTsPc pH 7
	<i>Deformação Isoindol</i>	452	463	463
	<i>Vibração Macroциclo</i>	538	550	550
	<i>Vibração Macroциclo</i>	617	629	629
	<i>Vibração Macroциclo</i>	676	688	688
	<i>Respiração Benzeno</i>	880	891	890
	<i>Deformação angular C-H</i>	948	954	952
	<i>Deformação angular C-H</i>	1015	1022	1022
	<i>Estiramento SO₃</i>	1040	1049	1049
	<i>Estiramento SO₃</i>	1127	1133	1133
	<i>Estiramento SO₃</i>	1186	1192	1192
	<i>Estiramento Pirrol</i>	1258	1266	1266
	<i>Estiramento Isoindol</i>	1312	1321	1320
	<i>Estiramento Pirrol</i>	1347	1355	1357
	<i>Estiramento Isoindol</i>	1381	1386	1385
	<i>C=C, C=N Estiramento Pirrol</i>	1467	1471	1471

A interação iônica entre os grupos sulfônicos (SO_3^-) das metalofalocianinas com os grupos amina (NH_3^+) protonados da quitosana, inferida dos espectros de FTIR, pôde ser notada significativamente nos espectros de micro-Raman somente no filme automontado de QFeTsPc. Aparece na forma de deslocamento da banda atribuída ao estiramento SO_3^- em relação ao seu respectivo filme *cast* (tabela 4.7c). No entanto, esses deslocamentos não são nítidos pelos espectros da figura 4.7, assim como são nos espectros de FTIR. Pela tabela 4.7, nota-se que os deslocamentos das bandas foram praticamente o mesmo para os filmes automontados dos três sistemas em pH 4 e em pH 7. Isso possivelmente indica que, para análise de micro-Raman, o valor do pH não é um parâmetro significativo para o deslocamento das bandas nos filmes automontados.

Os espectros obtidos com o laser de 514,5 nm apresentaram com nitidez somente as bandas atribuídas à vibração macrociclo, estiramento isoindol, estiramento pirrol e estiramento benzeno. As demais bandas apresentadas na tabela 4.7 não são nítidas ou não são visualizadas quando este laser foi empregado.

Em conclusão, observamos que devido à arquitetura nanoestruturada dos filmes automontados, notou-se em medidas de FTIR a presença de interações iônicas entre os grupos SO_3^- das metalofalocianinas com os grupos NH_3^+ da quitosana. Há predominância de espécies diméricas para as metalofalocianinas, que não adotam orientação preferencial sobre o substrato.

4.5 – Referências

- [1] RAPOSO, M., PONTES, R. S., MATTOSO, L. H. C. OLIVEIRA Jr., O. N., *Macromolecules*, v.30, p.6095, 1997.
- [2] ZUCOLOTTO, V., “*Compósitos Poliméricos Nanoestruturados de Azocorantes, Ftalocianinas e Polímeros Luminescentes*”. Tese de Doutorado. USP-SC/IFSC, Cap. 5, p.86-102, 2003.
- [3] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., *Phthalocyanines – Properties and Applications*, v.1, John Wiley & Sons, Inc, 1989.
- [4] ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., CORDEIRO, M.R., CONSTANTINO, C.J.L., BALOGH, D. T., ZANATTA, A. R., MOREIRA, W.C., OLIVEIRA JR., O.N., *Journal of Physical Chemistry B*, v.107, p.3733, 2003.
- [5] ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., CORDEIRO, M.R., CONSTANTINO, C.J.L., MOREIRA, W.C., OLIVEIRA JR., O.N., *Sensors and Actuators B*, In Press.
- [6] LÜTT, M., FITZSIMMONS, M. R., LI, D. Q., *Journal of Physical Chemistry B*, v.102, p.400, 1998.

Capítulo 5 – Caracterização Eletroquímica

5.1 - Introdução

As caracterizações eletroquímicas foram obtidas por voltametria cíclica. Esta técnica está entre as mais utilizadas no estudo de processos de transferência de carga que ocorrem através de uma interface eletrodo-solução [1,2]. É frequentemente a primeira experiência realizada em estudos eletroanalíticos. Em particular, ela oferece uma rápida localização dos potenciais redox de espécies eletroativas e uma conveniente avaliação do processo redox. Na voltametria cíclica, é aplicado ao eletrodo de trabalho um potencial que varia linearmente com o tempo, em forma de onda triangular, gerando reações de oxidação e redução de espécies eletroativas contidas em solução ou adsorvidas na superfície de um eletrodo, caso de eletrodos modificados [1,2]. Dependendo da informação procurada, simples ou múltiplos ciclos podem ser usados. Durante a varredura do potencial, o potenciostato mede a corrente resultante, fornecendo um gráfico de corrente vs. potencial. Este gráfico é o voltamograma cíclico [1].

Neste trabalho utilizaram-se os sistemas quitosana/metalofalocianinas, como descrito na parte experimental, para construir eletrodos de ITO modificados. Uma característica peculiar dos eletrodos modificados é a utilização de compostos previamente adsorvidos que apresentam atividade eletroquímica devido à presença de moléculas

eletroativas que podem ser aceptoras ou doadoras de elétrons. Há também eletrodos modificados com moléculas sem atividade eletroquímica, mas que podem interagir com outros compostos. São, portanto, utilizadas para pré-concentrar um analito na superfície do eletrodo, que passa então a operar como um sensor seletivo e mais sensível. A qualidade e seletividade de um eletrodo dependerão do tipo e da estabilidade eletroquímica do material modificador e da reversibilidade do processo redox.

Como visto no capítulo 3, as metalofalocianinas possuem atividade redox bem definida [3], principalmente devido aos grupos com nitrogênios no anel do macrociclo, que possuem elétrons livres para serem coordenados com o metal do centro. A unidade *Pc* da metalofalocianina é um sistema aromático com 18 elétrons π que, em seu estado de oxidação comum, possui duas cargas negativas, designadas por *Pc*(-2), sendo capaz de sofrer oxidação e redução [3]. A oxidação ocorre por um ou dois elétrons produzidos, *Pc*(-1) e *Pc*(0), enquanto a redução ocorre por um a quatro elétrons *Pc*(-3), *Pc*(-4), *Pc*(-5) e *Pc*(-6) [3]. O átomo central pode ser incapaz de sofrer processo redox, como ocorre em espécies contidas nos principais grupos de metal de transição, tais como Ni(II) e Cu(II), em regime eletroquímico usual. Pode também ser um metal de transição que sofre oxidação e redução em potenciais comparáveis aos do anel *Pc* [3]. Em solução, as metalofalocianinas podem ter suas propriedades afetadas por formação de agregados (devido ao pH), força iônica, temperatura e concentração da solução eletrolítica [3]. A solubilidade em diferentes solventes (doadores ou não doadores) acarreta em diferentes espécies

coordenadas entre o centro metálico e o solvente, o que também influencia as propriedades redox [3].

5.2 – Resultados

5.2.1 – Voltametria Cíclica

Os eletrodos modificados de ITO contendo filme automontado foram preparados conforme descrito no capítulo 3 (pág. 40-41). A figura 5.1 mostra voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura (ν) para um eletrodo contendo 10 bicamadas de filme automontado de QNiTsPc em solução eletrolítica de HCl $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. A janela de potencial aplicada foi de 1,0 V a 0,0 V. Este eletrodo apresenta eletroatividade bem definida com a presença de um pico de oxidação em 0,80 V e outro de redução em 0,75 V, que são atribuídos ao processo redox da unidade Pc da metaloftalocianina tetrassulfonada de níquel [Ni(II)TsPc⁴⁺/ Ni(II)TsPc⁶⁻] [4]. Para caracterizar os processos eletroquímicos é necessário utilizar o conceito de reversibilidade eletroquímica [2]. Os requisitos para um sistema ser reversível são:

1. Corrente de pico, anódica ou catódica, deve ser proporcional à velocidade de varredura aplicada ($I_p \sim \nu$);
2. O valor do potencial de pico (E_p) é independente da velocidade de varredura (ν);
3. O módulo da razão da corrente de pico anódica e a corrente de pico catódica deve ser igual a 1, ($|I_{pa}/ I_{pc}| = 1$);
4. A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico deve ser menor que 59 mV ($E_{pa} - E_{pc} = 59/n$).

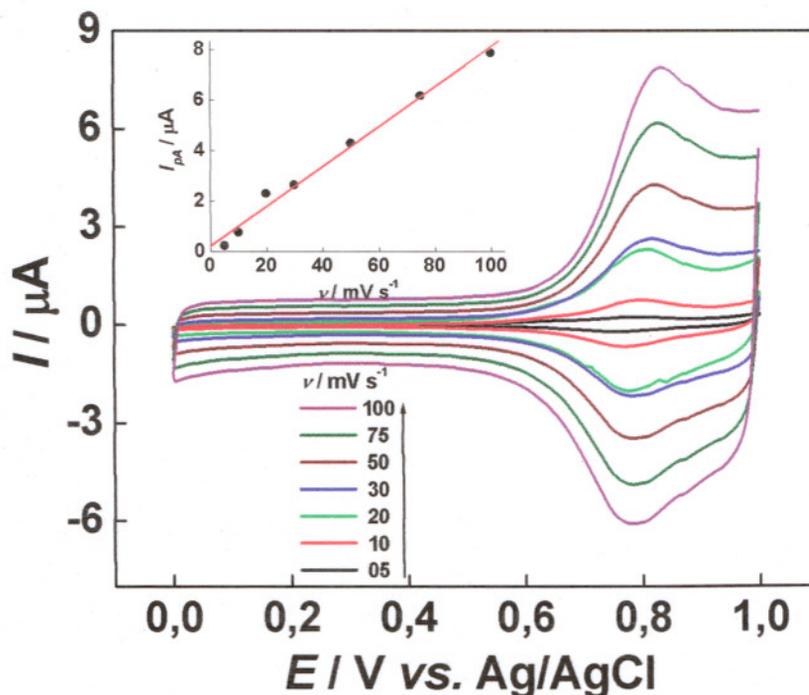


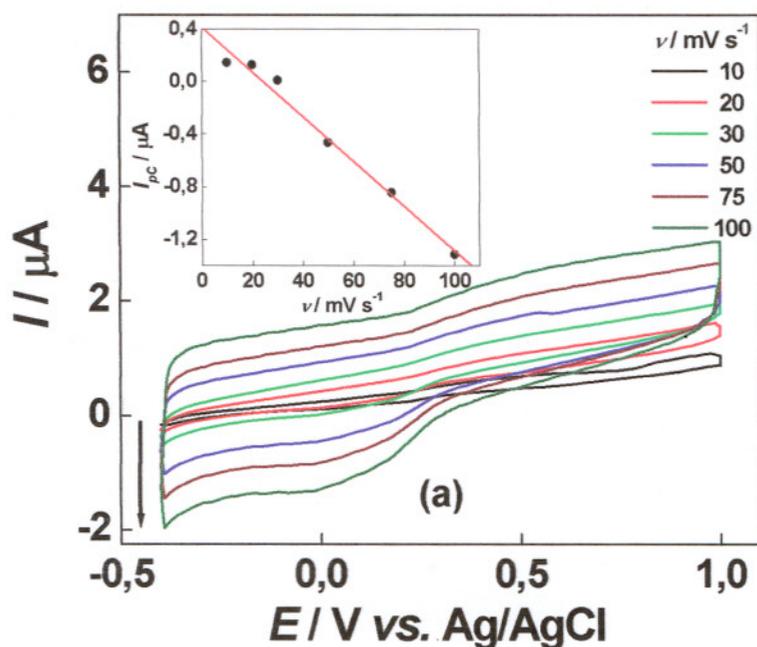
Figura 5.1 – Voltamograma cíclico com diferentes velocidades de varredura em filme automontado de QNiTsPc contendo 5 bicamadas. *Inset*: relação linear entre pico de corrente anódica e a velocidade de varredura.

Todas estas condições de reversibilidade foram satisfeitas para este eletrodo. O perfil deste voltamograma mostrou-se igual para altas velocidades de varredura, o que indica que a transferência de carga entre os sítios eletroativos da metalofalocianina tetrassulfonada de níquel é rápida e facilitada pela configuração do filme automontado. A quitosana também exerce uma importante função em não interferir na corrente, em concordância com os resultados observados por Huguenin e colaboradores [5]. No *inset*, a corrente de pico anódica aumenta linearmente com a velocidade de varredura, evidência de que a reação eletroquímica é controlada por um mecanismo de transferência de carga [2] na superfície do eletrodo e não por difusão, demonstrando a imobilização das espécies no eletrodo. Esse comportamento é típico dos eletrodos modificados com

polímeros redox [3], onde a transferência de elétrons ocorre diretamente do centro redox à superfície do ITO. Conhecido como *electron hopping*, este mecanismo pode ser considerado neste caso devido à não mobilidade das moléculas das metalofteralocianinas nos filmes automontados, pois as mesmas mantêm-se ligadas por interações iônicas com os grupos amina da quitosana, como visto no capítulo 4. Esta conclusão é consistente com o trabalho de Laurent e Schlenoff [6], que mostraram polieletrólitos eletroquimicamente ativos incorporados em estruturas de multicamadas, onde a atividade de transferência de carga do material localizada em todas as multicamadas ocorria via *electron hopping* entre os sítios vizinhos.

A figura 5.2 mostra voltamogramas cíclicos com diferentes v para os eletrodos contendo 5 bicamadas de filme automontado de (a) QCuTsPc e (b) QFeTsPc. Em (a), a janela de potencial usada foi de 1,0 V a -0,4 V. Este eletrodo apresenta eletroatividade com a presença de um pico catódico pouco definido em 0,04 V, enquanto o pico anódico não é definido. Este comportamento eletroquímico é atribuído ao processo de redução da unidade *Pc* da metalofteralocianina tetrassulfonada de cobre pela reação química irreversível $[\text{Cu(II)TsPc}^{2-} / \text{Cu(II)TsPc}^4]$, [4]. No *inset* a corrente de pico catódica (I_{pc}) varia linearmente com a velocidade de varredura evidenciando que a reação eletroquímica também é controlada por um mecanismo de transferência de carga [2]. Os valores obtidos das I_{pc} foram determinados por meio de derivação dos voltamogramas por não apresentarem picos bem definidos. Para o eletrodo de QFeTsPc (b), a janela de potencial usada foi de 1,7 V a -0,2 V e os voltamogramas cíclicos apresentaram desde o primeiro ciclo um comportamento totalmente

irreversível. Assim, não foi possível determinar uma dependência linear ou não da corrente em função da velocidade de varredura. Uma possível explicação para este comportamento é a natureza de coordenação axial do centro metálico, neste caso Fe(III), pois esta metalofteralocianina, $[\text{Fe(III)TsPc}^{2+}]^+$, em solução ácida está fortemente agregada na forma de dímeros ou espécies poli-agregadas devido à instabilidade de seus ligantes axiais [7]. Assim, ao preparar o filme automontado com esta solução ácida de Fe(III)TsPc, estas espécies agregadas seriam adsorvidas no ITO, deixando sua superfície com poucos sítios eletroativos, ou seja, quase sem eletroatividade.



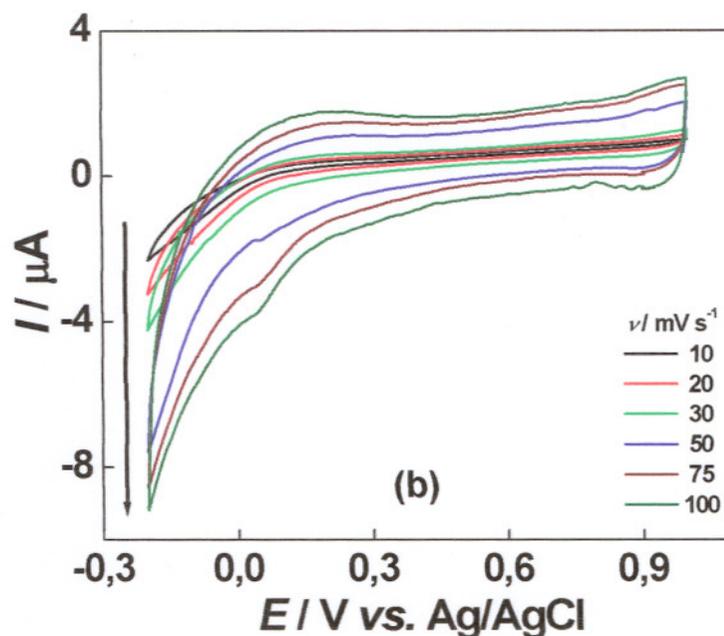


Figura 5.2 – Voltamograma cíclico com diferentes velocidades de varredura em filmes automontados de contendo 5 bicamadas de (a) QCuTsPc e (b) QFeTsPc. *Inset* em (a) mostra a relação linear entre I_{pc} e v .

No estudo dos mecanismos de transferência de carga em filmes automontados, é importante avaliar o número de bicamadas limite para que o eletrodo tenha um bom desempenho, principalmente para aplicação em sensores. Sabe-se que eletrodos contendo polieletrólitos podem ser modelados como membranas porosas, onde ocorre a permeabilidade de eletrólito no interior do filme. A decorrência da formação de poros contribui para que os sítios eletroativos do filme estejam acessíveis para participar das reações eletroquímicas. No entanto, entende-se que o aumento do número de bicamadas possa vir a bloquear as primeiras camadas depositadas e, assim, o eletrodo se torna resistivo, com a transferência de carga dificultada. Nos eletrodos contendo QNiTsPc foi observado que o mecanismo de transporte de carga depende do número bicamadas. A figura 5.3 mostra dois voltamogramas cíclicos de eletrodos com filmes

automontados de QNiTsPc contendo diferentes números de bicamadas para velocidades de varredura de (a) 20 mV/s e (b) 50 mV/s.

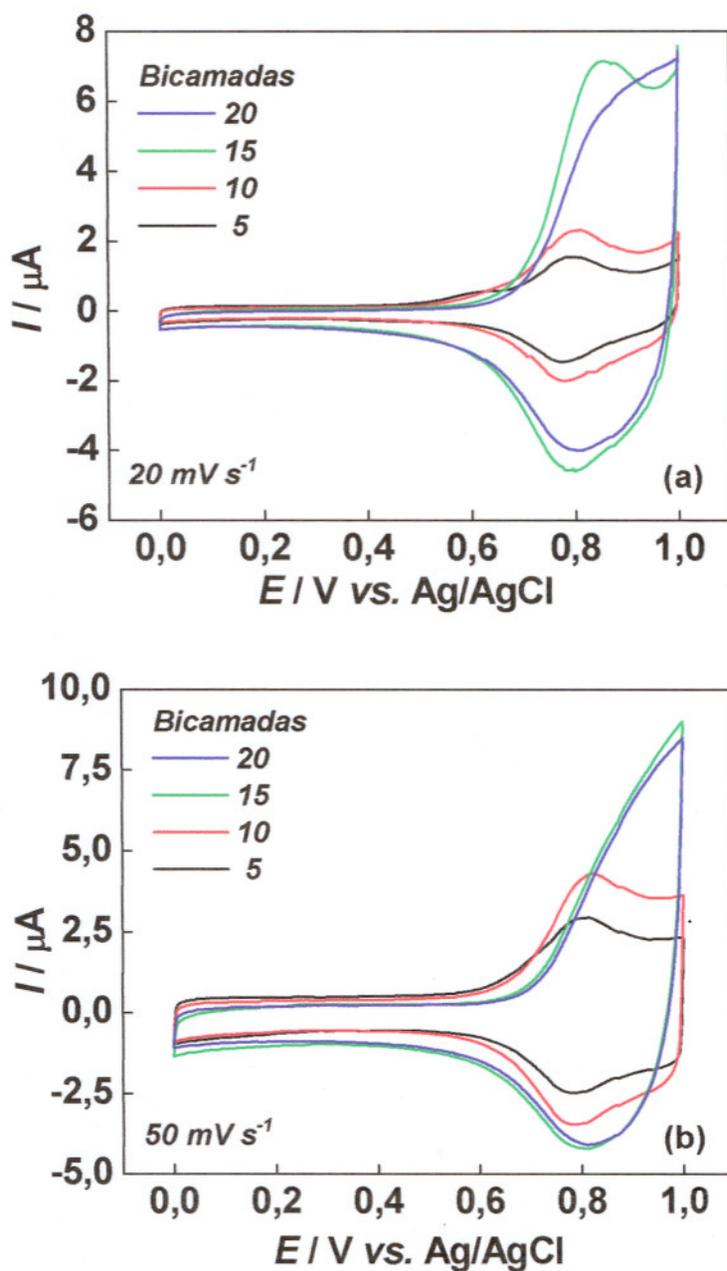


Figura 5.3 – Voltamogramas cíclicos de filmes automontados de QNiTsPc contendo diferentes números de bicamadas para velocidades de varredura de (a) 20 mV s^{-1} e (b) 50 mV s^{-1} .

Em ambos, observa-se um par redox bem definido e seus respectivos aumentos das correntes de pico anódica e catódica para filmes contendo 5 e

10 bicamadas. A partir de 20 bicamadas para (a) e a partir de 15 bicamadas para (b), observam-se perfis voltamétricos iguais ainda com eletroatividade, porém, diferentes dos obtidos com até 10 bicamadas. Vários fatores podem estar influenciando esse sistema, como a permeabilidade do eletrólito nas primeiras camadas do filme e efeitos de migração dos íons em solução. Além disso, é importante considerar a distância entre o substrato condutor e os sítios eletroativos do filme, uma vez que quanto maior o número de camadas, maior será a distância das camadas subseqüentes à superfície do eletrodo [6].

Para os eletrodos de QCuTsPc e QFeTsPc, esta caracterização eletroquímica com eletrodos de diferentes bicamadas não foi possível, pois estes eletrodos não apresentaram eletroatividade para filmes com mais de 5 bicamadas.

A figura 5.4 mostra voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para um filme automontado de QNiTsPc com 10 bicamadas contendo 20 ciclos. Os ciclos são quase idênticos, indicando um filme altamente estável. Essa estabilidade foi responsável pelos resultados discutidos para este eletrodo.

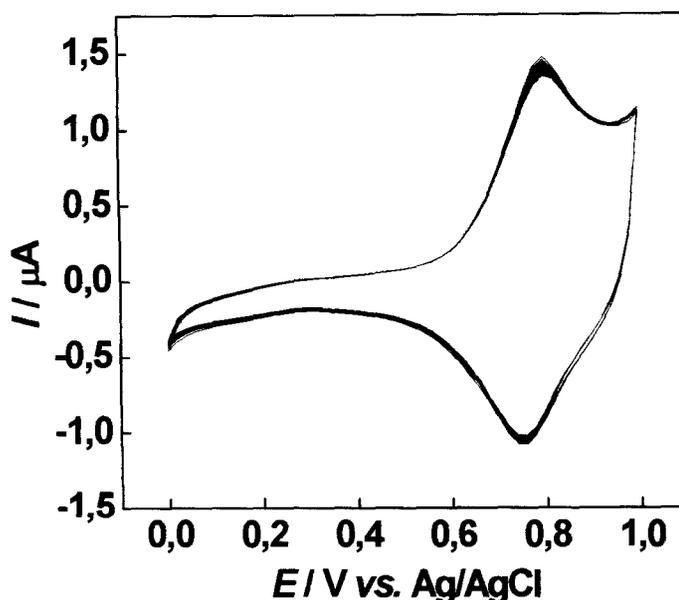


Figura 5.4 – Voltamograma cíclico contendo 20 ciclos com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} de um eletrodo de 10 bicamadas de filme automontado de QNiTsPc.

Ao contrário dos filmes de QNiTsPc, os de QCuTsPc e QFeTsPc não são estáveis. A figura 5.5 mostra voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para filmes automontados com 5 bicamadas de (a) QCuTsPc contendo 20 ciclos e (b) QFeTsPc contendo 10 ciclos.

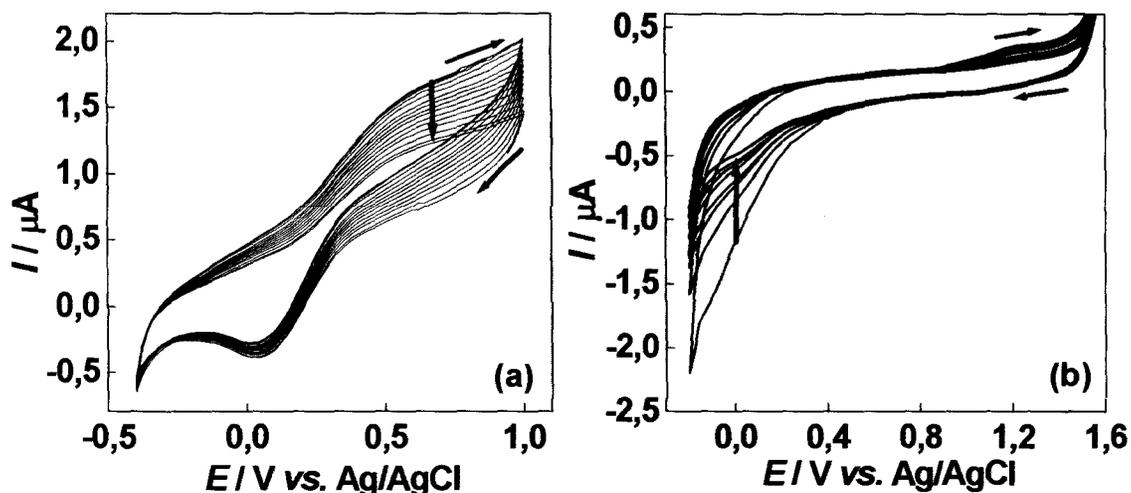


Figura 5.5 – Voltamogramas cíclicos para os eletrodos contendo filmes automontados de (a) QCuTsPc e (b) QFeTsPc.

5.2.2 – Diagrama de Energia

Devido à alta reversibilidade e estabilidade do eletrodo contendo filme automontado de QNiTsPc, pôde-se fazer um estudo detalhado das energias envolvidas na transferência de carga, montando-se um diagrama de energia. Parâmetros como o potencial de ionização (IP), eletroafinidade (EA) e energia de gap (Eg) são importantes para entender e controlar as propriedades elétricas, ópticas e químicas de filmes de ftalocianinas [3]. Estes podem ser usados para obter diagramas de níveis de energia [3,8-11], importantes na otimização da performance de dispositivos. Tanto IP quando EA são usados para determinar a barreira de energia interfacial entre eletrodo/ molécula eletroativa [12].

Para determinar esses parâmetros, usaram-se dados de espectros eletrônicos obtidos por UV-VIS e potenciais de oxidação e redução obtidos dos voltamogramas cíclicos. O potencial inicial de oxidação (E'_{ox}) do filme automontado foi estimado pela intersecção de uma reta tangente ao crescimento da corrente de oxidação e outra tangente à corrente de fundo (*background*) nos voltamogramas cíclicos, como mostrado na figura 5.6.

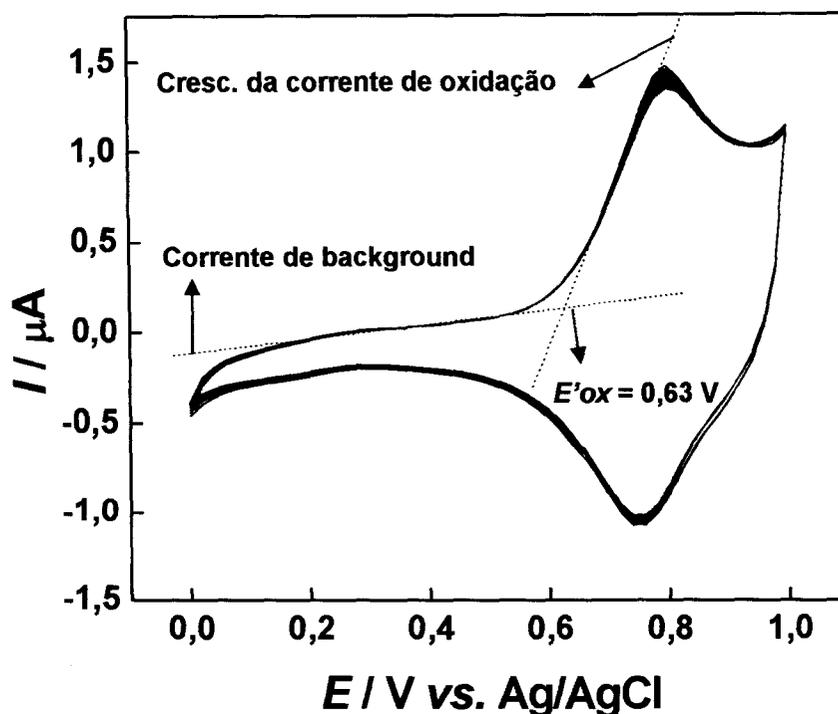


Figura 5.6 – Voltamograma cíclico de um filme automontado de 10 bicamadas de QNiTsPc utilizado para estimar o valor do potencial inicial de oxidação (E'_{ox}).

Considerando cargas iguais para as correntes de pico anódica e catódica, pode-se assumir que não há degradação do filme ocorrendo no processo redox. Desta forma, o potencial de oxidação está diretamente relacionado com o potencial de ionização (IP) da ftalocianina eletroquimicamente ativa. Para estimar o potencial de ionização (IP) e a eletroafinidade (EA) dos potenciais redox medidos, é necessário correlacionar os potenciais eletroquímicos para o nível do vácuo [8]. É conveniente usar o eletrodo de hidrogênio padrão (SHE) como referência para valores de potencial (E) e depois corrigir estes potenciais usando a referência no nível do vácuo. A conversão do SHE para referência do vácuo pode ser completada por meios teóricos e experimentais com alguma relaxação do rigor termodinâmico [8]. Neste caso, obtém-se um valor de

energia (E) para o SHE de cerca de $4,6 \pm 0,1$ eV na escala de nível de vácuo zero [8]. Isto é consistente com dados da literatura, que aponta para uma média de 4,6 eV [8,13], embora possa haver diferenças nos valores citados de autor para autor [3]. É então possível calcular o potencial inicial de oxidação relativo ao nível do vácuo, uma vez que o potencial inicial de oxidação E'_{ox} em relação ao eletrodo de Ag/AgCl ($4,4 \pm 0,1$ eV no nível de vácuo zero) é conhecido pela equação 5.1:

$$E_{OX} = E'_{OX} + E_{Ag/AgCl} \approx E'_{OX} + E_{vac} + 4,4 \quad \text{eq. 5.1}$$

Assumindo $E_{vac} = 0$, então $IP = e E_{ox}$, onde e é a carga do elétron. Este parâmetro permite determinar o nível HOMO em um diagrama de energia.

A energia de transição eletrônica (Eg) foi determinada também pela intersecção de uma reta tangente desenhada no espectro eletrônico da absorção máxima com uma reta tangente à absorção de fundo, como mostrado na figura 5.7. A eletroafinidade (EA) é determinada pela subtração entre o potencial de ionização (IP) e a energia de gap (Eg), de acordo com a equação 5.2. Este parâmetro permite determinar o nível LUMO do diagrama de energia.

$$EA = IP - Eg \quad \text{eq. 5.2}$$

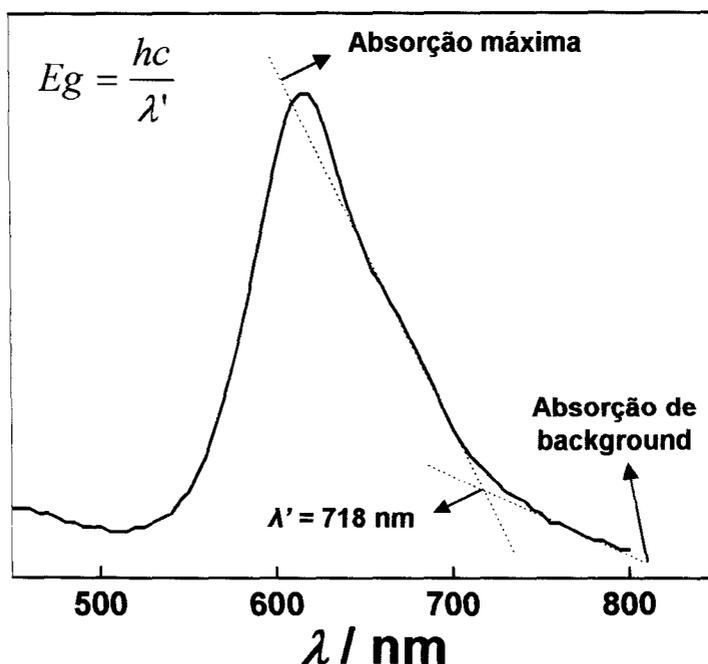


Figura 5.7 – Espectro eletrônico de um filme automontado de 10 bicamadas de QNiTsPc utilizado para estimar o valor da energia de gap (E_g).

Como os requisitos mais importantes para montar um diagrama de energia é a reversibilidade das espécies eletroativas immobilizadas na superfície do eletrodo e sua estabilidade, não é possível obter diagramas para os sistemas QCuTsPc e QFeTsPc, pois estes apresentaram comportamento irreversível e instável nos voltamogramas.

A tabela 5.1 mostra os parâmetros de potencial inicial de oxidação (E'_{ox}), potencial de ionização (IP), energia de gap (E_g), eletroafinidade (EA) e o comprimento de onda inicial de absorção (λ') para o sistema estudado.

Tabela 5.1 – Parâmetros obtidos para o filme de QNiTsPc.

Parâmetros	QNiTsPc
E'_{ox} (V) (vs. Ag/AgCl)	0,6
IP (eV)	5,0
λ' (nm)	718
E_g (eV)	1,7
EA (eV)	3,3

Com base na tabela 5.1 montou-se o diagrama de energia para o sistema de QNiTsPc, mostrado na figura 5.8. Esses valores mostram que a alta energia para o nível HOMO revela a necessidade de potenciais altos para oxidar a molécula de NiTsPc.

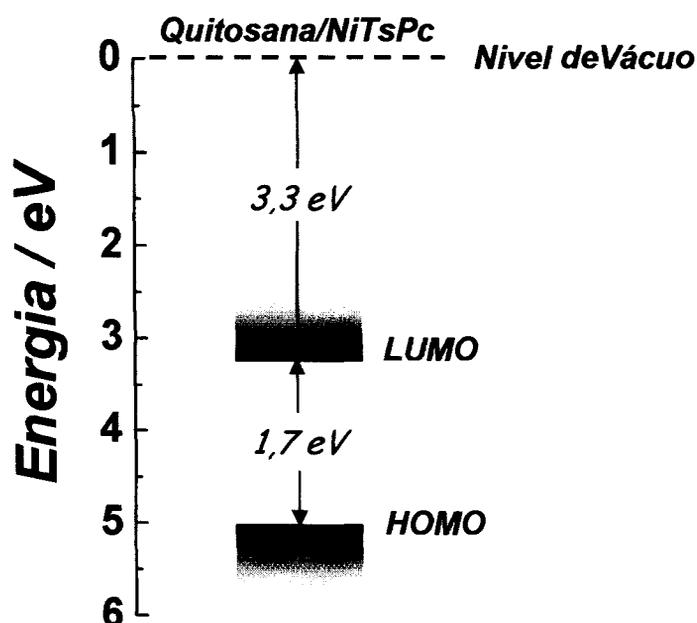


Figura 5.8 – Diagrama de níveis de energia para o filme automontado de QNiTsPc.

Portanto, os eletrodos modificados com filmes automontados de QNiTsPc apresentaram alta estabilidade e eletroatividade. Juntamente com resultados de absorção eletrônica, pôde-se determinar parâmetros de energia de gap (E_g), e eletroafinidade (EA) e potencial de ionização (IP) para obter um diagrama de energia para o filme. Por outro lado, os filmes de QCuTsPc e QFeTsPc apresentaram comportamentos instáveis e irreversíveis, implicando em filmes com pouca eletroatividade.

5.3 – Referências

- [1] WANG, J., *Analytical Electrochemistry*, VCH Publishers, Inc, 1994.
- [2] BRETT, A. M. O, BRETT, C. M. A, *Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Almedina: Coimbra, 1996, vol.I.
- [3] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., *Phthalocyanines – Properties and Applications*, v.3, John Wiley & Sons, Inc, 1989.
- [4] IRVINE, J., EGGINS, B. R., *J. Eletroanal. Chem*, v.271, p.161, 1989.
- [5] HUGUENIN, F.; GONZALEZ, E. R.; OLIVEIRA Jr., O. N. *J. Physical Chemistry B*, v.109, p.12837, 2005.
- [6] LAURENT, D.; SCHLENOFF, J. B., *Langmuir*, v.13, p.1552, 1997.
- [7] NEVIN, W. A., LIU, W., MELNÍK, M., LEVER, A. B. P., *J. Eletroanal. Chem*, v.213, p.217, 1986.
- [8] CRESPILO, F. N., ZUCOLOTO, V., SIQUEIRA Jr., J. R., CARVALHO, A. J. F., NART, F. C., OLIVEIRA Jr., O. N., *submetido à Journal of Physical Chemistry B*.
- [9] GAO, W. T; ZHANG, S. F.; YANG, J. Z.; HUANG, L. *Dyes and Pigments*, v.44, p.155, 2000.
- [10] ALBERTINI, V. R; GENEROSI, A.; PACI, B.; PERFETTI, P.; ROSSI, G.; CAPOBIANCHI, A.; PAOLETTI, A. M.; CAMINITI, R., *Appl. Phys Lett.*, p.82, p.3868, 2003.
- [11] CHEN, Y.; O'FLAHERTY S. M; HANACK M.; BLAU W. J., *Journal of Materials Chemistry*, v.13, p.2405, 2003
- [12] TSUJIOKA, T.; HAMADA, Y.; SHIBATA, K.; TANIGUCHI, A.; FUYUKI, T. *Appl. Phys Lett.*, v.78, p.2282, 2001.
- [13] DECHER, G. F., *Science*, v.277, p.1232, 1997.

Capítulo 6 – Detecção de Dopamina por medidas Eletroquímicas

6.1 – Introdução

Dopamina (DA) é um importante neurotransmissor encontrado no sistema nervoso central de mamíferos. A sua perda ou baixa quantidade nos neurônios pode resultar em doenças, como o mal de Parkinson [1,2]. A DA possui eletroatividade, podendo, portanto ser detectada por métodos eletroquímicos [3]. O limite de detecção de DA relatado na literatura varia de um trabalho para outro, pois depende do tipo do material de eletrodo usado. No entanto, o principal problema em detectar DA *in vivo* é a interferência de ácido ascórbico (AA), que coexiste em fluidos biológicos em concentração muito maior ($100\text{-}500\ \mu\text{mol L}^{-1}$) que a de DA ($<100\ \text{nmol L}^{-1}$) [3]. Além disso, AA pode ser oxidado em potencial próximo ao da DA. Portanto, obter sensores seletivos para DA na presença de AA tem sido o principal objetivo em pesquisas eletroanalíticas.

6.2 – Resultados

6.2.1 – Determinação Voltamétrica de Dopamina

Os eletrodos modificados com 5 bicamadas de filme automontado de quitosana/metalofalocianina, produzidos em pH 4, foram utilizados para as determinações voltamétricas. A escolha deste número de bicamadas deve-

se aos resultados apresentados no capítulo 5, em que somente com esta quantidade de bicamadas, observou-se os processos redox dos sistemas de QFeTsPc e QCuTsPc.

As substâncias utilizadas como analito no estudo de determinação voltamétrica desses eletrodos foram dopamina (DA) – ($C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl$ 3-*Hydroxytyramine hydrochloride*) e ácido ascórbico (AA) - ($C_6H_8O_6$). Para ambas, foram preparadas soluções estoque contendo concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. Na célula eletroquímica foram colocados 10 mL de solução suporte de HCl $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A área eletroativa dos eletrodos de trabalho foi fixada no mesmo tamanho ($0,4 \text{ cm}^2$) e antes de se iniciar qualquer medida, borbulhou-se gás nitrogênio na célula eletroquímica.

As determinações voltamétricas de DA e AA foram realizadas por adição padrão destes analitos na célula eletroquímica. Em ambos, as alíquotas adicionadas continham as mesmas concentrações, cujos volumes foram: 50, 150, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 e 1750 μL . A figura 6.1 mostra voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para diferentes concentrações de DA para os sistemas: (a) ITO puro, (b) QCuTsPc, (c) QFeTsPc e (d) QNiTsPc. Em comum para os três sistemas com filme automontado nota-se a presença de um par redox e o aumento da corrente pico anódica (maior para o filme de QNiTsPc) com a concentração de DA. Esse par redox deve-se ao processo de oxidação da dopamina em dopaminaquinona com participação de dois elétrons [3-6]. Os potenciais de oxidação da dopamina nos filmes automontados de QCuTsPc (6.1b) e QFeTsPc (6.1c) são praticamente os mesmos do que com o ITO puro (6.1a),

em 1,44 V. Para esses dois sistemas, o filme automontado depositado sobre a superfície do eletrodo de ITO influencia pouco o comportamento eletroquímico da DA. Isso se deve à quase ausência de eletroatividade desses, como mostrado no capítulo anterior.

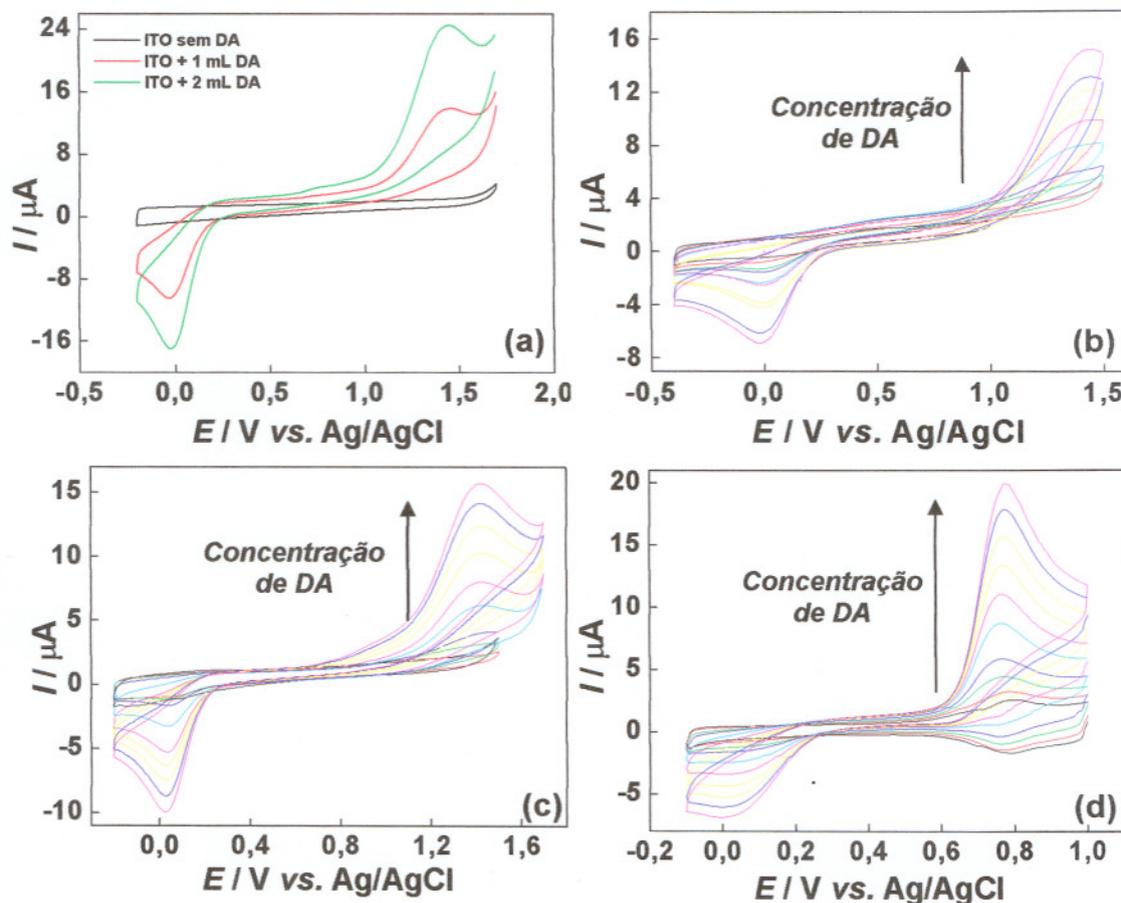


Figura 6.1 – Voltamogramas cíclicos para (a) ITO puro e filmes automontados de (b) QCuTsPc, (c) QFeTsPc e (d) QNiTsPc com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ para diferentes concentrações de DA.

Entretanto, o potencial de pico de oxidação da DA para o ITO puro, 1,44 V (6.1a), é bastante diferente daquele para o filme automontado de QNiTsPc, 0,78 V (6.1d). A figura 6.2 mostra o efeito eletrocatalítico provocado pela metalofteralocianina tetrassulfonada de níquel devido à diferença de potencial de oxidação (ΔE_{ox}) da DA entre os voltamogramas

cíclicos para o ITO puro e para o filme automontado de QNiTsPc com $v = 50$ mV s^{-1} . Neste caso, este filme está exercendo função eletrocatalítica na oxidação da dopamina. Esse comportamento deve-se à alta eletroatividade do eletrodo, como visto no capítulo 5, e à função catalítica das ftalocianinas metálicas [7].

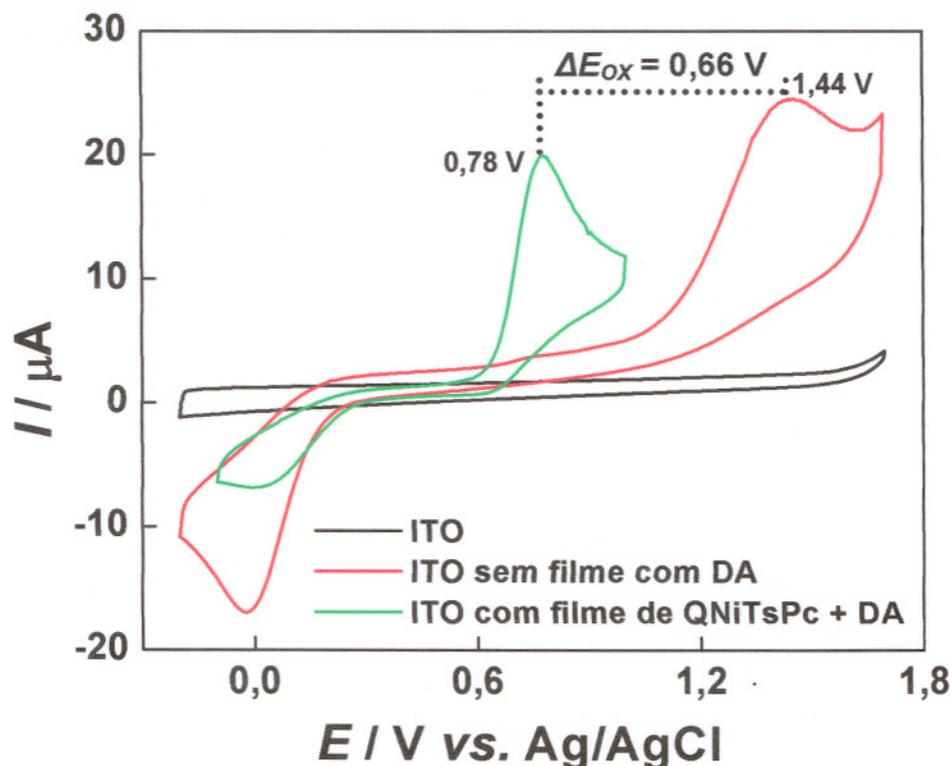


Figura 6.2 – Efeito eletrocatalítico na oxidação da dopamina provocado pelo eletrodo contendo filme de QNiTsPc. $v = 50$ mV s^{-1} .

A figura 6.3 mostra as curvas de calibração para DA de cada eletrodo modificado, onde a corrente de pico anódica dos voltamogramas da figura 6.1 aumenta linearmente para concentrações entre $5,0 \times 10^{-6}$ e $1,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de DA. As equações de calibração obtidas por regressão linear para os três eletrodos e seus respectivos coeficientes de correlação são mostrados na tabela 6.1.

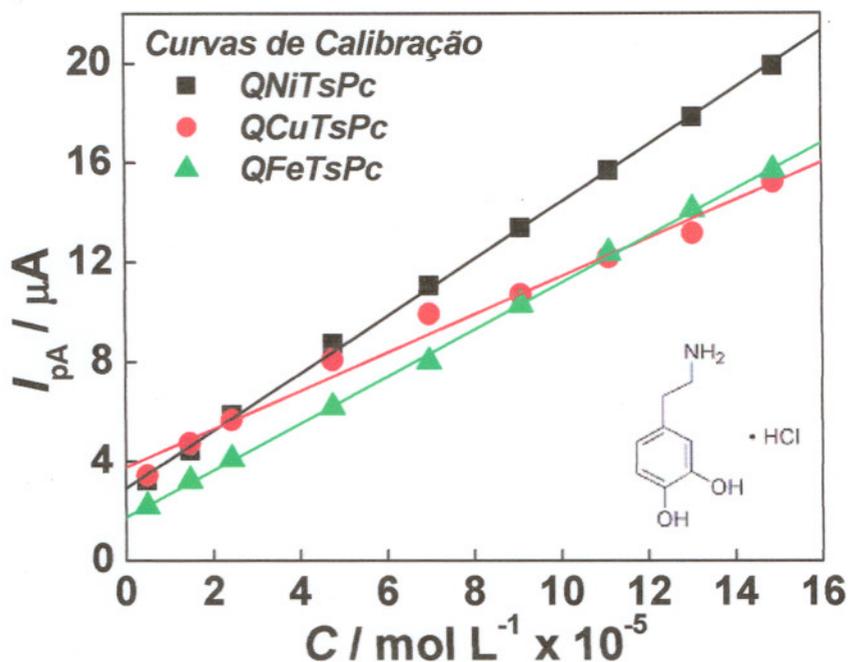


Figura 6.3 – Relação entre I_{pA} e C obtidos na aplicação dos filmes automontados para detecção de DA. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 6.1 – Equações de calibração e coeficiente de correlação (R) dos eletrodos para determinação de DA.

Eletrodos	Equação de Calibração	R
QNiTsPc	$I_{pA} (\mu A) = 2,83 + 1,16 \times 10^5 C$	0,999
QCuTsPc	$I_{pA} (\mu A) = 3,75 + 0,77 \times 10^5 C$	0,992
QFeTsPc	$I_{pA} (\mu A) = 1,74 + 0,94 \times 10^5 C$	0,999

Pelo coeficiente angular das equações da tabela 6.1 pode-se determinar a sensibilidade do eletrodo na detecção de DA, que aumenta com o coeficiente angular da reta [8]. Logo, o eletrodo de QNiTsPc possui maior sensibilidade, enquanto o de QCuTsPc é menos sensível, além de apresentar menor coeficiente de correlação, como mostrado na figura 6.3.

O limite de detecção (LD) de DA para os três sistemas foi da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, calculado com a equação 6.1 [8].

$$LD = 3N \quad \text{eq. 6.1}$$

onde N corresponde ao ruído do sistema. Esta ordem de grandeza é a mesma encontrada por Zucolotto et al [4] e M. Ferreira et al [1] em trabalhos realizados com eletrodos modificados com filme automontado de PANI/falocianinas metálicas e com filmes LB de PANI com complexos de rutênio, respectivamente. Este limite de detecção é suficiente para detectar DA em produtos farmacêuticos [1,4]. O LD foi determinado seguindo-se um procedimento em que a concentração do analito gera um sinal três vezes maior que o ruído do sistema [8], ou seja, o valor do coeficiente linear da equação de calibração (tabela 6.1) corresponde ao valor da corrente quando a concentração de DA é zero, logo, este valor será o N da eq. 6.1. Utilizando esta equação, encontra-se um valor de corrente limite de detecção (I_{LD}). Substituindo I_{LD} na equação de calibração, determina-se a concentração (C), que será a concentração limite de detecção. A tabela 6.2 apresenta os valores de LD para os eletrodos utilizados. O filme de QCuTsPc apresentou o maior limite de detecção, como esperado porque LD é inversamente proporcional à sensibilidade [8].

Tabela 6.2 – Concentrações limites para detecção de DA.

Eletrodos	LD
QNiTsPc	$4,88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
QCuTsPc	$9,74 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
QFeTsPc	$3,70 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

A figura 6.4 mostra voltamogramas cíclicos para os filmes automontados de (a) QCuTsPc, (b) QFeTsPc e (c) QNiTsPc na presença de

$1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DA em HCl $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes velocidades de varredura.

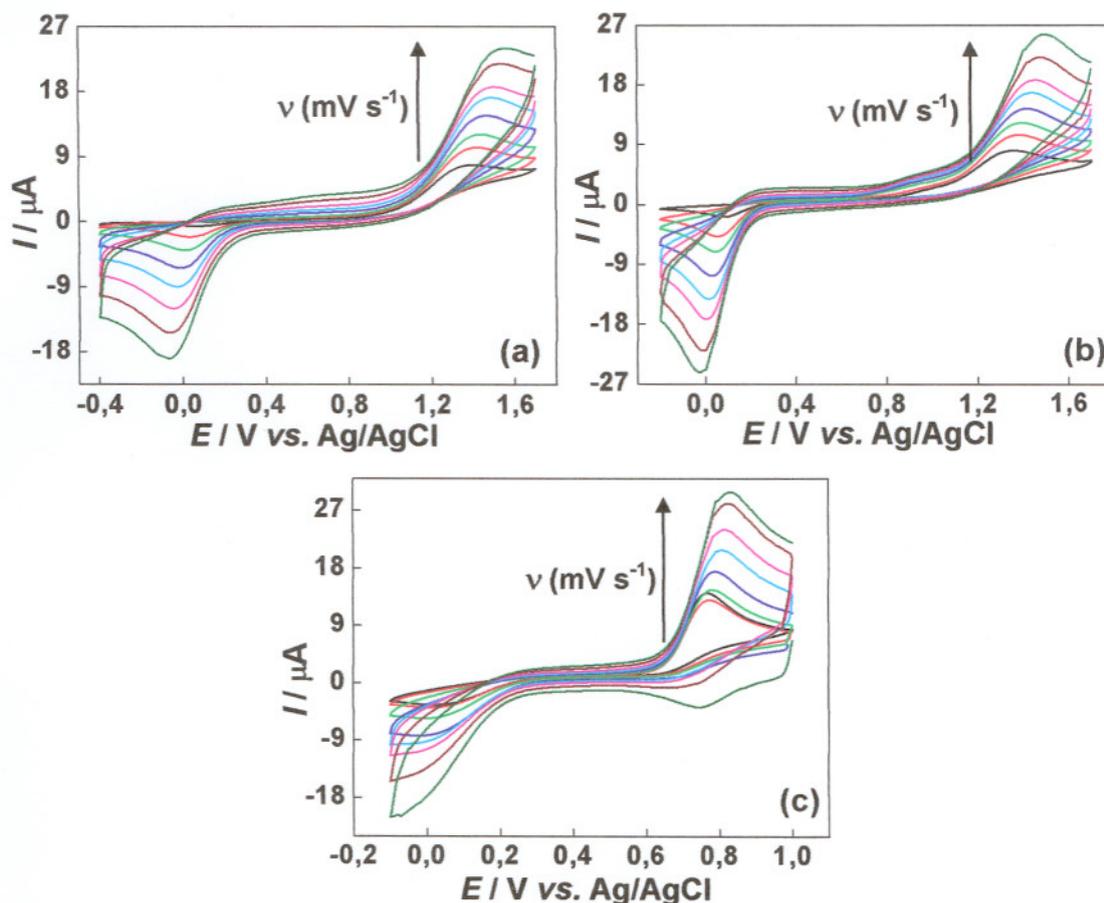


Figura 6.4 – Voltamogramas cíclicos para diferentes velocidades de varredura na presença de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DA para eletrodos de (a) QCuTsPc, (b) QFeTsPc e (c) QNiTsPc.

Para os três sistemas, a corrente de pico anódica (I_{pA}) aumenta linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), como mostra a figura 6.5, indicando que o processo de oxidação da dopamina é controlado por difusão [9].

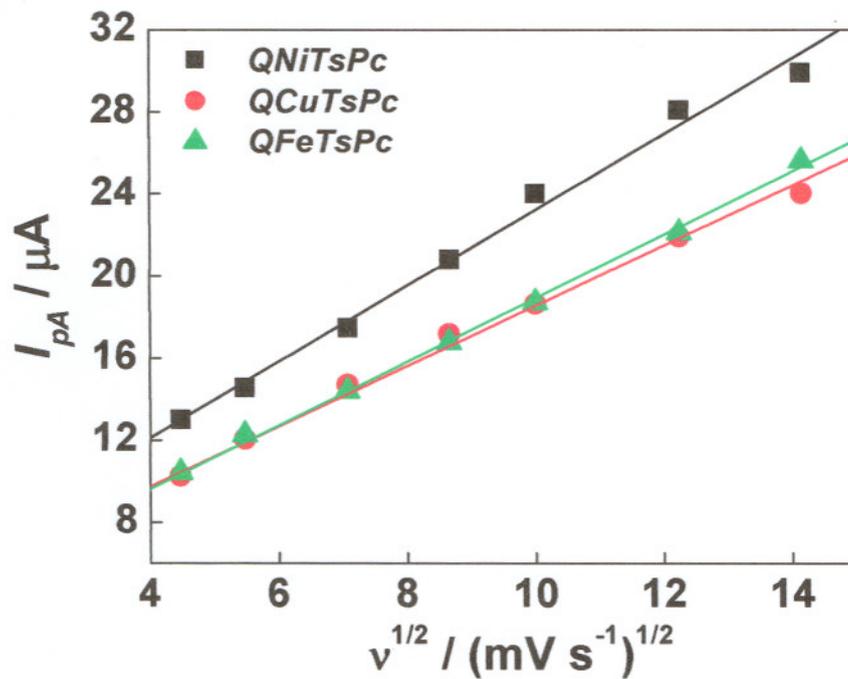


Figura 6.5 – Relação linear entre I_{pA} e $v^{1/2}$ na presença de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DA para os três filmes automontados.

Após as medidas, os eletrodos foram lavados com água Milli-Q e novamente utilizados. Não houve mudanças significativas na resposta eletroquímica dos eletrodos, mostrando a estabilidade e a reversibilidade dos eletrodos com filme automontado. A figura 6.6 mostra a resposta eletroquímica dos eletrodos de (a) QCuTsPc, (b) QNiTsPc e (c) QFeTsPc, após sucessivas detecções de DA.

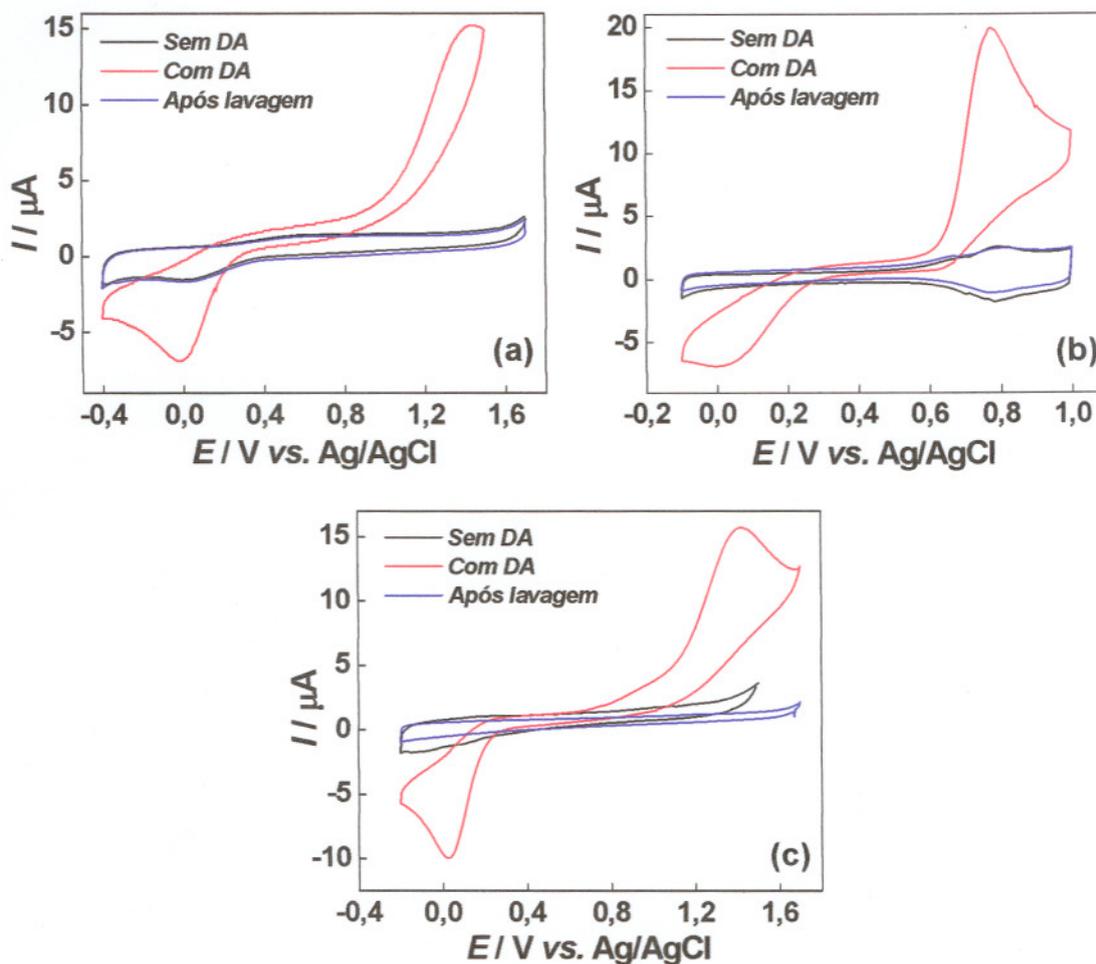


Figura 6.6 – Resposta eletroquímica dos eletrodos de (a) QCuTsPc, (b) QNiTsPc e (c) QFeTsPc, após lavagem. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

6.2.2 – Determinação Voltamétrica de Ácido Ascórbico

As determinações voltamétricas para o ácido ascórbico (AA) foram feitas sob as mesmas condições que para a DA. A figura 6.7 mostra voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para diferentes concentrações de AA para os sistemas: (a) ITO puro, (b) QNiTsPc, (c) QCuTsPc e (d) QFeTsPc. Para o ITO puro (figura 6.7a) em presença de $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de AA, o potencial de oxidação foi 0,70 V. Este potencial foi deslocado para potenciais maiores em todos os eletrodos utilizados, cujos valores são mostrados na tabela 6.3.

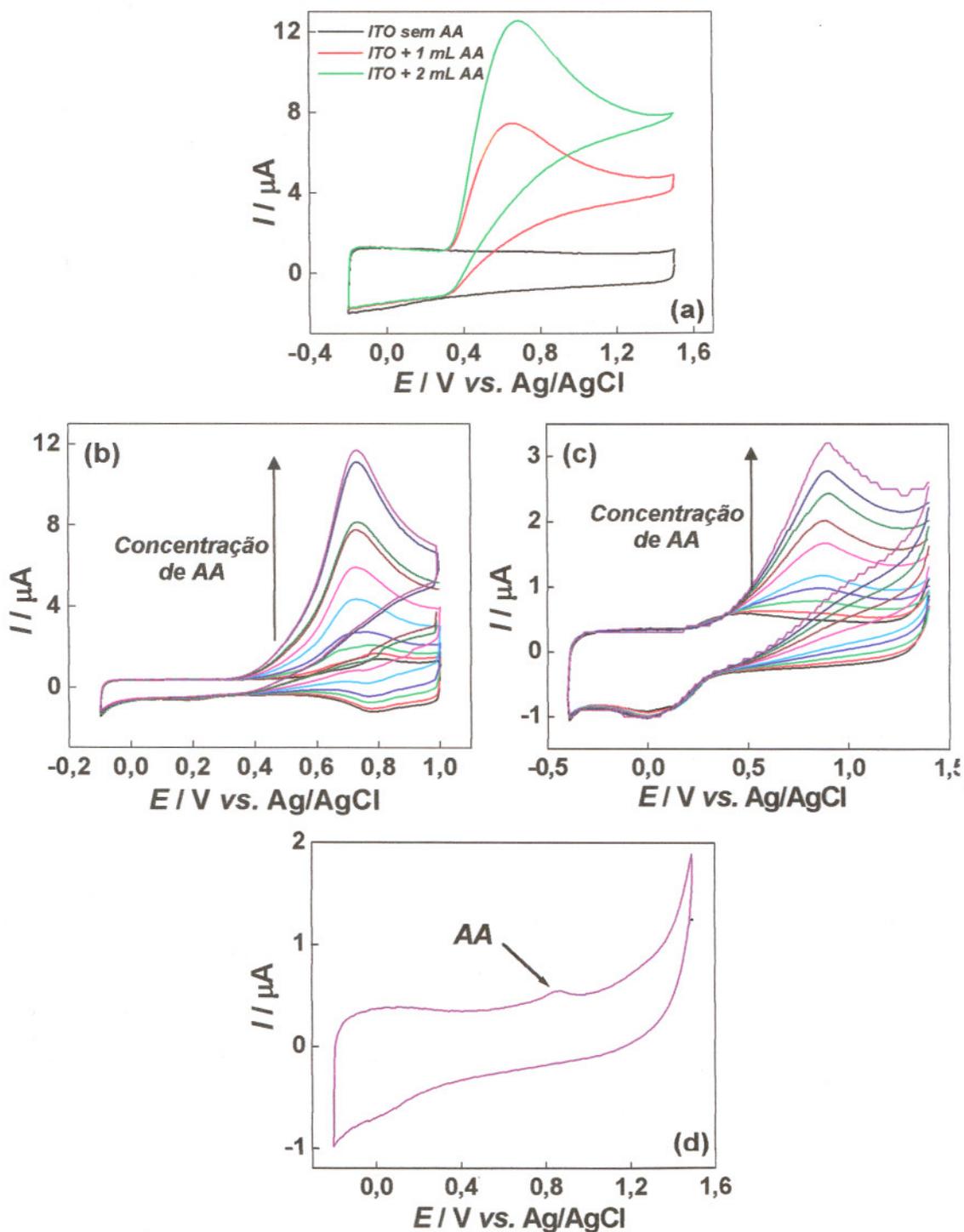


Figura 6.7 – Voltamogramas cíclicos para eletrodos contendo (a) ITO puro e filmes automontados de (b) QNiTsPc, (c) QCuTsPc e (d) QFeTsPc para diferentes concentrações de AA. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 6.3 – Potenciais de oxidação de AA para diferentes eletrodos.

Eletrodos	Potencial de oxidação (V)
<i>ITO puro</i>	<i>0,70</i>
<i>QNiTsPc</i>	<i>0,73</i>
<i>QCuTsPc</i>	<i>0,90</i>
<i>QFeTsPc</i>	<i>0,86</i>

Nos filmes automontados de QNiTsPc (6.7b) e QCuTsPc (6.7c), a corrente de pico anódica (I_{pA}) aumentou com concentração de AA, apresentando relação linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), indicando que o processo de oxidação do AA é controlado por difusão [9]. Entretanto, para o filme de QFeTsPc, o aumento da I_{pA} variou discretamente com concentração de AA, como mostrado na figura 6.7d, onde para a concentração máxima de AA adicionado a I_{pA} é muito baixa.

O gráfico da figura 6.8 mostra as curvas de calibração para determinação de AA dos filmes de QNiTsPc e QCuTsPc. Este procedimento não foi feito para o filme de QFeTsPc porque não houve aumento da I_{pA} com a concentração de AA. A equação de calibração, o coeficiente de correlação (R) e o limite de detecção (LD) obtidos, são mostrados na tabela 6.4. Nota-se que o coeficiente angular da reta para o filme de QNiTsPc é muito maior, mostrando que este filme tem maior capacidade de detectar AA do que o filme de QCuTsPc. Essa maior sensibilidade é observada ao comparar o valor do coeficiente angular das duas equações de calibração da tabela 6.4.

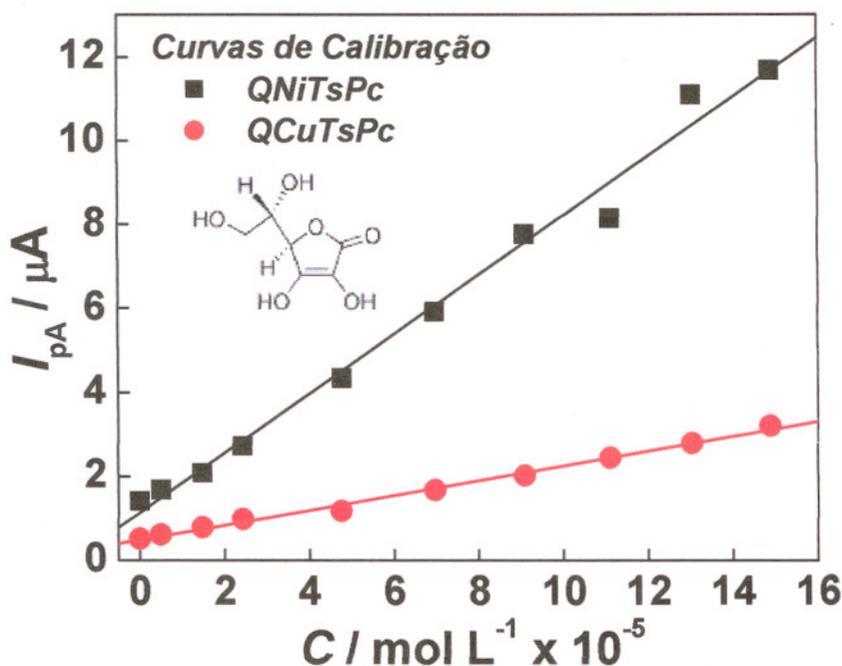


Figura 6.8 – Relação entre I_{pA} e C obtidos na aplicação dos filmes automontados para detecção de AA. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

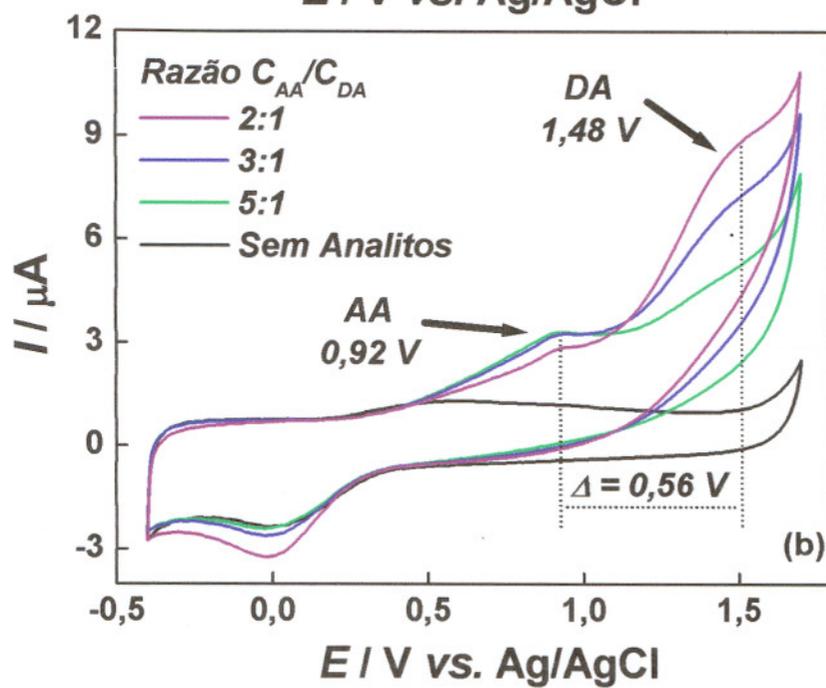
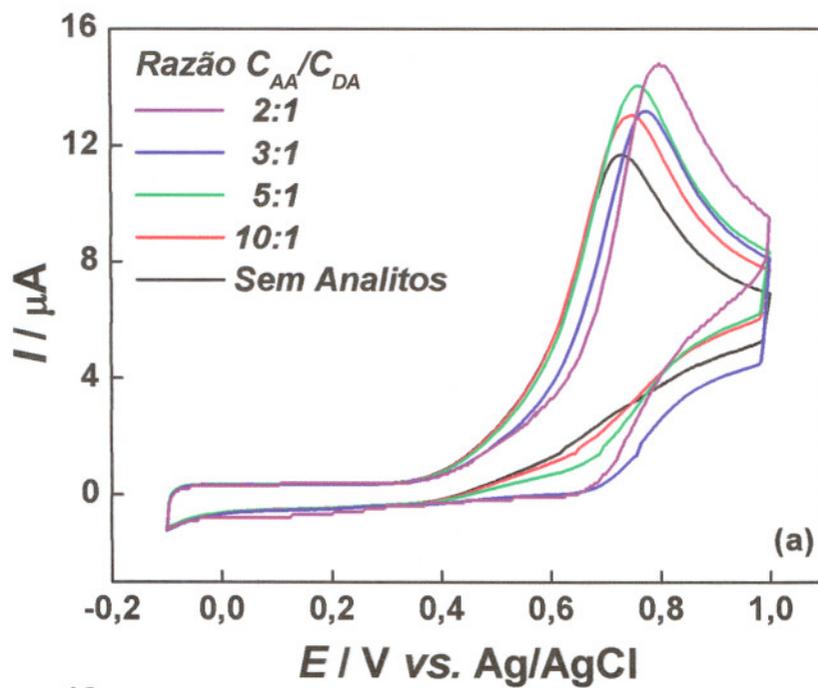
Tabela 6.4 – Equações de calibração, coeficientes de correlação (R) e limites de detecção (LD) dos eletrodos para determinação de AA.

Eletrodos	Equação de calibração	R	LD
QNiTsPc	$I_{pA} (\mu A) = 1,14 + 0,71 \times 10^5 C$	0,994	$3,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
QCuTsPc	$I_{pA} (\mu A) = 0,49 + 0,18 \times 10^5 C$	0,997	$5,44 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

6.2.3 – Determinação Voltamétrica de Dopamina e Ácido Ascórbico simultaneamente

A seletividade destes eletrodos foi testada em soluções contendo AA e DA em diferentes proporções. O objetivo era verificar se os eletrodos eram capazes de distinguir os picos de oxidação dos dois analitos. Na figura 6.9 são mostrados voltamogramas cíclicos para determinação dos analitos misturados, utilizando-se os eletrodos com filmes automontados de (a)

QNiTsPc com $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, (b) QCuTsPc com $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e (c) QFeTsPc com $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



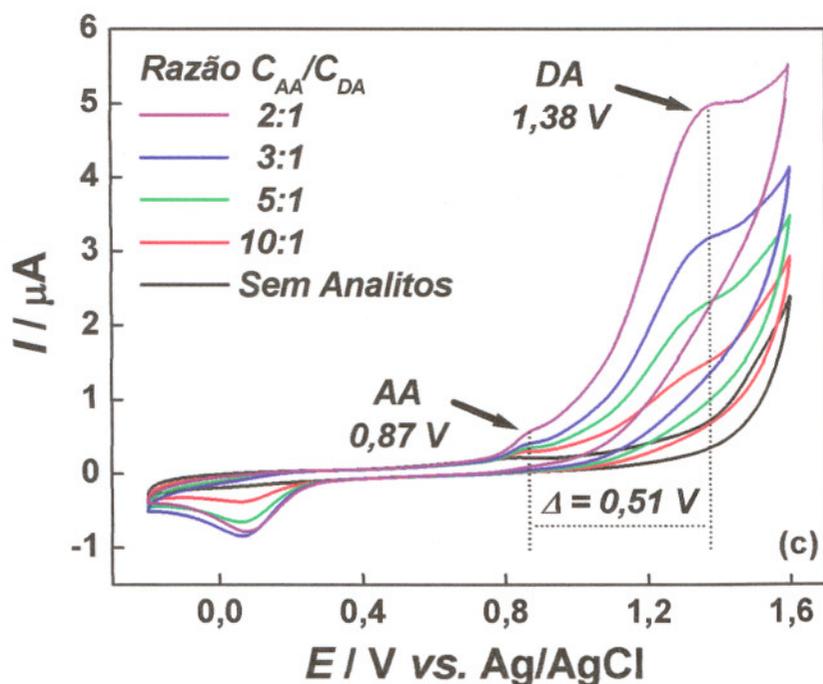


Figura 6.9 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) QNiTsPc - $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, (b) QCuTsPc - $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e (c) QFeTsPc - $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ para determinação de AA e DA misturados.

A distinção entre os picos de oxidação do AA e da DA não ocorreu ao utilizar o eletrodo com filme automontado de QNiTsPc (figura 6.9a), devido principalmente ao grande efeito eletrocatalítico na oxidação da DA provocado por este eletrodo. Diferentemente da figura 6.9a, as figuras 6.9b e 6.9c para os filmes de QCuTsPc e QFeTsPc, respectivamente, apresentaram comportamento seletivo, distinguindo os picos de oxidação para DA e AA. A seletividade apresentada pelo filme de QCuTsPc iniciou-se para concentrações de DA três vezes menor que AA e para o filme de QFeTsPc, a concentração de DA foi dez vezes menor que a de AA. A separação entre os picos de oxidação do AA e DA foi similar. A maior separação ocorreu para o filme de QCuTsPc foi 0,56 V, em comparação com 0,51 V para o filme de QFeTsPc. Essas separações são bem maiores do que as encontradas por

Zucolotto et al [4] e Ferreira et al [1], que foram de 0,15 V e 0,075 V, respectivamente. Após as detecções simultâneas, os eletrodos foram lavados com água Milli-Q e novamente utilizados. Estes não apresentaram mudanças significativas em sua resposta eletroquímica, mostrando serem estáveis e reversíveis.

Portanto, baseados nos resultados, conclui-se que o filme de QNiTsPc não é um detector seletivo de AA e DA, porém, é responsável por um grande efeito eletrocatalítico na oxidação da DA. Os filmes de QCuTsPc e QFeTsPc não produzem efeito eletrocatalítico na oxidação de DA, mas são eletrodos seletivos de DA e AA, com os picos dos analitos sendo distinguidos nos voltamogramas a partir de uma concentração de DA três e dez vezes menor para QCuTsPc e QFeTsPc, respectivamente.

6.3 – Referências

- [1] FERREIRA, M., DINELLI, L. R., WOHNATH, K., BATISTA, A. A.A, OLIVEIRA Jr., O. N., *Thin Solid Films*, v.446, p.301, 2004.
- [2] dos REIS, A. P., TARLEY, C. R. T., MANIASSO, N., KUBOTA, L.T., *Talanta*, v.67, p.829, 2005.
- [3] LIN, X.Q., ZHANG, L., *Analytical Letters*, v.34, p.1585, 2001.
- [4] ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., CORDEIRO, M.R., CONSTANTINO, C.J.L., MOREIRA, W.C., OLIVEIRA Jr., O. N., *Sensors and Actuators B*, v.113, p.809, 2006.
- [5] ZHAO, H., ZHANG, Y., YUAN, Z., *Analytica Chimica Acta*, v.441, p.117, 2001.
- [6] ONI, J., NYOKONG, T., *Analytica Chimica Acta*, v.434, p.9, 2001.
- [7] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., *Phthalocyanines – Properties and Applications*, v.2, John Wiley & Sons, Inc, 1989.

- [8] LANÇAS, F. M., *Validação de Métodos Cromatográficos de Análise*, Rima Editora, 2004.
- [9] BRETT, A. M. O, BRETT, C. M. A, *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Almedina: Coimbra, v.1, 1996.

Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões

7.1 – Conclusões

Filmes nanoestruturados multicamadas com espessuras entre 1,1 e 1,3 nm por bicamada de quitosana (Q) e metalofteralocianinas de ferro (FeTsPc), cobre (CuTsPc) e níquel (NiTsPc) foram obtidos pela técnica de automontagem. Os estudos de cinética de deposição mostraram que o processo de adsorção da NiTsPc ao substrato tende à saturação após aproximadamente 300s.

Devido à arquitetura nanoestruturada dos filmes automontados notou-se, para os três sistemas, a existência de interações iônicas entre os grupos sulfônicos (SO_3^-) das metalofteralocianinas com grupos protonados amina da quitosana (NH_3^+), e não houve nenhuma orientação preferencial das metalofteralocianinas com relação ao substrato nos filmes automontados.

Eletrodos de ITO modificados com filme automontado de QNiTsPc apresentaram alta estabilidade e eletroatividade onde a reação eletroquímica é controlada por transferência de carga na superfície do eletrodo via *electron hopping*. Eletrodos com filmes automontados de QCuTsPc e QFeTsPc, por outro lado, apresentaram comportamentos instáveis e irreversíveis, implicando em filmes com pouca eletroatividade. As energias para os níveis HOMO e LUMO foram determinadas para o eletrodo de QNiTsPc através

dos parâmetros de energia de gap (E_g), eletroafinidade (EA) e potencial de ionização (IP).

Eletrodos modificados de quitosana/metalofalocianinas possuem eletroatividade e foram aplicados na detecção de dopamina (DA) e ácido ascórbico (AA). O eletrodo modificado de QNiTsPc apresentou atividade eletrocatalítica na oxidação da DA e é o mais sensível dentre os três tipos de eletrodos. Porém, não é seletivo na detecção de AA e DA. No entanto, os eletrodos modificados de QCuTsPc e QFeTsPc são seletivos na detecção de AA e DA, sendo, o último, o mais seletivo para DA, mas ambos não apresentaram função eletrocatalítica.

7.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Como continuação dos trabalhos apresentados nesta dissertação, destacam-se os seguintes tópicos:

- Estudo comparativo entre os eletrodos modificados deste trabalho com eletrodos modificados de pasta de carbono com as mesmas metalofalocianinas, a fim de verificar se a arquitetura nanoestruturada dos eletrodos com filme automontado influencia no comportamento eletroquímico, na seletividade e no limite de detecção;
- Utilizar esses eletrodos modificados na determinação voltamétrica de outros analitos, como pesticidas;
- Estudo morfológico da superfície destes filmes automontados por microscopia de força atômica (AFM).